

**ANÁLISIS Y CORRELACIÓN DEL CONTENIDO DE BIOCOMBUSTIBLES,  
PUNTO DE CHISPA Y T95 PARA EL DIESEL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA  
INFRARROJA Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

**OSCAR DARIO ECHEVERRIA INFANTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**ANÁLISIS Y CORRELACIÓN DEL CONTENIDO DE BIOCOMBUSTIBLES,  
PUNTO DE CHISPA Y T95 PARA EL DIESEL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA  
INFRARROJA Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

**OSCAR DARIO ECHEVERRIA INFANTE**

**Trabajo de grado para optar al titulo de Magister en Ingeniería Química**

**Director**

**FREDY AVELLANEDA VARGAS**

**Ingeniero Químico, PhD.**

**Codirector**

**GIOVANNI MORALES MEDINA**

**Ingeniero Químico, PhD.**

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

**2017**

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a Dios y a la vida que me ha dado tanto.....

Una dedicación especial a Sandra Milena por su apoyo durante este proceso, sin ella nunca hubiera empezado ni terminado esta gran experiencia.

A Marisol por su paciencia y compañía.

A Aldemar, al Francés y Luz Myriam por compartir su conocimiento.

A mi codirector por sus EXCELENTES tutorías y consejos.

A Karen por todoooooooooooooooooooooooooooooo.

A ECOPETROL S.A por brindarme esta oportunidad.

Oscar Dario

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	15
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
1.1 GENERALIDADES .....	17
1.2 DIÉSEL Y SU NATURALEZA QUÍMICA .....	18
1.3 ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL DIÉSEL.....	19
1.4 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE MEZCLA DE DIESEL.....	21
1.5 REGLAS DE MEZCLA.....	23
1.5.1 Mezclado lineal .....	23
1.5.2 Mezclado no lineal.....	24
1.6 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO CERCANO .....	26
1.6.1 Teoría de absorción .....	26
1.6.2 Análisis espectral.....	27
1.7 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA NIR EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO .....	28
1.8 QUIMIOMETRÍA .....	30
1.8.1 Construcción de modelos de calibración multivariable .....	31
1.8.2 Análisis en componentes principales (PCA) .....	32
1.8.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) .....	33
1.8.4 Pruebas de detección de datos atípicos.....	35
1.8.5 Evaluación de los modelos .....	36
1.8.6 Software .....	37
2. METODOLOGÍA.....	38
2.1 MUESTRAS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS NIR .....	39
2.2 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES.....	39
2.3 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA) .....	40

2.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN CON REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS).....	40
2.4.1 Calibración.....	40
2.4.2 Validación .....	40
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	41
3.1 MUESTRAS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS NIR .....	41
3.1.1 Análisis espectral.....	42
3.2 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES .....	44
3.3 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA) .....	46
3.3.1 Análisis de componentes principales para la región 1 (PCA-1).....	46
3.3.2 Análisis por componentes principales para la región 2 (PCA-2) .....	50
3.4 MODELO DE PREDICCIÓN (R-PLS) DEL CONTENIDO DE BIOCOMBUSTIBLE .....	52
3.5 MODELO DE PREDICCIÓN DE LA T-95.....	57
3.6 MODELO DE PREDICCIÓN PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN DE LLAMA.....	61
4. CONCLUSIONES .....	65
5. RECOMENDACIONES .....	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
BIBLIOGRAFÍA .....	74
ANEXOS .....	78

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Especificaciones de calidad con visto bueno del diésel producto en la Gerencia Refinería Barrancabermeja .....	19
Tabla 2. Objetivos de control de T95, punto de chispa y contenido de biocombustibles. ....	20
Tabla 3. Regiones de absorción en espectroscopia de infrarrojo .....	26
Tabla 4. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales en hidrocarburos .....	27
Tabla 5. Clasificación de muestras según su tipo de tratamiento .....	41
Tabla 6. Parámetros estadísticos del conjunto de muestras .....	42
Tabla 7. Pre-tratamiento aplicado en cada modelo de predicción .....	46
Tabla 8. Varianza de los componentes principales PCA-1 .....	47
Tabla 9. Varianza de los componentes principales PCA-2 .....	51
Tabla 10. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) del contenido de biocombustible en muestras de biodiesel. ....	57
Tabla 11. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) de la T-95 en muestras de diésel. ....	60
Tabla 12. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) del punto de inflamación en muestras de diésel. ....	64

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Rangos de ebullición de los combustibles en el proceso de refinación. .	17
Figura 2. Proyecciones importaciones y producciones para diésel, según plan volumétrico departamento de programación de la producción de la GRB. ....	18
Figura 3. Diagrama general de la matriz de mezcla de Diésel en la Gerencia Refinería Barrancabermeja .....	23
Figura 4. Representación geométrica de un PCA.....	33
Figura 5. Descripción gráfica del modelo R-PLS .....	34
Figura 6. Ilustración de residual vs leverage. ....	36
Figura 7. Esquema de la metodología .....	38
Figura 8. Rango espectral MIR para determinar el contenido de biodiésel.....	43
Figura 9. Rango espectral NIR para determinar el punto de inflamación y la T-95	44
Figura 10. Región espectral MIR sin tratamiento para determinar el contenido de biocombustible .....	45
Figura 11. Región espectral MIR con tratamiento para determinar el contenido de biocombustible .....	45
Figura 12. Gráfico de puntuaciones o <i>scores</i> en PCA-1.....	47
Figura 13. Gráfico de <i>scores</i> en PCA-1 con las clasificaciones según el método <i>k-mean</i> con la distancia euclidiana .....	48
Figura 14. <i>Loadings</i> de línea en PCA-1.....	49
Figura 15. <i>Scores</i> de línea en PCA-1 .....	50
Figura 16. Gráfico de <i>scores</i> para PCA-2 .....	51
Figura 17. Gráfico de <i>scores</i> en PCA-2 con las clasificaciones según el método <i>k-mean</i> con la distancia euclidiana. ....	52
Figura 18. Gráfico de línea de los <i>loadings</i> del primer componente principal en PCA-2.....	53

Figura 19. Varianza explicada en el modelo PLS para el contenido de biocombustible .....	54
Figura 20. Variación de RMSEC y RMSEV para el modelo del contenido de biocombustible .....	54
Figura 21. Gráfico de Influencia (varianza residual X y Y vs influencia) .....	55
Figura 22. Coeficientes del modelo (R-PLS) para la regresión del contenido de biocombustible .....	56
Figura 23. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de biocombustible .....	57
Figura 24. Varianza explicada en Y para el modelo de predicción de la T-95 .....	58
Figura 25. RMSE de calibración y validación para el modelo PLS de la T-95 .....	58
Figura 26. Coeficientes de regresión calculados para la primer VL en la predicción de la T-95 .....	59
Figura 27. Curvas de calibración y validación cruzada para el modelo (PLS) de la T-95 .....	60
Figura 28. Varianza explicada por 7 VL en la regresión PLS del punto de inflamación .....	61
Figura 29. Variación del RMSE para la calibración y validación de la regresión para el punto de chispa .....	62
Figura 30. Coeficientes de regresión para la primera variable latente en la predicción del punto de inflamación .....	62
Figura 31. Curvas de calibración y validación cruzada para el modelo (R-PLS) del punto de inflamación .....	63

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Matriz analítica de muestras diésel .....	78
Anexo B. Predicción del modelo R-PLS del contenido de biocombustible en muestras de biodiesel.....	82
Anexo C. Ilustración gráfica de la distribución de los valores de referencia del parámetro T-95 .....	86
Anexo D. Predicción del modelo R-PLS de la T-95 en muestras de biodiesel .....	87
Anexo E. Predicción del modelo R-PLS del punto de chispa en muestras de biodiesel.....	91

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ASTM:	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
GRB:	Gerencia Refinería de Barrancabermeja
NIR:	Near Infrared (Infrarrojo Cercano)
NIRS:	Near Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarrojo Cercano)
PC:	Principal Component (Componentes principales)
PCA:	Principal Component Analysis (Análisis de Componentes principales)
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R <sup>2</sup> :	Coficiente de determinación
RMSEC:	Root Mean Square Error of Calibration (Raíz Cuadrada Media del Error de Calibración)
RMSEP:	Root Mean Square Error of Prediction (Raíz Cuadrada Media del Error de Predicción)
RMSEV:	Root Mean Square Error of Validation (Raíz Cuadrada Media del Error de Validación)
SEC:	Standard Error of Calibration (Error Estándar de Calibración)
SECV:	Standard Error of Cross Validation (Error Estándar de Validación)
SEP:	Standard Error of Prediction (Error Estándar de Predicción)

## RESUMEN

**TÍTULO:** Análisis y correlación del contenido de biocombustibles, punto de chispa y T95 para el diesel utilizando espectroscopia infrarroja.

**AUTOR:** Oscar Darío Echeverría Infante.\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Diesel, Blending, Espectroscopia, Infrarrojo, Quimiometría, PCA, PLS.

En el presente trabajo se desarrolló un método analítico para la caracterización de la T95, el porcentaje de contenido de biocombustibles y el punto de chispa del diésel producto de la refinería de Barrancabermeja, mediante espectroscopia en la región del infrarrojo cercano y cercano (MIR/NIR) y quimiometría.

La caracterización de las 129 muestras de diésel según métodos estandarizados fue suministrada por el sistema de información del laboratorio de la refinería; la información espectral permitió clasificar el grupo de muestras mediante análisis por componentes principales (PCA) y se desarrollaron tres modelos predictivos por regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Con el uso del software THE UNSCRAMBLER se aplicaron diferentes pretratamientos para el rango espectral de 1160 a 1822  $\text{cm}^{-1}$  y de 3998 a 4731  $\text{cm}^{-1}$ .

Mediante el método K-mean en el PCA para el primer rango espectral fue posible clasificar las muestras en dos grupos, reflejándose el origen de biocombustibles en las mismas; en la segunda región se identificaron cuatro grupos de muestras en relación al incremento de los valores de sus propiedades fisicoquímicas T-95 y punto de chispa.

El método de regresión PLS aplicado a los espectros MIR/NIR mostró un desempeño satisfactorio en cada modelo de predicción, el valor RMSECV para el contenido de biocombustible es de 0.059, para el punto de chispa de 2.61 y para la T-95 de 4.328, valores aceptables en comparación a la reproducibilidad del método de ensayo en el laboratorio de la refinería.

Se evidenció el potencial de la técnica de espectroscopia en el infrarrojo medio y cercano combinada con métodos multivariables para el desarrollo de modelos de predicción, con valores de error relativo aceptables para el contenido de biocombustible, punto de chispa y T-95; considerándose así cada modelo, como un método alternativo al estándar de caracterización con disminución en costos y tiempo de análisis.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías físico químicas. Escuela de Ingeniería Química, Maestría en Ingeniería Química Directress: Freddy Avellaneda. Codirectress: Giovanni Morales Medina.

## ABSTRACT

**TITLE:** ANALYSIS AND CORRELATION OF BIOFUEL CONTENT, SPARK POINT AND T95 FOR DIESEL USING INFRARED SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRIC METHODS <sup>1</sup>

**AUTHOR** OSCAR DARÍO ECHEVERRÍA INFANTE\*\*

**KEYWORDS** DIESEL, INFRARED SPECTROSCOPY OF MIR / NIR, CHEMOMETRY, PCA, PLS

### DESCRIPTION:

In the present work an analytical method developed for the characterization of the T95, the percentage of content of biofuels and the point of spark of the diesel product of Barrancabermeja's refinery, by means of spectroscopy in the region of infrared nearby and nearby (MIR/NIR) and Chemometrics.

The characterization of 129 samples of diesel according to standardized methods was supplied by the information system of the laboratory of the refinery; the spectral information allowed to classify the group of samples by means of analysis for principal components (PCA) and three predictive models developed for regression By partial least squares regression (PLS). With the use of the software THE UNSCRAMBLER different Pretreatments applied for the spectral range from 1160 to 1822  $\text{cm}^{-1}$  and from 3998 to 4731  $\text{cm}^{-1}$ .

By means of the K-mean method in the PCA for the first spectral range it was possible to classify the samples into two groups, reflecting the origin of biofuels in them; in the second region four groups of samples were identified in relation to the increase of the values of their physicochemical properties

The PLS regression method applied to the MIR / NIR spectra showed satisfactory performance in each prediction model, the RMSECV value for the biofuel content is 0.059, for the spark point of 2.61 and for the T-95 of 4,328, acceptable values in comparison to the reproducibility of the test method in the refinery laboratory.

The potential of the technology was demonstrated of spectroscopy in infrared average and nearby combined by method multivariate for the model development of prediction, by acceptable values of relative error for the content of biofuel, point of spark and T-95; being considered to be like that every model, as an alternate method to the standard of characterization with decrease in costs and time of analysis.

---

<sup>1</sup> Work Degree

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Master in Chemical Engineering Directress: Freddy Avellaneda. Codirectress: Giovanni Morales Medina.

## INTRODUCCIÓN

La normativa nacional respecto a la calidad del diésel y el incremento del consumo de este combustible en el país, han llevado a que Ecopetrol ajuste su producción de diésel en las refinerías de Barrancabermeja (GRB) y de Cartagena, así como los flujos de sus importaciones; éstas últimas se han incrementado desde el año 2006 y de acuerdo con las proyecciones, la demanda continuará en aumento en los próximos años. La producción y comercialización de diésel está sujeta al cumplimiento de especificaciones de calidad, la cual se encuentra regulada por la normatividad colombiana según Resolución No. 90963 de 2014. Dentro de los parámetros de calidad para el diésel comercial definidos en la anterior resolución se encuentran el punto de inflamación (chispa), el contenido de biocombustible y la temperatura al 95% de evaporado (T-95). [1]

La mayoría de los flujos de diésel obtenidos en los procesos de refinación se encuentran fuera de las especificaciones técnicas, por lo cual son llevados a un proceso de mezclado; es importante mencionar que las propiedades de los diferentes componentes para la preparación de diésel comercial dependen del origen del crudo respectivo y de la operación de refinación. Asimismo, distintos aditivos o flujos adicionales son agregados para mejorar el diésel comercial; un ejemplo es el biodiésel debido a su carácter renovable y biodegradable.

Los métodos de caracterización empleados en la determinación de las propiedades de calidad presentan tiempos de respuesta elevados, los cuales son de poca utilidad para emplearlos como herramientas en el control de procesos *online*. De otro lado, el análisis a través de espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS) ha sido adaptado como herramienta analítica en la industria para llevar a cabo el análisis y la caracterización de las corrientes en tiempo real. Este análisis

presenta diversas ventajas como su velocidad de respuesta, su instrumentación relativamente sencilla, bajo costo comparado con otros sistemas analíticos y la posibilidad de ser acoplado en línea para el control de procesos. Los espectros NIRS pueden ser analizados y correlacionados por medio de técnicas quimiométricas<sup>2</sup> para la predicción de las propiedades, cuantificación de componentes específicos e identificación y clasificación de productos [2]. Con los resultados de estas correlaciones es posible soportar la toma de decisiones para optimizar los procesos de mezclado de diésel comercial durante la preparación.

El objetivo principal de esta investigación es exponer los resultados del análisis y la correlación del contenido de biocombustible, punto de chispa y T-95 para el diésel comercial preparado en la refinería de Barrancabermeja, utilizando espectroscopia infrarroja cercana (NIR) y métodos de quimiometría. Los resultados derivados de este trabajo de aplicación podrán ser implementados para analizadores en línea en el área de mezcla de productos finales de la GRB.

---

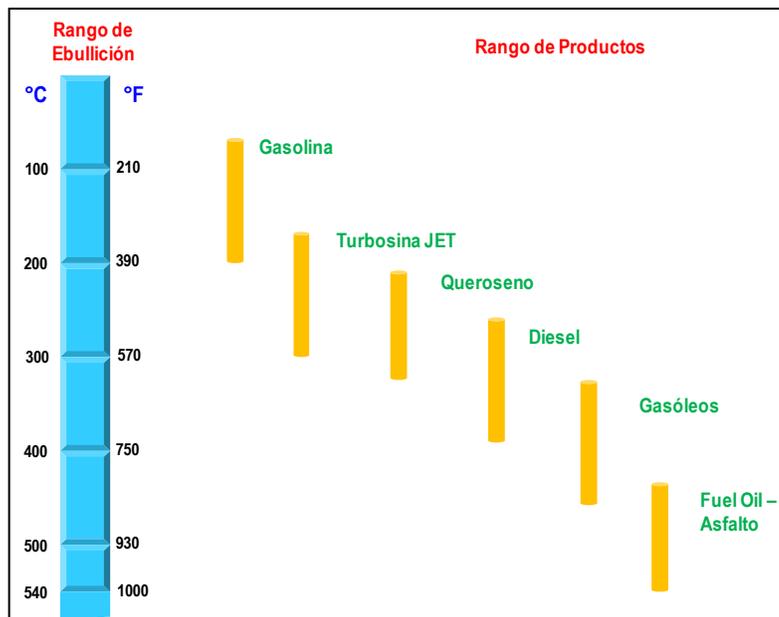
<sup>2</sup> La quimiometría utiliza las matemáticas y la estadística para extraer la máxima información de los datos generados por las medidas analíticas instrumentales. Esta información usualmente se presenta en forma de patrones, tendencias y correlaciones.

# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1 GENERALIDADES

Una refinería es un complejo industrial en donde el petróleo crudo se somete, en primer lugar, a un proceso de destilación o separación física y luego a procesos fisicoquímicos que permiten extraerle buena parte de la gran variedad de los componentes que contiene. La refinación se cumple en varias etapas, es por esto que una refinería tiene numerosas torres, unidades, equipos y tuberías. [3] En la Figura 1, se muestran los rangos de ebullición de los principales combustibles, producto de la refinación de petróleo.

**Figura 1. Rangos de ebullición de los combustibles en el proceso de refinación.**



Fuente: Empresa Colombiana de Petróleos, 2009 [4]

La refinería de Barrancabermeja tiene una capacidad de carga máxima de 252000 barriles de crudo por día (BPD) para procesarlos y obtener los combustibles y demás derivados. De esta carga refinada se produce entre 24% y 28% en volumen de diésel, equivalente al 55% del requerimiento nacional; la demanda colombiana de diésel se satisface gracias a importaciones, como se muestra en la Figura 2.

**Figura 2. Proyecciones importaciones y producciones para diésel, según plan volumétrico departamento de programación de la producción de la GRB.**



## 1.2 DIÉSEL Y SU NATURALEZA QUÍMICA

El diésel está constituido por una mezcla de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos con puntos de ebullición, que oscilan entre los 149 y 371°C (Gráfico 1); estructuralmente, el diésel suele incluir cadenas entre 8 y 22 carbonos. Buena parte de este combustible proviene de las fracciones medias de la destilación atmosférica, aunque también se recupera en las fracciones ligeras de la destilación al vacío. También, puede ser obtenido por craqueo catalítico y viscorreducción de fracciones pesadas [4]. Usualmente, el diésel generado en refinerías es sometido a hidrot ratamiento con el objetivo de eliminar ciertas

impurezas; en especial, se pretende eliminar los compuestos de azufre, que son corrosivos y provocan deposición en el motor, contribuyendo a su desgaste; asimismo, los compuestos azufrados generan emisiones perjudiciales para el ambiente. [5]

De otro lado, el diésel también puede ser obtenido de fuentes no fósiles. En los últimos años, el biodiésel (diésel generado a partir del proceso de transesterificación del aceite contenido en la palma) ha ganado especial atención debido a su carácter renovable, su biodegradabilidad y su contenido nulo de compuestos sulfurados y aromáticos, entre otros beneficios [5]. Sin embargo, la producción de biodiésel no es económicamente rentable debido a que el precio de este combustible supera el precio del diésel comercial. Para aprovechar las ventajas del biodiésel y promover el uso de la energía renovable, varios gobiernos han dispuesto que este se utilice en mezcla con el diésel fósil. Según las disposiciones del gobierno colombiano, el diésel fósil debe ser mezclado con biodiésel en proporciones estimadas hasta del 5% en volumen [1] ; para el despacho del mismo desde la GRB, la proporción de mezcla debe estar en el rango entre 1.8% y 2.2% en volumen. [6]

### 1.3 ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL DIÉSEL

**Tabla 1. Especificaciones de calidad con visto bueno del diésel producto en la Gerencia Refinería Barrancabermeja**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>ESPECIFICACIÓN</b>	<b>MÉTODO</b>
Azufre, máximo	% máximo	0,005	ASTM D 4294
Número de cetano, mínimo	-----	45	ASTM D 613
Índice de cetano, mínimo	-----	45	ASTM D 976 o ASTM D 4737
Contenido de biocombustible	% volumen	2% ± 0,2	EN 14078

<b>PARÁMETRO</b>		<b>UNIDAD</b>	<b>ESPECIFICACIÓN</b>	<b>MÉTODO</b>
Viscosidad a 40°C	Mínimo	----	1,9	ASTM D445
	Máximo		4,1	
Agua y sedimento, máximo		% volumen	0,05	ASTM D 1796 o ASTM D 2709
Temperatura de 95% volumen recobrado	Mínimo	° C	282	ASTM D 86
	Máximo		370	
Punto de inflamación, mínimo		° C	65	ASTM D 93
Lubricidad		Micrómetros	450	ASTM D 6079

En la Tabla 1 se presentan las especificaciones de calidad y métodos de ensayo para el diésel en la GRB. El sistema información del laboratorio de la refinería (SILAB) suministra la información de resultados de laboratorio y el visto bueno del producto. Las especificaciones más importantes para el visto bueno del diésel comercial están dadas por el contenido de azufre (ppm), viscosidad a 40°C (mm<sup>2</sup>/s), **T95 (°C)**, **punto de inflamación (°C)**, **contenido de biocombustibles (% v/v)**, índice de cetano (ASTM D4737), agua y sedimento (ml/100 ml) y lubricidad (µm). [6]

**Tabla 2. Objetivos de control de T95, punto de chispa y contenido de biocombustibles.**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>CONCEPTO</b>	<b>OBJETIVO DE CONTROL</b>	
		<b>POR ENCIMA DEL PUNTO DE CONTROL</b>	<b>POR DEBAJO DEL PUNTO DE CONTROL</b>
<b>T95 (≤ 370°C)</b>	Temperatura a la cual se ha recobrado el 95% del volumen de una muestra de diésel en un proceso de destilación.	No cumple con los requerimientos legales ambientales, que está asociado al control de emisiones.	Sobredosificación de productos de mayor valor causando pérdida económica para la compañía.

<b>PARÁMETRO</b>	<b>CONCEPTO</b>	<b>OBJETIVO DE CONTROL</b>	
		<b>POR ENCIMA DEL PUNTO DE CONTROL</b>	<b>POR DEBAJO DEL PUNTO DE CONTROL</b>
<b>Punto de chispa o inflamación (<math>\geq 65^{\circ}\text{C}</math>)</b>	Temperatura mínima a la cual una mezcla de hidrocarburo se inflama en presencia de una fuente de ignición (chispa).	Se dejan de incorporar corrientes de menor valor para la preparación del diésel.	Se incumple con las características fisicoquímicas adecuadas para la combustión en el motor.
<b>Contenido de biocombustibles (1.8% – 2.2% volumen)</b>	Indica el contenido en volumen de biodiésel dentro de la mezcla.	Ocasiona problemas logísticos en el transporte por poliductos, generando contaminación en los baches de otros productos	Disminuye el consumo de biocombustible en la mezcla y como efecto secundario incrementa el volumen almacenado del proveedor.

El incumplimiento en los parámetros de calidad del diésel comercial impacta la economía de la refinería. Asimismo, el uso de diésel con especificaciones por fuera de la normatividad redundará en un bajo desempeño del combustible y en un mayor impacto ambiental; en la Tabla 2 se detalla la importancia del control de los parámetros de calidad del diésel comercial.

#### **1.4 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE MEZCLA DE DIESEL**

La GRB cuenta con un sistema de control de mezcla para la generación de diésel comercial, que consta de: tanques de almacenamiento de componentes (donde se toman muestras para caracterizar), tanques de almacenamiento de producto final (donde se toman muestras para seguimiento y visto bueno para el despacho final), bombas para el despacho de componentes a la matriz de mezcla y lazos de

control de flujo para controlar la cantidad requerida de los componentes en la mezcla y analizadores de parámetros de calidad en línea de tipo infrarrojo (NIR).

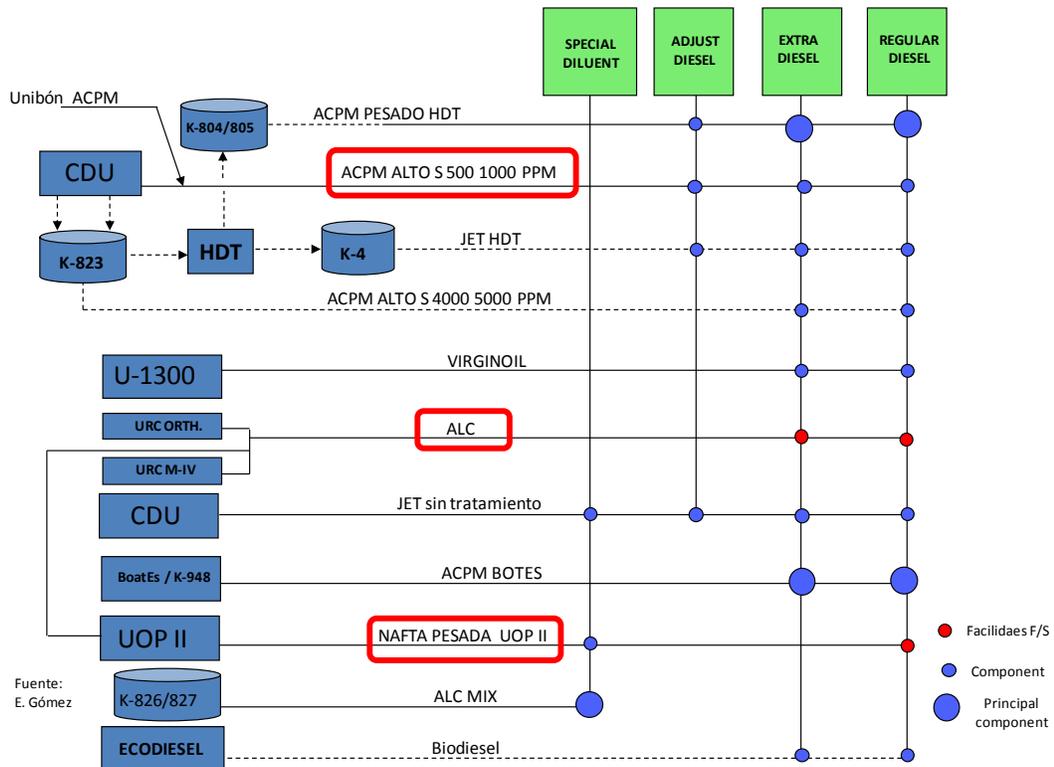
La matriz de mezcla para el diésel de la GRB, está compuesta por 11 corrientes:

- ACPM de bajo azufre.
- ACPM de alto azufre.
- Aceite Liviano de Ciclo (ALC) de unidades de cracking Exxon modelo IV y Orthoflow.
- Jet sin tratamiento.
- Virginoil.
- Nafta pesada de unidades de cracking UOP II.
- Biodiésel.
- ACPM importado.
- ACPM liviano de unidades de hidrotreatmento (HDT).
- ACPM pesado de unidades de hidrotreatmento (HDT).

Estas corrientes conforman los cuatro cabezales que mezclan las diferentes clases de diésel (diésel extra, diésel regular, diésel de ajuste y diluyente especial) de acuerdo a la receta (Gráfico 3), para obtener un producto que cumpla con las especificaciones comerciales. Dentro de los objetivos fundamentales que busca el sistema de mezcla de diésel se encuentran:

- Maximizar la preparación de diésel producto cumpliendo con el compromiso de entregas.
- Entregar el diésel producto con la calidad requerida.
- Preparar diésel producto maximizando el consumo de los componentes más económicos.
- Optimizar los parámetros de calidad
- Reducir el reproceso por no calidad.

**Figura 3. Diagrama general de la matriz de mezcla de Diésel en la Gerencia Refinería Barrancabermeja.**



Fuente: Empresa Colombiana de Petróleos, 2009.

## 1.5 REGLAS DE MEZCLA

Las reglas de mezcla corresponden a procedimientos matemáticos que permiten la predicción de las propiedades del producto mezclado, así como las proporciones de los componentes que dan la calidad deseada en el producto terminado.

**1.5.1 Mezclado lineal** La regla de mezcla lineal se efectúa sobre aquellas propiedades como el contenido de azufre y el contenido de biodiésel, las cuales aportan de forma proporcional a la propiedad del producto final. Para el cálculo del porcentaje de biocombustible, el contenido de biocombustible de cada

componente se multiplica con cada una de sus fracciones volumétricas; la cantidad de biocombustible en la mezcla se obtiene con la sumatoria, según:

$$\% Bio_B = \sum_{i=1}^n v_i \% Bio_i \quad (1)$$

Donde:

$\% Bio_B$ : Contenido estimado de biocombustible (% vol/vol) en la mezcla

$\% Bio_i$ : Contenido de biocombustible (% vol/vol) para cada componente i.

$v_i$ : Fracción volumétrica de cada componente i.

**1.5.2 Mezclado no lineal** Las propiedades que siguen la regla no lineal son aquellas cuyo índice de mezcla varía de forma proporcional con el índice de mezcla de la propiedad de los componentes que conforman la mezcla. Algunas de las propiedades de calidad del diésel que mezclan de forma no lineal son la temperatura al 95% (T-95) y el punto de chispa.

- Cálculo de T-95. El índice de mezcla para cada componente se calcula a partir de los valores de T- 95 (°C) de cada componente ( $IDX_{T95i}$ ). De la siguiente manera:

$$IDX_{T95i} = [e]^{(12,8022+0,0336*T-95i)} \quad (2)$$

Dónde:

T95<sub>i</sub>: El valor de T-95 para cada uno de los componentes i de la mezcla.

A continuación, a partir de los índices de los componentes y de sus fracciones volumétricas se determina el índice para la mezcla ( $IDX_{T95B}$ ).

$$IDX_{T95B} = \sum_{i=1}^n v_i IDX_i \quad (3)$$

El valor de la T-95 de mezcla se obtiene a partir de la ecuación del índice de mezcla y del anterior valor  $IDX_{T95B}$ , según:

$$T95_M = \frac{\ln(IDX_{T95B}) + 12,8022}{0,0336} \quad (4)$$

- Cálculo de punto de chispa. La predicción del punto de chispa para una mezcla de diésel se realiza a través del índice y una constante de escala (*scale*) según los valores máximos y mínimos para el punto de chispa (5). La constante de escala se establece de acuerdo a los valores del punto de chispa de los componentes:

$$\text{Scale} = \left[ \frac{\text{FlashLo} + 460}{0.5^{-0.06}} + \frac{\text{FlashUp} + 460}{0.5^{-0,06}} \right] (0.5) \quad (5)$$

Dónde, *FlashLo* es el punto de chispa (°F) más bajo que podría existir entre todos los componentes de la mezcla. *FlashUp* es el punto de chispa (°F) más alto que podría existir entre todos los componentes de la mezcla. El índice para cada componente ( $IDX_{FPi}$ ) se calcula a partir de los valores de punto de chispa de cada componente (*Flashi*), de la siguiente manera:

$$IDX_{FPi} = \left[ \frac{(\text{Flash}_i + 460)}{\text{Scale}} \right]^{-1/0,06} \quad (6)$$

El valor del índice para la mezcla ( $IDX_{FPB}$ ) se obtiene a partir de los índices de los componentes individuales y de su fracción volumétrica, según:

$$IDX_{FPB} = \sum_{i=1}^n v_i IDX_i \quad (7)$$

El punto de chispa (°F) predicho para la mezcla ( $Flash_B$ ) se establece con  $IDX_{FPB}$  y la ecuación del índice, según:

$$Flash_B = (IDX_B)^{-0,06} (Scale) - 460 \quad (8)$$

## 1.6 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO CERCANO

**1.6.1 Teoría de absorción** El infrarrojo (IR, *Infrared*) es la región del espectro electromagnético comprendida entre los 780 y los 16000 nm ( $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , en número de onda) entre el visible y las microondas en el espectro electromagnético. La radiación infrarroja ocasiona cambios en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas sobre las cuales incide [7]. Usualmente, el rango espectral del infrarrojo se divide en tres regiones identificables debido a su interacción con la materia, en la Tabla 3 se relacionan estas regiones.

**Tabla 3. Regiones de absorción en espectroscopia de infrarrojo**

Región	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transición característica
Cercana (NIR)	12800 a 4000	Sobretonos y combinaciones
Medio (MIR)	4000 a 200	Vibraciones

Región	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Transición característica
		fundamentales
<b>Lejano (FIR)</b>	200 a 10	Rotaciones

La espectroscopia NIR es una clase de espectroscopia vibracional que emplea fotones de energía en el rango de  $2.65 \times 10^{-19}$  a  $7.96 \times 10^{-20}$  Julios (J) correspondientes al rango de frecuencias mostrado en la Tabla 3. Esta energía es mayor que la necesaria para promover las moléculas a su primer estado vibracional excitado y menor que la requerida para llevar a cabo una excitación electrónica. Solo aquellas frecuencias que puedan suplir la diferencia energética entre dos estados vibracionales en una molécula serán completamente absorbidas, mientras otras frecuencias serán parcialmente o no serán absorbidas [8].

**1.6.2 Análisis espectral** En contraste con la espectroscopia MIR, la espectroscopia NIR es menos útil para la identificación y más útil para el análisis cuantitativo de familias de compuestos con grupos funcionales. Para este tipo de análisis la exactitud y la precisión es semejante a la espectroscopia UV/VIS y generalmente mayor que la espectroscopia MIR. La Tabla 4 presenta algunas asignaciones de bandas de absorción a grupos funcionales típicamente presentes en hidrocarburos.

**Tabla 4. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales en hidrocarburos**

Grupo funcional	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>Acetilenos</b>	9800 – 9430 6580 - 6400
<b>Alcoholes</b>	7140 - 7010

<b>Grupo funcional</b>	<b>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>Aldehídos</b>	4640 – 4520
<b>Alifáticos</b>	8000
<b>Aromáticos</b>	4525 4445
<b>Formaldehído</b>	4775 - 4630

Fuente: PATNAIK, P., 2004 [9]

Debido al gran volumen de información que puede ser obtenido por la espectroscopia NIR, se han desarrollado métodos estadísticos que permiten reducir este volumen de datos a un número reducido de variables sin una pérdida apreciable de información. [9] La información analítica contenida en los espectros NIR está en gran parte influenciada por un gran número de factores físicos, químicos y estructurales, por lo que las diferencias espectrales debidas a las variables de interés pueden ser muy ligeras y difíciles de observar a simple vista. [2] Estas dificultades hacen de la interpretación de este tipo de datos una tarea muy compleja, por esta razón la espectroscopia NIR se combina con la quimiometría para un análisis rápido y eficiente.

## **1.7 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA NIR EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO**

La literatura referente a la aplicación de la espectroscopia NIR en la industria petrolera es abundante; se destaca una gran porción de información en donde el espectro NIR es relacionado con las propiedades de los diferentes cortes derivados del petróleo por medio de métodos quimiométricos. A continuación se relacionan tres tesis afines con el tema, los cuales presentan especial importancia para el presente trabajo de aplicación.

En la investigación realizada por Baldrich & Novoa [11] en el Instituto Colombiano del Petróleo se desarrollaron modelos predictivos en un analizador Petrospec Cetane 2000 para predecir en forma rápida y sencilla la densidad, el índice antidetonante y el contenido de aromáticos de naftas de destilación directa de crudos. Los autores destacan a la tecnología IR como una herramienta rápida y efectiva para predecir varias propiedades de una nafta a partir de la correlación del espectro en la región del infrarrojo.

Por otra parte, Alexis en el año 2008 en su tesis de maestría en la Universidad Industrial de Santander (UIS) desarrolló un método analítico para la caracterización química de corrientes de proceso de una unidad de reformado catalítico de la GRB mediante espectroscopia en la región del infrarrojo cercano (NIR), las muestras para este estudio fueron tomadas de la respectiva unidad de procesos catalíticos y luego caracterizadas por espectroscopia NIR. La señal espectral fue correlacionada mediante análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), con la información de composición química por grupo y la distribución por átomos de carbono obtenida por cromatografía de gases de alta resolución. [12]

De otro lado, Garcia en el año 2014 a través del desarrollo de modelos cuantitativos para la monitorización en planta (*on-line*) de siete parámetros fisicoquímicos de gasóleos, construyó distintos modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) utilizando únicamente espectros NIR de muestras *post-blending*. La dificultad que conlleva la construcción de estos modelos es la gran variabilidad intrínseca de las muestras de gasóleos, debida principalmente al origen y composición de los crudos de los que preceden y a las distintas corrientes de fabricación que se mezclan durante el proceso. Esta variabilidad se refleja directamente en el espectro NIR de las muestras dificultando la construcción de modelos robustos y con capacidad predictiva a largo plazo. Con el objetivo de recoger toda la variabilidad natural de las muestras se seleccionaron grupos de

calibración específicos para cada parámetro a determinar siguiendo tres criterios: rango de valor de referencia, variabilidad y naturaleza de los espectros y origen de los crudos. Los modelos PLS desarrollados presentaron buena capacidad predictiva en todos los casos y la mantienen en las predicciones de control, confirmando su robustez. [10]

## 1.8 QUIMIOMETRÍA

En 1971, el científico sueco Svante Wold acuñó el término "Kemometri", en inglés equivalente a "Quimiometría". Específicamente la quimiometría trata de todos los procesos que transforman datos complejos y señales analíticas en información útil para el analista. Esta disciplina utiliza métodos estadísticos, matemáticos y de lógica formal para lograr sus fines, situándose en un campo interdisciplinar, pero sin duda alguna, totalmente dependiente de los problemas químicos que se puedan satisfacer. [13]

El desarrollo de la quimiometría, como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable se da por la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariada tradicional. Para el caso específico de la espectroscopia NIR, raramente se puede emplear una única longitud de onda (análisis univariado) para fines cuantitativos. Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de 3000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . En la mayoría de los casos se requiere emplear varias o todas las variables espectrales con el fin de obtener información suficiente para el desarrollo de un procedimiento analítico dado (análisis multivariado). [10] Por todo esto, se considera importante el desarrollo y aplicación de los nuevos métodos de calibración multivariable en la quimiometría, para lograr así, extraer la máxima información química del análisis de muestras a partir de señales o respuestas instrumentales con escasa selectividad. [14]

La quimiometría engloba diferentes procedimientos: calibración y validación de métodos de análisis, diseño de experimentos, la curva de ajuste, procesamiento de señales, análisis y factores de calibración multivariable.

**1.8.1 Construcción de modelos de calibración multivariable** La norma ASTM E-1655 [15] establece un protocolo para la construcción de modelos de calibración multivariable a partir de mediciones espectrales de muestras de interés. En la norma se desglosan las siguientes etapas:

- Selección de las muestras: Las muestras para la calibración deben ser representativas, es decir, reportando la máxima variabilidad física y química del sistema.
- Caracterización de las muestras de calibración: Se realiza por medio de un método de referencia previamente establecido, el cual haya sido evaluado estadísticamente y totalmente confiable.
- Toma de espectros infrarrojo: Adquisición de datos espectrales de las muestras seleccionadas.
- Cálculo del modelo matemático: En esta etapa se realizan pre-tratamientos a la señal espectral y la aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales. Los pre-tratamientos incluyen: suavizado para reducir el ruido en los datos, normalización para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala, centrado para evitar que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo y derivación de diferente orden para extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal. [16] Las derivadas son uno de los pretratamientos más comunes en espectroscopia NIR, debido a su capacidad de solventar los problemas característicos de esta técnica: los desplazamientos de línea base y el solapamiento de bandas. [10]
- En seguida del pre-tratamiento óptimo de la señal, se emplean técnicas de regresión (PLS) sobre los datos espectrales.
- Validación del modelo de calibración: Se valida el modelo de calibración comparando estadísticamente los valores de referencia, con un grupo de

muestras fuera del rango del modelo (validación externa). También, la validación puede efectuarse utilizando las muestras incluidas en la calibración del modelo, lo cual se denomina validación cruzada. [17]

**1.8.2 Análisis en componentes principales (PCA)** El PCA (*Principal Component Analysis*), es una herramienta que permite condensar la variabilidad presente en los datos en unos pocos parámetros representativos, denominados componentes principales (PC; *Principal Component*). Cada pc contiene información de diferente relevancia, en donde los primeros describen la fuente de variación más importante de los datos. Conceptualmente, el PCA efectúa la proyección de los datos sobre nuevos ejes perpendiculares entre sí, guiada por la dirección de disminución de la varianza (Figura 4). La matriz de datos  $\mathbf{X}$  (datos espectrales) se descompone en el producto de dos matrices,  $\mathbf{T}$  (matriz de *scores*) y  $\mathbf{P}$  (matriz de *loadings*), más una matriz  $\mathbf{E}$  de residuales de  $\mathbf{X}$ .

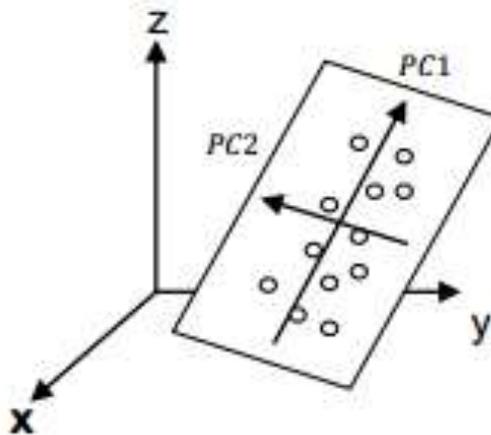
$$X = TP^T + E \quad (9)$$

El procedimiento de obtención de los PC considera el cálculo de los autovalores y autovectores de la matriz de varianza. Con los anteriores cálculos es posible [17]:

- Una representación gráfica de la población utilizando los autovalores y autovectores (gráficas de *loading* y *scores*).
- Examinar e interpretar las relaciones entre las variables observadas.

El número de PC se obtiene a partir de la gráfica de pesos (*loadings*), la gráfica de puntuaciones (*scores*) y la representación de la varianza de la muestra con cada componente principal.

**Figura 4. Representación geométrica de un PCA**



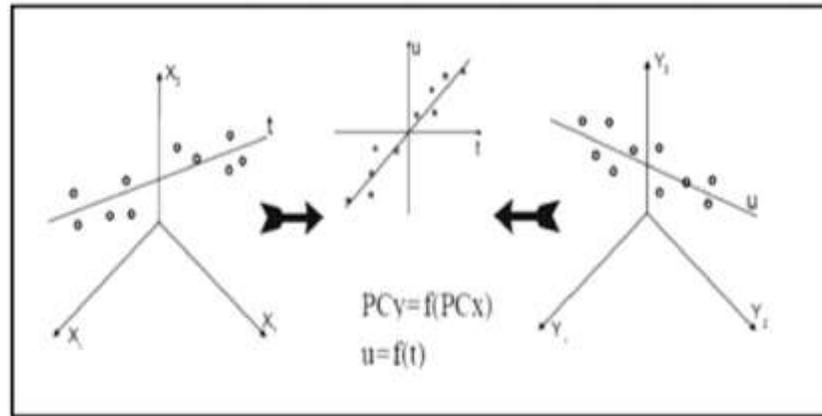
Fuente: GEMPERLINE, P., 2006 [18]

En resumen, el conjunto de datos  $X$  que estaba descrito por variables correlacionadas, en este momento está definido por un nuevo número de variables, llamadas componentes principales, que son variables no correlacionadas entre sí, en un nuevo sistema de ejes ortogonales. Por todo lo anterior, el análisis de componentes principales es en primer lugar un método matemático para la reducción de datos y no supone que los datos tengan ninguna distribución concreta. Se ha visto como el PCA se puede utilizar para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos y cómo puede, por tanto, revelar conglomerados. [19]

**1.8.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)** Otro de los procedimientos de estadística multivariada comúnmente utilizados para la calibración de propiedades utilizando espectros NIR corresponde a la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS; *Partial Least Square*). El PLS se basa en concentrar la información contenida en las variables medidas en un número menor de variables (latentes), de forma similar al PCA, pero a partir de la descomposición de los datos iniciales siguiendo la ruta de máxima covarianza con el vector de propiedades a correlacionar (variables dependientes). La regresión se realiza

sobre las nuevas variables, eliminando así los problemas de colinealidad que puedan tener los datos originales [17].

**Figura 5. Descripción gráfica del modelo R-PLS**



Fuente: Miller, N. J., 2002 [13]

Las nuevas variables (VL) en la matriz X y la matriz Y se pueden representar como un producto de matrices, como se muestra en las ecuaciones (10) y (11).

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (10)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (11)$$

Donde, T y U son las matrices de puntuación (scores), P y Q son las matrices de carga (loadings), y E y F corresponden a los residuos. Las variables originales X y Y se pueden relacionar mediante los scores de cada una de las nuevas variables latentes, según:

$$u_a = b_a t_a \quad (12)$$

Donde,  $b_a$  es el coeficiente de regresión para cada variable latente obtenido por medio de la siguiente normalización:

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (13)$$

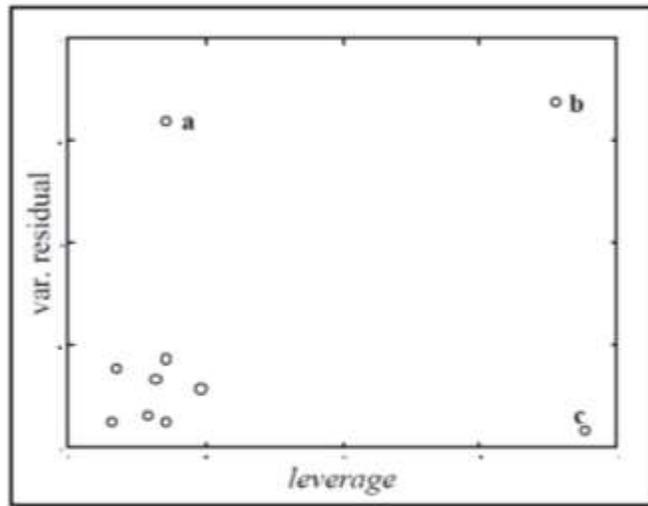
Los coeficientes  $b_a$  hallados para cada componente son agrupados en una matriz diagonal B, que contiene los coeficientes de regresión de los scores U y T de las matrices Y y X, respectivamente. De tal forma que la matriz Y se puede calcular mediante:

$$Y = TBQ^T + F \quad (14)$$

La matriz X de datos iniciales se construye dependiendo de la propiedad que se desea correlacionar; para las regresiones basadas en espectroscopía, cada propiedad dependería fuertemente de una región específica del espectro NIR. [13]

**1.8.4 Pruebas de detección de datos atípicos** Los métodos multivariantes pueden detectar posibles observaciones atípicas que afectan la capacidad predictiva de la regresión. Los datos *outliers* pueden ser detectados utilizando la matriz de influencia (*leverage*) y los residuales generados por los modelos [19]. De forma visual, es posible reconocer una medición atípica por medio del gráfico de residuales vs *leverage* (Figura 6). El punto establecido como “a” en la Gráfica 6 presenta una varianza residual elevada puede ser considerado como *outlier*; también, el punto “b” además de presentar alto valor residual posee un alto *leverage* por lo cual se puede considerar un *outlier* con alta influencia en el modelo de regresión. Las muestras que presentan sólo un *leverage* alto (punto “c”) son consideradas como influyentes y no necesariamente como *outliers*.

**Figura 6. Ilustración de residual vs leverage.**



Fuente: Miller, N. J., 2002

Otro de los valores estadísticos que pueden ser utilizados para la detección de datos *outlier* corresponde al  $T^2$  de Hotelling. Este se obtiene a partir de la suma de los cuadrados de los scores y permite detectar si la variación incluida en las nuevas variables (PC o latentes) es más grande que la que le correspondería si solo influyeran variaciones aleatorias [20] [21]. En forma gráfica, el estadístico  $T^2$  genera una elipse que encierra las muestras que pueden ser consideradas como representativas del conjunto analizado; las posibles muestras *outlier* se encuentran por fuera de la elipse.

**1.8.5 Evaluación de los modelos** Los parámetros estadísticos utilizados para la evaluación del desempeño de los modelos de regresión corresponden a [20] [23]:

- Raíz cuadrada del error cuadrado medio de calibración (RMSEC, *Root Mean Square Error of Calibration*): describe el grado de concordancia entre las propiedades estimadas por el modelo y los valores aceptados como verdaderos para las muestras de calibración. El RMSEC se define como:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-m-1}} \quad (15)$$

- Raíz cuadrada del error cuadrado medio de predicción (RMSEP, *Root Mean Square Error of Prediction*): Referido al desempeño del modelo en un conjunto de validación externo. El número de muestras de validación,  $p$ , debe ser grande, de manera que la estimación del error de predicción refleje con precisión todas las fuentes de variabilidad en el método de calibración. RMSEP se define según:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2}{p}} \quad (16)$$

- Raíz cuadrada del error cuadrado medio de calibración cruzada (RMSECV, *Root Mean Square Error of Cross-Validation*): Determina el desempeño cuando se utilizan los datos del conjunto de calibración para validar el modelo (validación interna). La siguiente ecuación define al RMSECV:

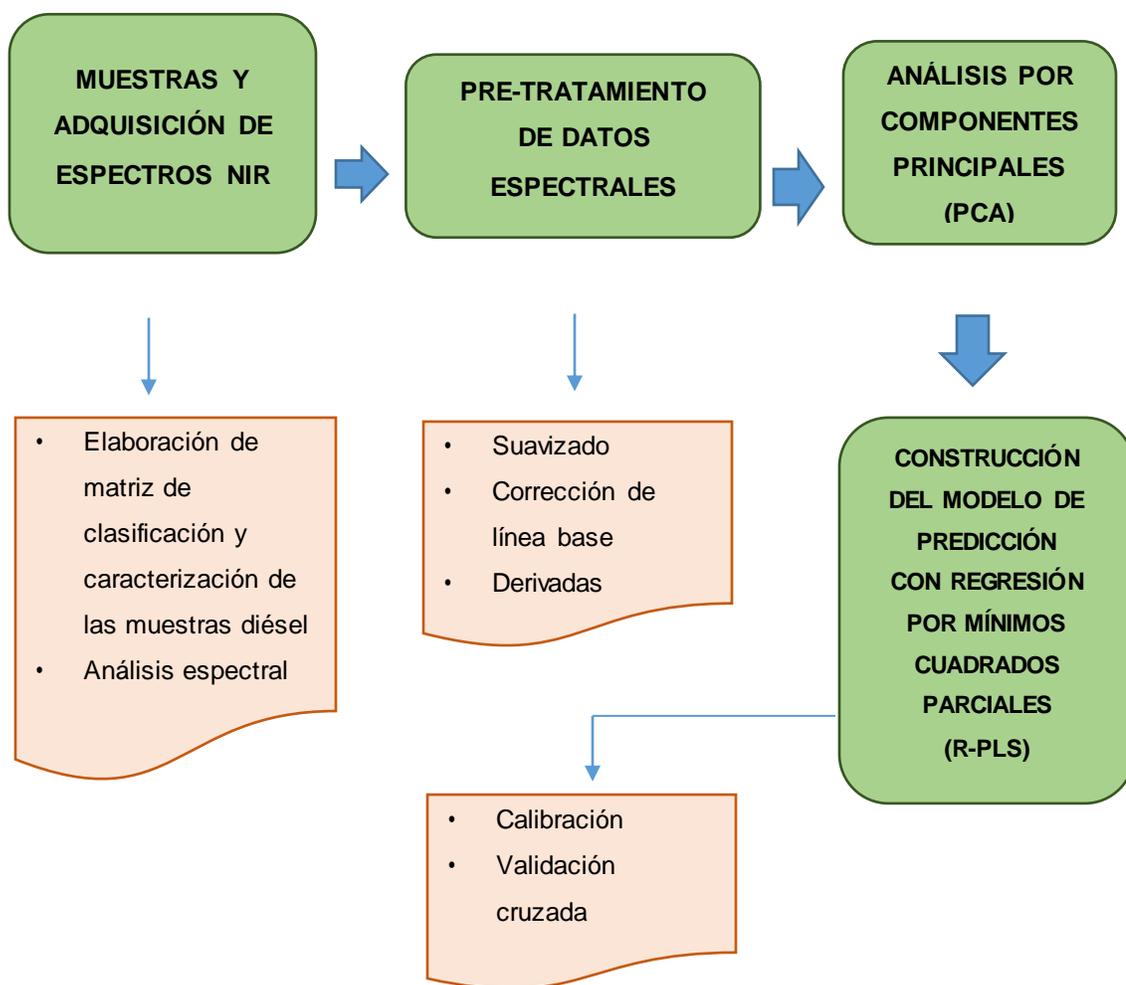
$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (\hat{y}_i - y_{CV,i})^2}{n_c}} \quad (17)$$

**1.8.6 Software** El programa *The Unscrambler X* Versión 10.3 (Camo Process S.A., Trondheim, Norway) licenciado para su uso en Ecopetrol S.A. y en la Universidad Industrial de Santander fue utilizado en el presente trabajo de aplicación para aplicar los procedimientos quimiométricos a los espectros NIR del diésel. Este programa también incorpora algoritmos que permiten aplicar los pre-tratamientos de primera y segunda derivada de Savitzky-Golay [25]. La principal fortaleza del Unscrambler® X es proporcionar una amplia gama de métodos para la regresión, la predicción y la clasificación de datos multivariantes a través de una interfaz amigable e intuitiva. Debido a lo anterior, este programa fue utilizado para aplicar diferentes procedimientos multivariados sobre los datos de los espectros NIR de muestras de diésel [24].

## 2. METODOLOGÍA

El siguiente esquema (Figura 7) presenta la estructura metodológica seguida en el presente trabajo de aplicación.

**Figura 7. Esquema de la metodología**



## **2.1 MUESTRAS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS NIR**

Un conjunto de 129 muestras de diésel utilizados como componentes en la preparación del diésel producto, fueron utilizadas para la finalidad del estudio. La información de los resultados de los métodos de ensayo para el diésel en la GRB, fue suministrada por el sistema de información del laboratorio de la refinería (SILAB). En el anexo A se presenta la matriz que relaciona el total de muestras caracterizadas en el laboratorio según el método de ensayo correspondiente a las propiedades a correlacionar.

Los espectros de infrarrojo NIR fueron adquiridos mediante el equipo para análisis de muestras de diésel fuera de línea *ABB* modelo *FPLA2000*, que se encuentra disponible en el laboratorio de la GRB. Para la medición de los espectros NIR se siguió la norma EN 14078 que incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de las muestras.

## **2.2 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES**

Con procedimientos del software *The Unscrambler X* versión 10.3 se aplicaron diferentes pre-tratamientos a los datos espectroscópicos (matriz *X*) como derivadas, normalización, corrección de línea base, etc., con el fin de detectar influencias de posibles errores instrumentales y humanos durante el manejo de muestras y posterior a la adquisición de espectros.

## **2.3 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)**

Como herramienta de análisis de la información contenida en las muestras utilizadas en cada modelo de predicción, se realizó un análisis por componentes principales (PCA) que permitió discriminar las muestras según sus características fisicoquímicas por similitudes y/o diferencias entre las mismas.

## **2.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN CON REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)**

**2.4.1 Calibración** Teniendo en cuenta el número óptimo de componentes principales y las regiones espectrales más representativas, se desarrollaron modelos de predicción para las propiedades contenido de biocombustible, punto de chispa y temperatura al 95% de destilado (T95). Cada propiedad presentó una zona de longitudes de onda con mejor desempeño para la calibración de los modelos de predicción.

Asimismo, las gráficas de influencia y *leverage* resultantes del análisis fueron consideradas para la decisión de eliminar posibles muestras atípicas del conjunto de calibración; para la eliminación se tomó como base los valores reportados por los parámetros estadísticos RMSEP, RMSEC y  $R^2$ .

**2.4.2 Validación** La validación de los modelos de predicción se desarrolló aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras externas o conjunto de validación. La comparación de los estadísticos de validación con los de calibración reportó la aplicabilidad de las regresiones PLS obtenidas. También, la validación cruzada fue considerada para soportar los resultados de la calibración de cada modelo.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 MUESTRAS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS NIR

La Tabla 5 presenta la clasificación del conjunto de muestras de diésel recolectadas según su tipo de tratamiento para su producción en planta. Las muestras están conformadas por seis clases de corrientes, tres de componentes de la preparación del diésel y tres de producto terminado. Los componentes son el diésel liviano y pesado de la salida de hidrotratamiento, y el diésel importado. Una de las diferencias composicionales entre las diferentes clases de corrientes es el porcentaje de biocombustible.

**Tabla 5. Clasificación de muestras según su tipo de tratamiento**

	<i>Código</i>	<i>REF</i>	
<b>Componente</b>	HHI	ACPM hidrotratado pesado	HDT pesado
	UDD	ACPM hidrotratado liviano	JET HDT
	BBI	Importado	Importado
<b>Producto</b>	EEl	Diésel extra corriente intermedia	Diésel Extra
	RRI	Diésel regular línea	Diésel Regular
	EET	Diésel extra producto acabado	Diésel Extra

La matriz de muestra fue analizada con el fin de filtrar la información analítica de las mismas y definir si algunas presentaban un comportamiento atípico. En la Tabla 6 se relacionan los parámetros estadísticos del conjunto total de muestras según la propiedad a correlacionar en cada modelo matemático de predicción.

**Tabla 6. Parámetros estadísticos del conjunto de muestras**

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Total muestras</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desv. Est</i>	<i>V min</i>	<i>V máx</i>
<b>T-95</b>	°C	128	364,24	36,85	254,9	515,5
<b>Biocombustible</b>	% v/v	125	0,95	1,03	0	2,96
<b>Pto. Inflamación</b>	°C	129	78,92	19,08	48,5	120

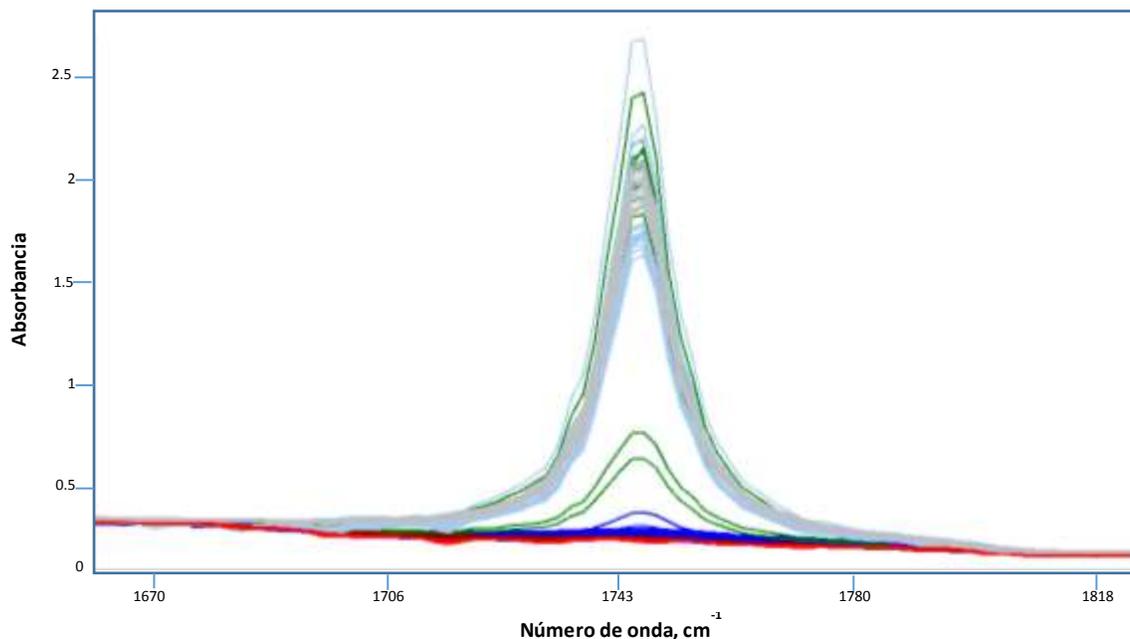
Estos datos estadísticos permitieron identificar posibles muestras que no aportarían estabilidad al modelo por sus valores extremos dentro del conjunto total de muestras y con ayuda de las herramientas gráficas del software se observó la distribución de cada propiedad. En el Anexo C se presenta un ejemplo de este tipo de gráficas para el modelo de predicción de la T-95, en el cual, se destacan muestras con altos valores de la propiedad y otros no muy consistentes con el resto de su respectivo subgrupo de muestras (EEI4562, EEI4563, EEI4557, EEI4558, EEI4549, HHI4602, entre otros), por lo cual se decide prescindir de estas muestras para la construcción de los modelos de predicción.

**3.1.1 Análisis espectral** Los espectros de las muestras recolectadas presentan algunas vibraciones características; La banda del primer sobretono de vibraciones de estiramiento de enlace C-H de grupos metilo entre 5900 y 6300  $\text{cm}^{-1}$ , proveniente de la vibración fundamental en la región de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  y el doblamiento  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  alrededor de 1400 $\text{cm}^{-1}$  en el infrarrojo medio. En el rango de 4500 a 4600  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran la bandas de combinación C=C (1600 - 1450  $\text{cm}^{-1}$ ) y C-H (3100 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ ). Las bandas de combinación C-H+C-H (alifáticos o aromáticos) se ubican en el intervalo de 3600 a 4800  $\text{cm}^{-1}$ .

La selección del rango espectral en los modelos de calibración es empírica. Si se desea determinar la concentración de un analito se debe seleccionar un rango espectral en donde el analito tenga las bandas más significativas. Por lo anterior, se definió el rango espectral para determinar el contenido de biodiésel de 1660-

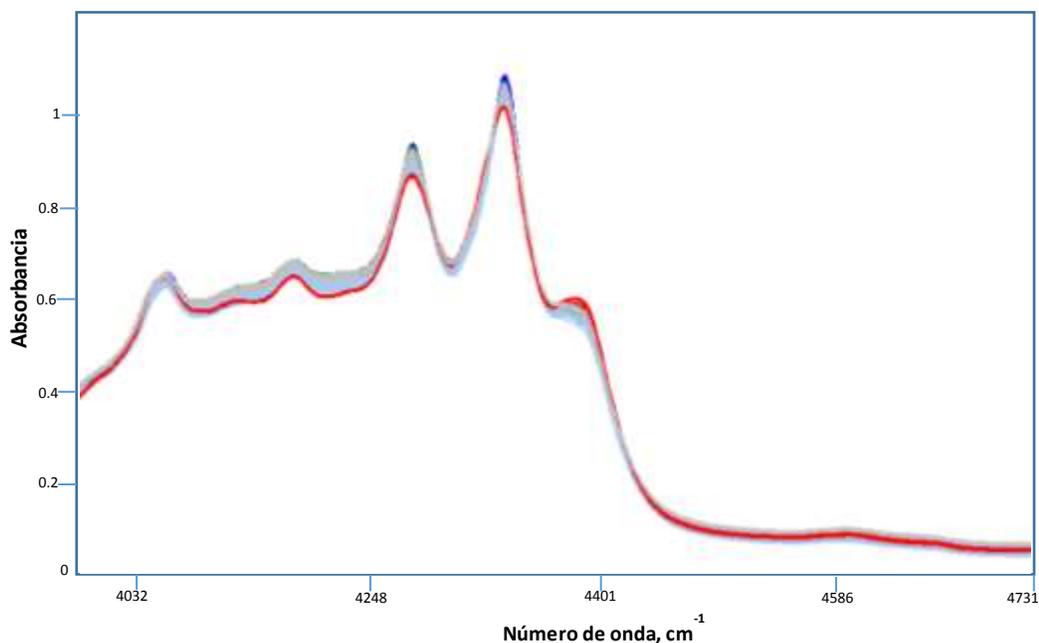
1822  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8), rango en el cual se aprecia la banda más significativa en la zona de espectroscopia MIR y con posibilidad para determinar concentraciones.

**Figura 8. Rango espectral MIR para determinar el contenido de biodiésel**



De otro lado, para la correlación espectral con el punto de inflamación y la T-95 la zona espectral de 3998.26 a 4731.156  $\text{cm}^{-1}$  fue seleccionada según lo discutido en el trabajo de Alves y colaboradores [21]. En la Figura 9 se presenta los espectros de las muestras utilizadas en este trabajo; en este se observan dos bandas fuertes de absorción en el rango 3900-4500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al primer sobretono C-H y primera banda de combinación, respectivamente.

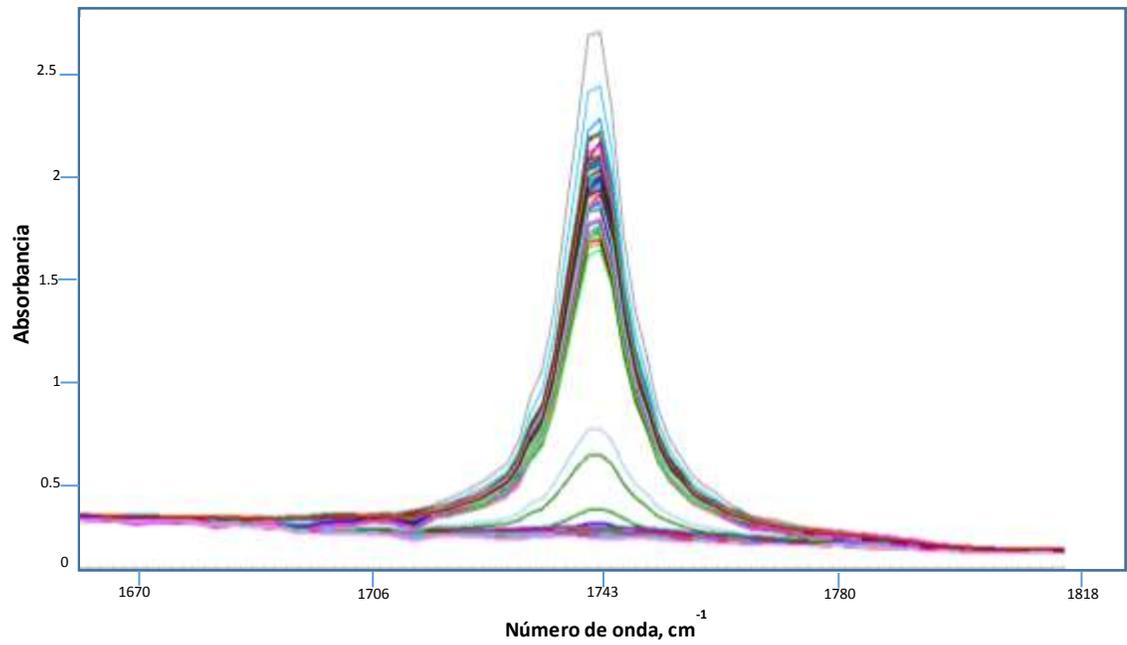
**Figura 9. Rango espectral NIR para determinar el punto de inflamación y la T-95**



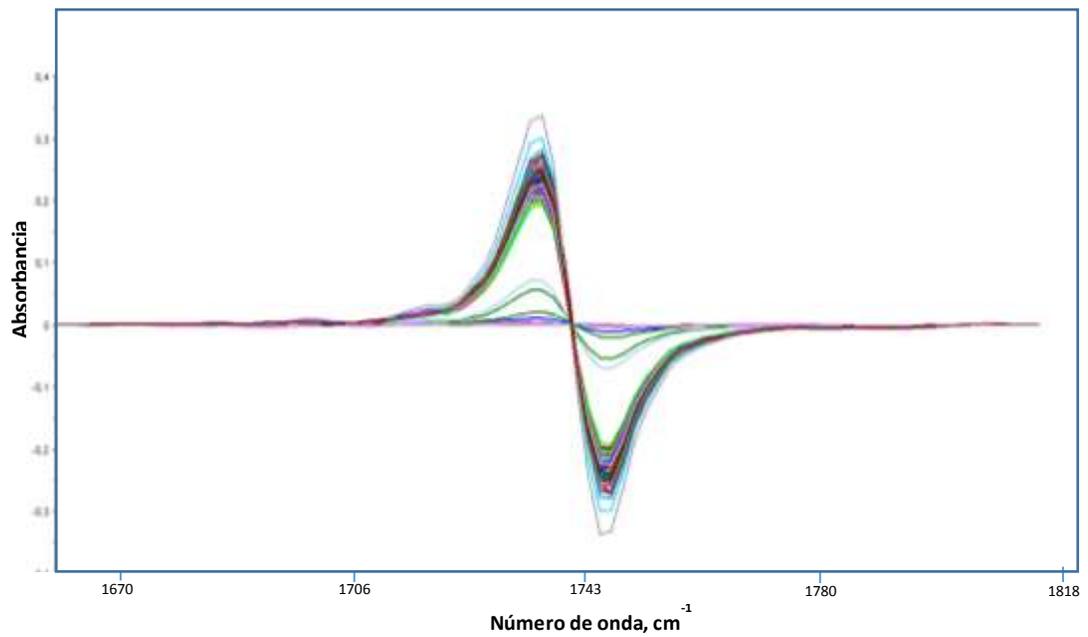
### **3.2 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES**

Las características del espectro hacen necesario de modo general, la aplicación de pre-tratamientos espectrales que reducen las contribuciones indeseadas presentes en la señal. En el caso ideal, las variaciones de la señal están relacionadas únicamente con la propiedad de interés analítico. Sin embargo, la señal es el resultado de la composición química y de las propiedades físicas de la muestra. [10], [12], [17], [21]. Para el contenido de biocombustibles la información de los espectros fue filtrada utilizando los siguientes pretratamientos: Corrección de línea base y derivada de primer orden usando el algoritmo de Savitzky-Golay con un polinomio de segundo orden aplicado sobre 3 puntos. En las Figuras 10 y 11 se pueden observar los rangos espectrales antes y después de aplicar los pre-tratamientos. En la Tabla 7 se relacionan los pre-tratamientos para todos los modelos de predicción.

**Figura 10. Región espectral MIR sin tratamiento para determinar el contenido de biocombustible**



**Figura 11. Región espectral MIR con tratamiento para determinar el contenido de biocombustible**



**Tabla 7. Pre-tratamiento aplicado en cada modelo de predicción**

<b>Propiedad</b>	<b>Pre-tratamiento espectral</b>
<b>Contenido de biocombustible</b>	Corrección de línea base Derivada de primer orden, usando el algoritmo de Savitzky-Golay con un polinomio de orden 2 en 3 puntos.
<b>T-95</b>	Corrección de línea base Derivada de primer orden, usando el algoritmo de Savitzky-Golay con un polinomio de orden 2 en 7 puntos. Derivada de segundo orden, usando el algoritmo de Savitzky-Golay con un polinomio de orden 2 en 7 puntos.
<b>Punto de inflamación</b>	Corrección de línea base

### **3.3 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)**

La descomposición por componentes principales realizada sobre la información espectral, permitió identificar las muestras analizadas de acuerdo a su naturaleza química. La clasificación de las muestras fue realizada en las dos regiones espectrales definidas anteriormente. De esta forma, PCA-1 corresponde al análisis aplicado a la región espectral de 1660 a 1822  $\text{cm}^{-1}$  (contenido de biocombustible) y PCA-2 al análisis aplicado en la región de 3998.26 a 4731.156  $\text{cm}^{-1}$  (punto de chispa y T-95).

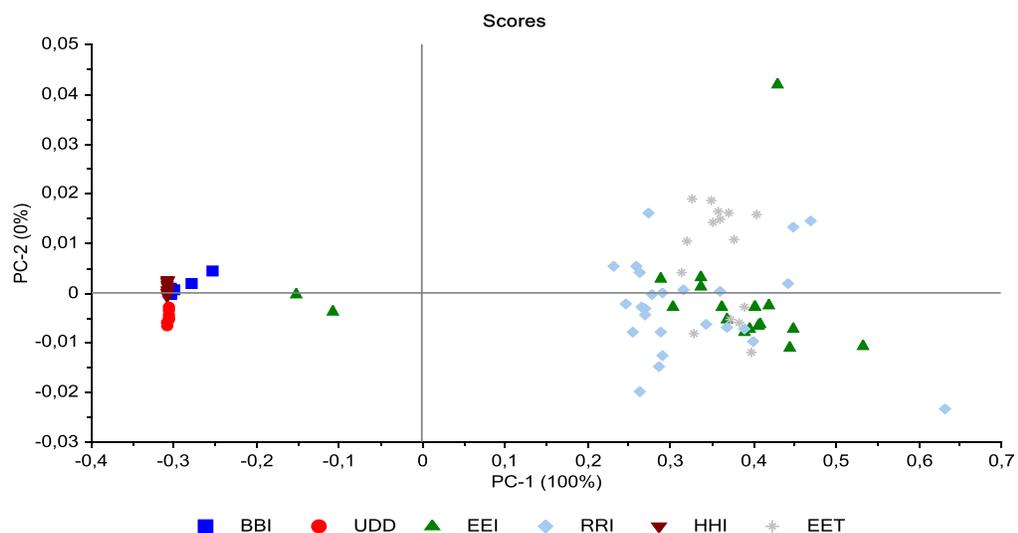
**3.3.1 Análisis de componentes principales para la región 1 (PCA-1)** Los valores de la varianza explicada por los primeros 4 componentes principales son mostrados en la Tabla 8. Según esta tabla, un solo componente principal es suficiente para explicar el comportamiento de las muestras en la región entre 1660 y 1822  $\text{cm}^{-1}$ . La figura de puntuaciones o *scores* (Figura 12), es un gráfico de dispersión en dos dimensiones de los componentes principales PC1 y PC2 que

permite establecer las relaciones entre las muestras según su cercanía en el espacio PC1-PC2; cuanto más cerca estén las muestras al eje de coordenadas del gráfico, más similares son con respecto a los dos componentes en cuestión. En la gráfica de *scores* se observan cuatro muestras con comportamiento diferenciado de las de su correspondiente grupo; estas muestras son EEI4548, EEI4549, EEI4550 y RRI4596, revisando las respectivas propiedades se encuentra que las muestras EEI4548 y EEI4549 presentan los menores valores de contenido de biocombustible (0,46 y 0,72, respectivamente) y a diferencia de las otras dos, que tienen valores muy altos de esta propiedad, respecto al grupo de muestras en general.

**Tabla 8. Varianza de los componentes principales PCA-1**

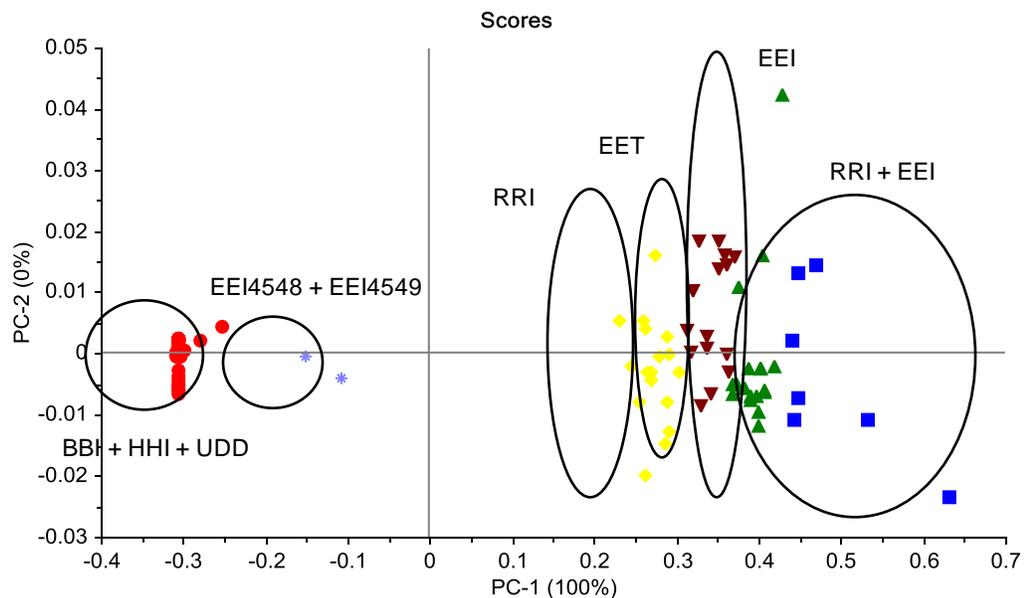
<b>Componente Principal</b>	<b>Varianza Explicada (%)</b>	<b>Varianza Explicada Acumulada (%)</b>
<b>PC 1</b>	99.90	99.90
<b>PC 2</b>	0,06	99.96
<b>PC 3</b>	0,03	99.99
<b>PC 4</b>	0	99.99

**Figura 12. Gráfico de puntuaciones o scores en PCA-1**



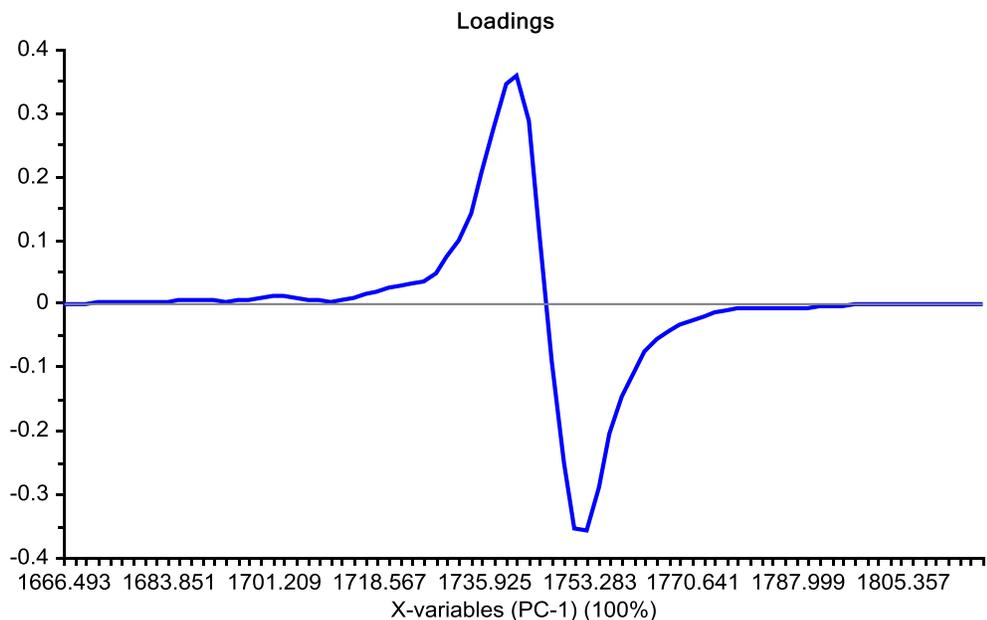
Para determinar de forma objetiva la pertenencia de estas muestras a sus respectivos grupos, el método de clasificación denominado *k-mean* fue aplicado a las muestras en el respectivo rango de números de onda. Seis grupos fueron definidos ( $k=6$ ) y la distancia euclidiana fue utilizada para realizar la correspondiente clasificación. Los resultados de la clasificación se pueden analizar en la Figura 13. De acuerdo a esta gráfica, las muestras EEI4548 y EEI4549 presentan unas propiedades diferentes a las del resto de las muestras de la base de datos, mientras que las muestras EEI4550 y RRI4596 se encuentran clasificadas en dos diferentes grupos. Asimismo, las muestras BBI, HHI y UDD forman un grupo, mientras que una buena cantidad de las otras muestras presentan comportamientos diferenciados unas respecto a las otras; desde luego, la diferencia entre los grupos no es marcada ya que contienen muestras pertenecientes a otra clasificación.

**Figura 13. Gráfico de scores en PCA-1 con las clasificaciones según el método *k-mean* con la distancia euclidiana**

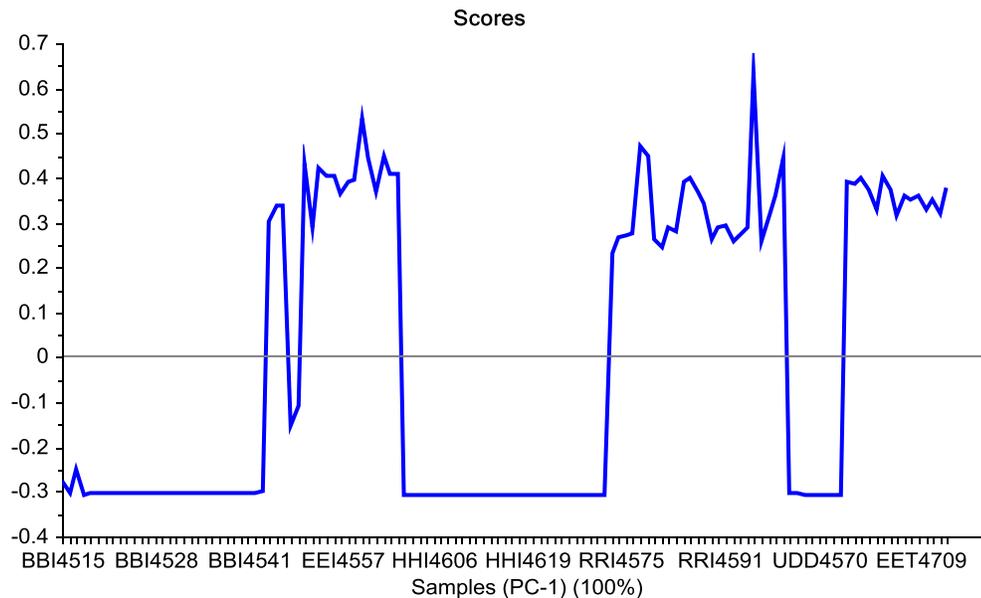


La diferencia en el comportamiento de las muestras a nivel espectroscópico puede ser inferida por medio de la comparación de la variación de los *scores* (Figura 14) y la variación de los *loadings* (Figura 5) del primer componente principal. Comparando las Figuras 14 y 15 es posible concluir que las muestras con componente principal negativo se diferencian por el incremento en el valor de las absorbancias mostradas entre 1666.5 y 1745.6  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las muestras con componente principal positivo se diferencian por la disminución en los valores de las absorbancias mostradas entre 1747.5 y 1818.9  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual coincide con los espectros mostrados en la Figura 8. Según lo anterior, la composición química de las muestras BBI, HHI, UDD y EE4548 y EE4549 son diferentes a las muestras RRI, EET y EEI, lo cual está reflejando el origen del combustible en las mismas; el primer conjunto de muestras posee una cantidad menor o nula de biocombustible que el segundo conjunto de muestras (Tabla 5).

**Figura 14. Loadings de línea en PCA-1**



**Figura 15. Scores de línea en PCA-1**

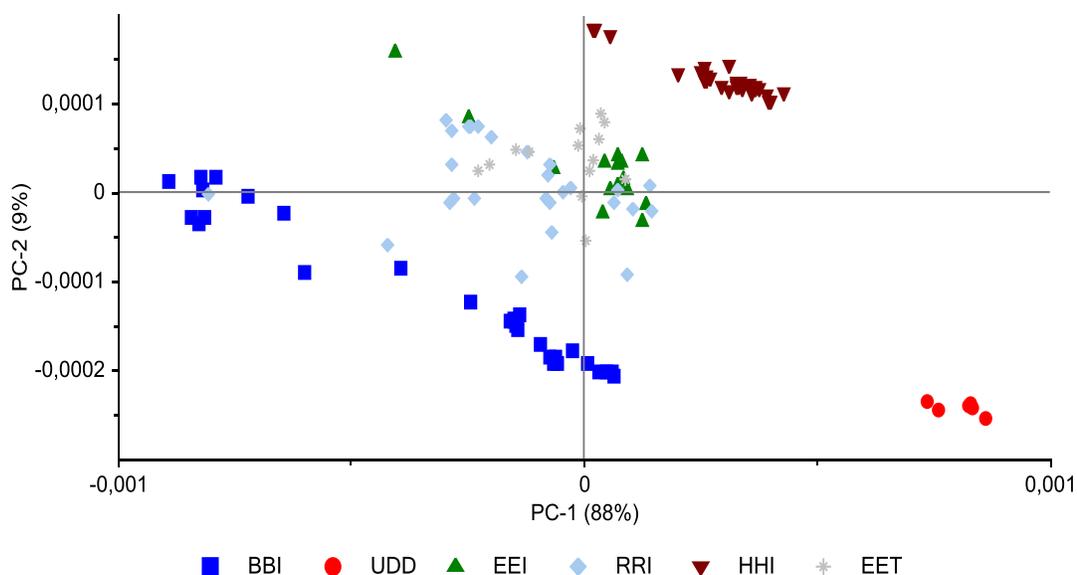


**3.3.2 Análisis por componentes principales para la región 2 (PCA-2)** Los resultados del análisis PCA para la región espectral entre  $3998.26$  y  $4731.156 \text{ cm}^{-1}$  muestran que 99% de la varianza de los datos se encuentra contenida en los tres primeros componentes principales (Tabla 9). Este número de componentes contiene cierto porcentaje de información que permite la clasificación de las muestras por medio de su espectro NIR. En la Figura 16 se identifican mediante colores y símbolos las diferentes muestras especificadas en la Tabla 5, mostrando una posible clasificación en cuatro conjuntos. Al igual que en la región de PCA-1, una clasificación objetiva puede ser obtenida aplicando el método *k-mean* con la distancia euclidiana ( $k=4$ ); los resultados de la clasificación pueden ser apreciados en el espacio de *scores* PC1-PC2 según la Figura 17. Los resultados de la clasificación confirman que las muestras se agrupan en esta región espectral en: clase BBI, clase EEI+RRI+EET, clase HHI y clase UDD.

**Tabla 9. Varianza de los componentes principales PCA-2**

<b>Componente Principal</b>	<b>Varianza Explicada (%)</b>	<b>Varianza Explicada Acumulada (%)</b>
PC 1	87,56	87,56
PC 2	8,86	96,42
PC 3	2,18	98,61
PC 4	0,50	99,11

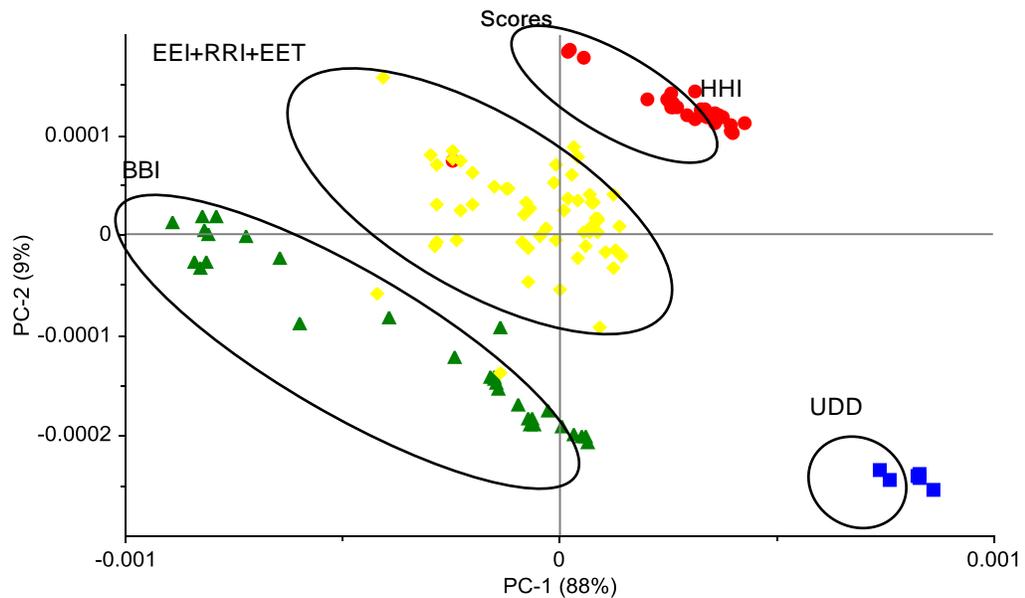
**Figura 16. Gráfico de scores para PCA-2**



La clasificación obtenida por el método *k-mean* se puede relacionar con la tendencia de las propiedades T-95 y punto de chispa en el aumento de sus valores según su distribución secuencial en cada cuadrante del gráfico de puntuaciones. Las muestras se agrupan de mayor a menor valor promedio para el punto de chispa y para la T95, respectivamente, así: HHI (382, 110), EEI (393, 76), EET (367, 74), RRI (365, 76), BBI (343, 62) y UDD (263, 50). La Figura 18 se presenta la línea de variación de los *loadings* para el primer componente principal; según la tendencia mostrada para los *loadings*, los números de onda entre 4061.9 y 4341.6  $\text{cm}^{-1}$  representan el comportamiento de las propiedades punto de

inflamación y T-95. Los números de onda más influyentes en este rango se encuentran alrededor de 4061.9, 4249, 4322.3  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales muestran los mayores valores del componente principal positivo, y los números de onda alrededor de 4270.2, 4303, 4341.6  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales exhiben los menores valores del componente principal negativo (Figura 18). Cada grupo de longitudes de onda se encuentra que posee una mayor influencia en una propiedad; con seguridad, los resultados de las regresiones por mínimos cuadrados parciales reflejarán estos resultados obtenidos por PCA.

**Figura 17. Gráfico de scores en PCA-2 con las clasificaciones según el método *k-mean* con la distancia euclidiana**

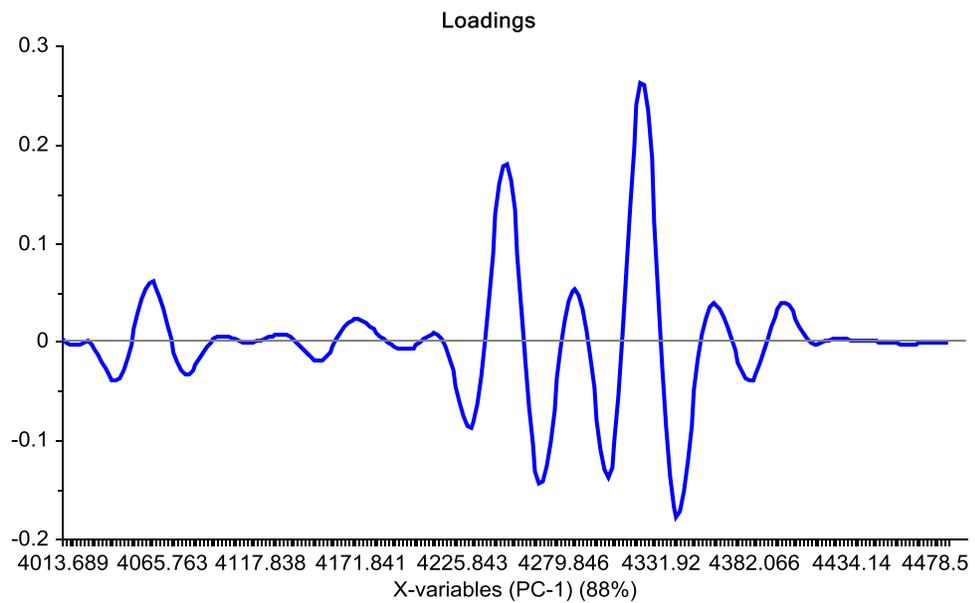


### 3.4 MODELO DE PREDICCIÓN (R-PLS) DEL CONTENIDO DE BIOCOMBUSTIBLE

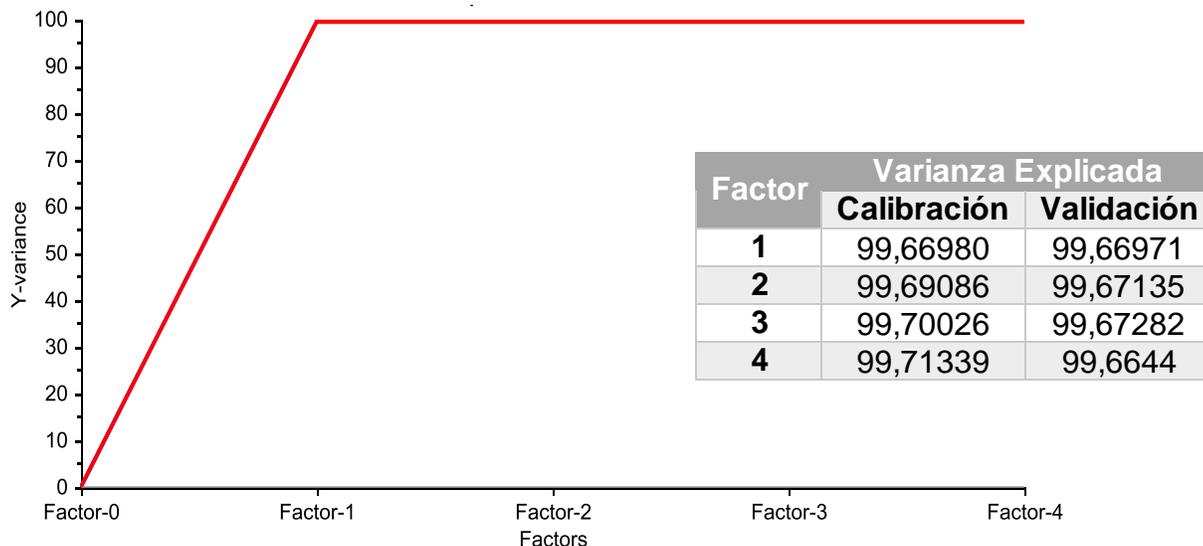
El algoritmo de regresión PLS fue utilizado con los datos espectroscópicos para predecir el porcentaje del contenido de biocombustible en 125 muestras de diésel.

Los resultados de la regresión indican con una variable latente (VL) es posible explicar más del 99% de la variabilidad de los datos de referencia. El gráfico de variación de los errores de calibración, RMSEC, y validación, RMSECV (Figura 20) muestra que el número óptimo de VL corresponde a uno.

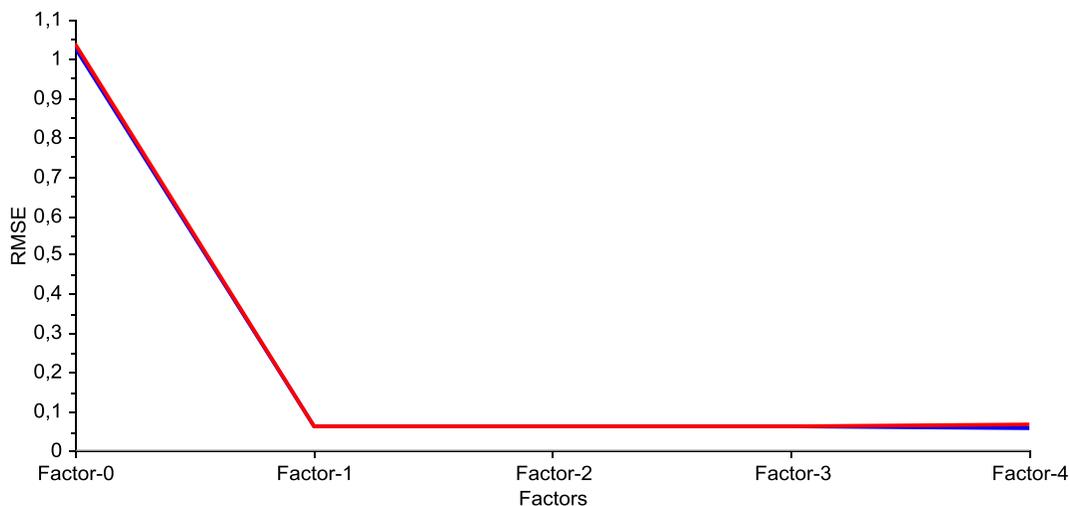
**Figura 18. Gráfico de línea de los *loadings* del primer componente principal en PCA-2**



**Figura 19. Varianza explicada en el modelo PLS para el contenido de biocombustible**



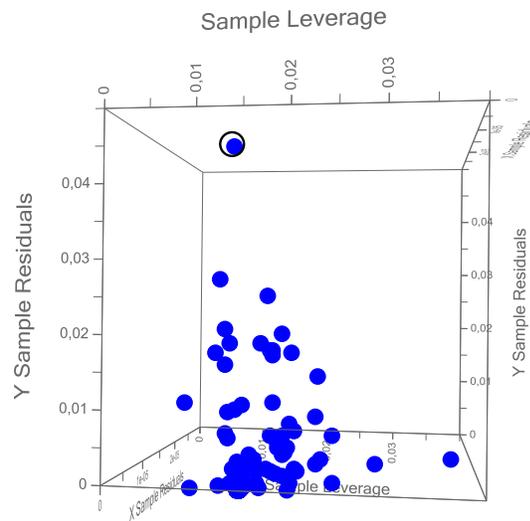
**Figura 20. Variación de RMSEC y RMSEV para el modelo del contenido de biocombustible**



En el análisis del modelo de predicción para el contenido de biocombustible sobre los espectros NIR pre-tratados, se identificó con la gráfica de influencia (Figura 21). Según este gráfico, sólo una muestra, RRI4585, del conjunto total de 125

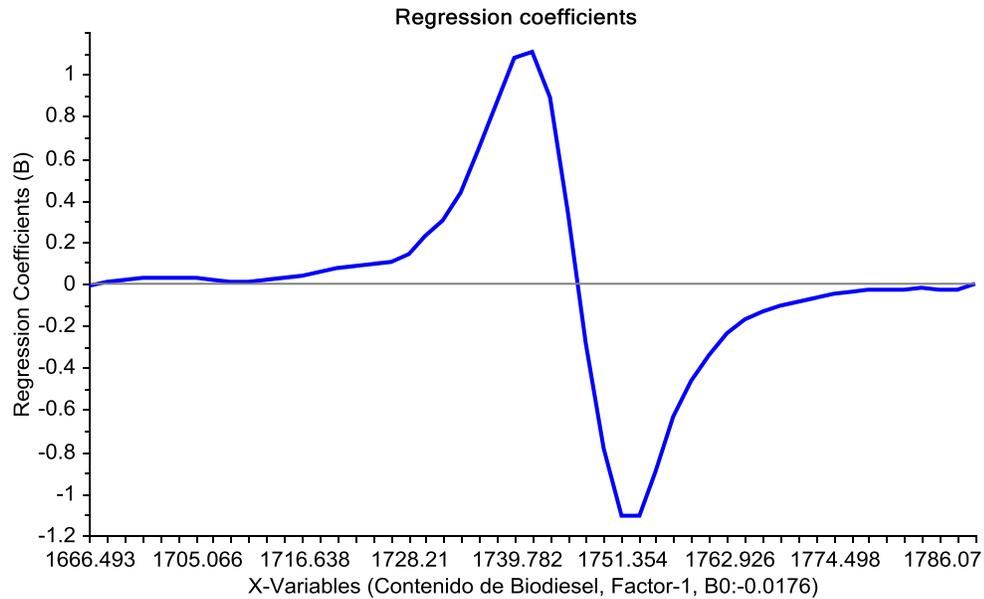
corresponde es un posible dato atípico (*outlier*) del modelo. Esta muestra presenta el menor valor de contenido de biocombustible en las muestras utilizadas para la calibración del modelo.

**Figura 21. Gráfico de Influencia (varianza residual X y Y vs influencia)**



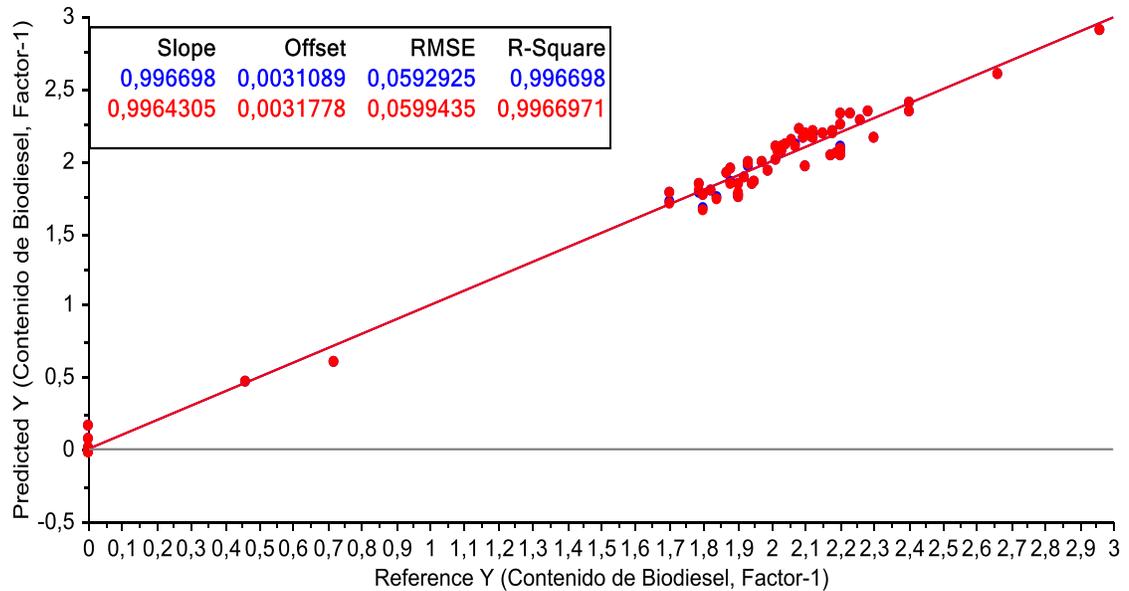
Un factor a analizar en la construcción del modelo de predicción es la relación del número de variables X consideradas en la VL. En la Figura 22 se observan los coeficientes de la regresión para las diferentes longitudes de onda; en el cual, las variables alrededor de  $1741,7 \text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1753,3 \text{ cm}^{-1}$  presentan las mayores contribuciones al modelo y por lo tanto son las principales responsables de las mayores diferencias entre las muestras. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en el análisis PCA-1.

**Figura 22. Coeficientes del modelo (R-PLS) para la regresión del contenido de biocombustible**



El ajuste de este modelo fue mejorado al omitir la muestra RRI4585 y eliminar los rangos inicial y final del espectro considerado (figura 22). Como resultado de este proceso se encuentra una reducción en el valor del RMSECV de 0.0629367 a 0.0599435. La Figura 23, muestra las curvas de predicción vs referencia para la calibración y validación. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y de predicción hallado, fue superior a 0.996 tanto para la curva de calibración (color azul) como para la de validación (color rojo). El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de calibración y validación fue de 0.059, valor aceptable en el estudio, gracias a la suficiente cantidad de muestras utilizadas para la construcción del modelo. Lo anterior valida la regresión PLS para la predicción del contenido de biocombustible obtenido en el presente trabajo. La Tabla 10 resume los estadísticos de desempeño obtenidos para la regresión. En el Anexo B se muestra la relación entre los valores de referencia y los valores predichos en la validación del modelo de predicción.

**Figura 23. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de biocombustible**



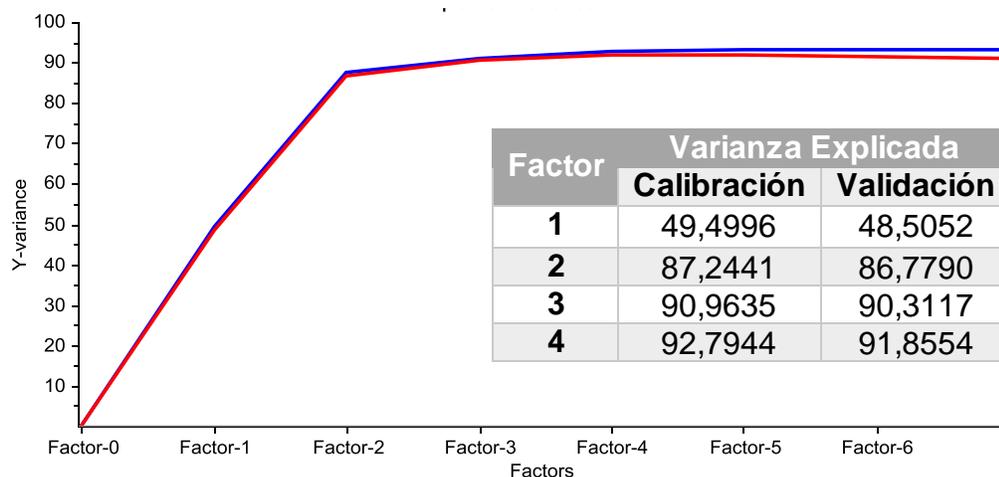
**Tabla 10. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) del contenido de biocombustible en muestras de biodiésel**

Región (cm <sup>-1</sup> )	VL	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas	Varianza calibración	Varianza validación
1666-1818	1	0,059	0,059	1(RRI4585)	99,67	99,67

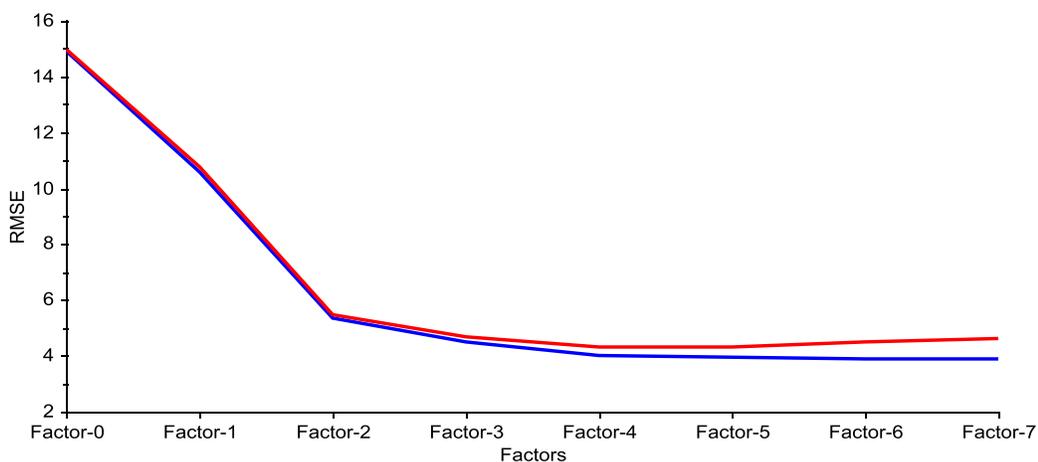
### 3.5 MODELO DE PREDICCIÓN DE LA T-95

Los resultados de la regresión PLS muestran que la predicción de la T-95 requiere de 4 variables latentes para explicar el 93% de la variabilidad de los datos (Figuras 24 y 25). Los errores estándar de calibración y validación cruzada presentan un comportamiento similar (Figura 25), exhibiendo un comportamiento adecuado para el modelo de predicción con valores de alrededor de 4°C para la cuarta variable latente (VL).

**Figura 24. Varianza explicada en Y para el modelo de predicción de la T-95**

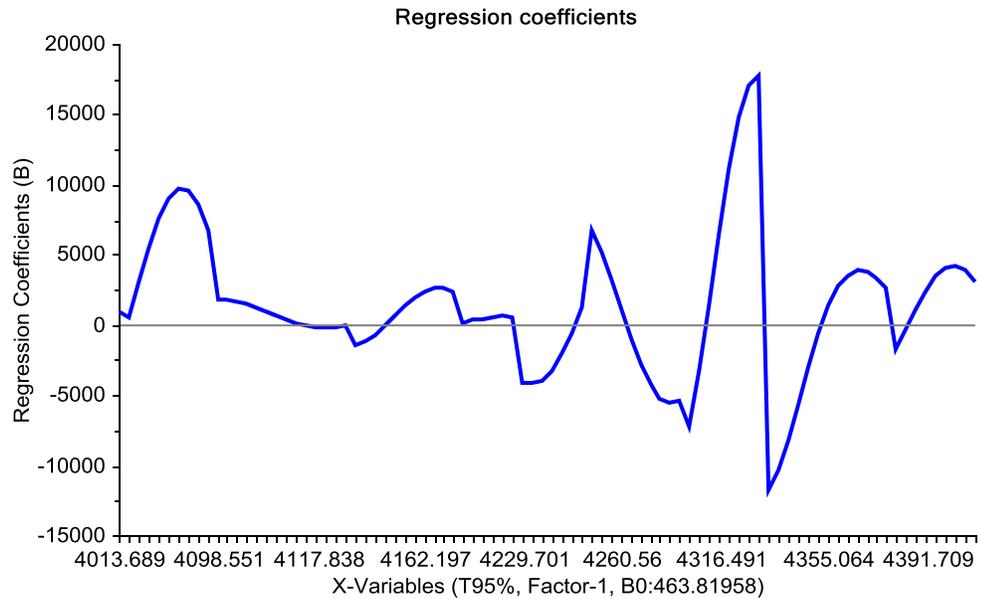


**Figura 25. RMSE de calibración y validación para el modelo PLS de la T-95**



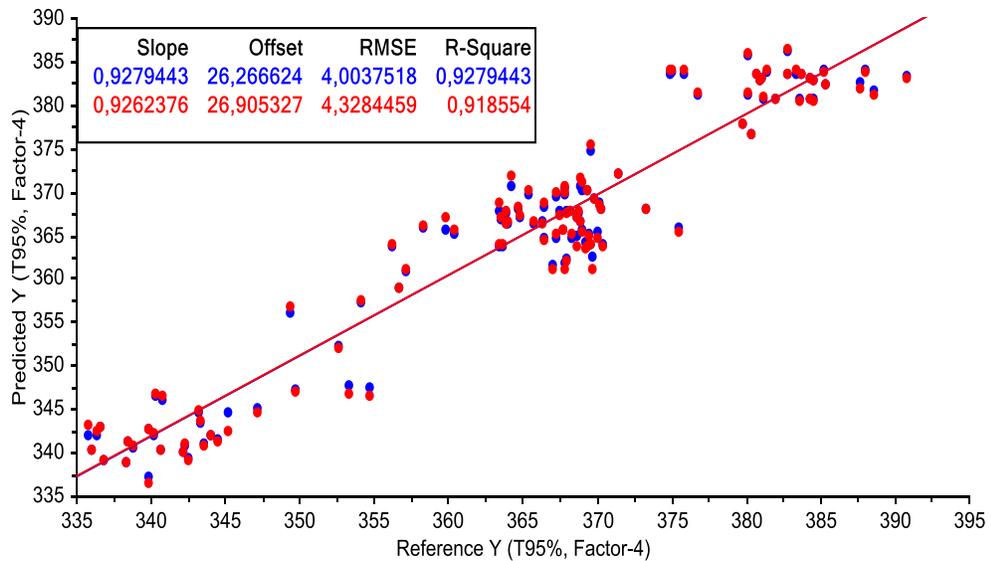
Los coeficientes de regresión (calculados para la primera variable latente que explica la mayor cantidad de la varianza de los datos) muestran que las mayores contribuciones para la estimación de la T-95 se encuentran alrededor de los números de onda 4060, 4250 y 4324  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual coincide con lo obtenido utilizando el análisis PCA en la región 2 (PCA-2). De esta componente principal se eliminaron las regiones con menor contribución (Figura 26, color azul) mejorando con ello el valor del RMSEC Y RMSECV.

**Figura 26. Coeficientes de regresión calculados para la primer VL en la predicción de la T-95**



El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y de predicción hallado, fue superior a 0.91 tanto para la curva de calibración (color azul) como para la de validación (color rojo) (Figura 27). El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de calibración y validación fue de 4.0 °C y 4.3 °C, respectivamente. Estos errores concuerdan con los valores reportados para la repetibilidad y la reproducibilidad reportadas en la norma ASTM D86 para la medición de la T-95 del diésel, con lo cual, la regresión obtenida en el presente trabajo corresponde a una herramienta de utilidad para la estimación de esta propiedad. La Tabla 11 resume los estadísticos de desempeño del modelo de predicción de la T-95.

**Figura 27. Curvas de calibración y validación cruzada para el modelo (PLS) de la T-95**



**Tabla 11. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) de la T-95 en muestras de diésel**

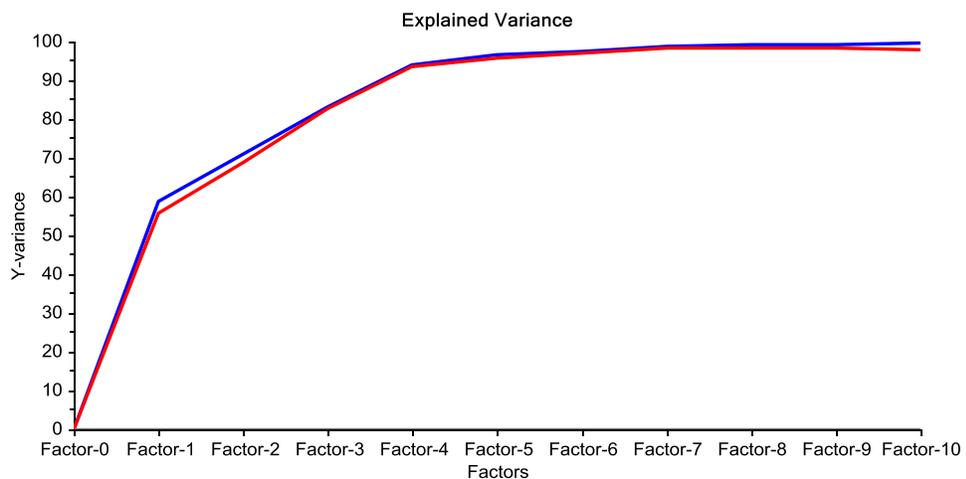
Región (cm <sup>-1</sup> )	VL	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas	Varianza calibración	Varianza validación
4013 a 4397	4	4,0	4,328	7(BBI4543; UDD4567- UDD4572)	92,79	91,86

En el Anexo D se muestra la aproximación que relaciona los valores de referencia y los valores predichos en la validación del modelo de predicción de la T-95, siendo el valor máximo de porcentaje de error de 2.7 % para la muestra RRI4577 posiblemente por tener el valor más alto de T-95 en este subgrupo de muestras.

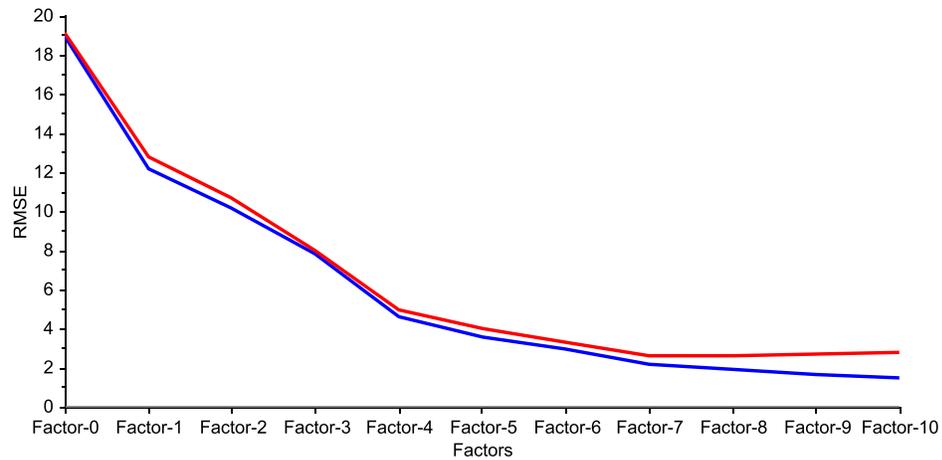
### 3.6 MODELO DE PREDICCIÓN PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN DE LLAMA

La regresión PLS para la predicción del punto de inflamación explica con 7 variables latentes el 98% de la varianza de la región entre 4061.9 y 4341.6  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros NIR (Figura 28). El número de VL corresponde al número óptimo para obtener el valor mínimo del RMSE, según lo presentado en la Figura 29. Los coeficientes de regresión calculados para la primer VL, que explica la mayor variabilidad de los datos (60%), muestran que la región de influencia para la predicción del punto de inflamación es de 4000 a 4492  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 30). Según la Figura 30 las regiones de mayor contribución para la predicción se encuentran alrededor de 4069  $\text{cm}^{-1}$  y entre 4090 y 4320  $\text{cm}^{-1}$ , regiones que coinciden con lo analizado a partir de los componentes principales reportados por PCA-1.

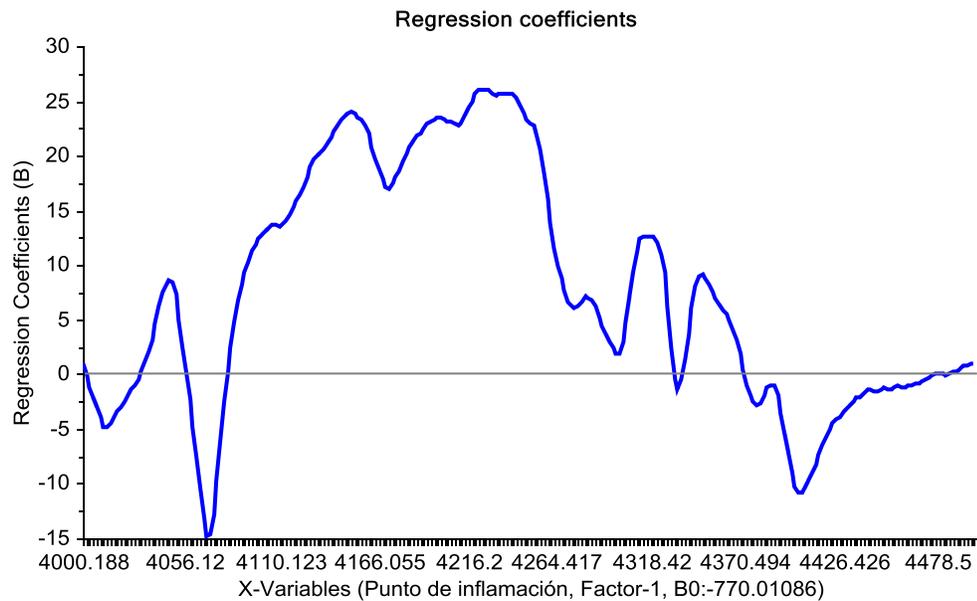
**Figura 28. Varianza explicada por 7 VL en la regresión PLS del punto de inflamación**



**Figura 29. Variación del RMSE para la calibración y validación de la regresión para el punto de chispa**



**Figura 30. Coeficientes de regresión para la primera variable latente en la predicción del punto de inflamación**

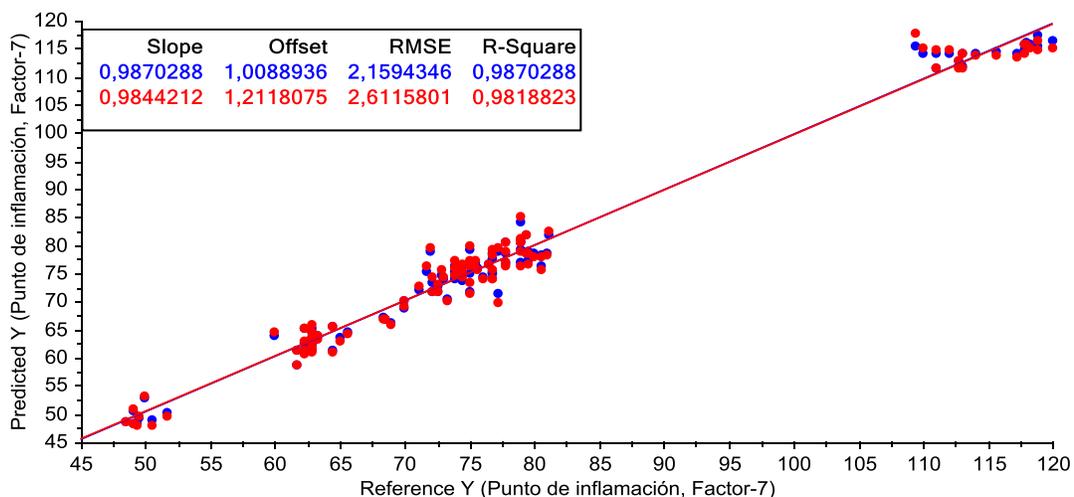


El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y los predichos por el modelo fue de 0.987 y el RMSECV calculado fue 2.6°C (Figura 31). Los estadísticos de desempeño para el modelo de regresión del punto de inflamación

son mostrados en la Tabla 12. La validación cruzada utilizada para obtener predicciones independientes utilizando el conjunto total de espectros NIR de calibración, reportó un error RMSECV de 2.6 °C, lo cual coincide con los valores reportados para la repetibilidad y la reproducibilidad consignadas en la norma ASTM D93 para la medición del punto de inflamación en muestras de diésel.

Es importante mencionar que el desempeño obtenido por la regresión desarrollada en el presente trabajo supera el reportado en el trabajo publicado por Alves *et al.* [21] (RMSEP con modelo PLS de 3.77 y  $R^2$  de 0.698). Según lo expuesto en los párrafos anteriores, la regresión desarrollada para el punto de inflamación corresponde a una herramienta de utilidad para la estimación de esta propiedad a partir del espectro NIR de muestras de diésel. Los valores de referencia y los predichos en la validación del modelo pueden ser consultados en el anexo E.

**Figura 31. Curvas de calibración y validación cruzada para el modelo (R-PLS) del punto de inflamación**



**Tabla 12. Parámetros estadísticos del modelo (R-PLS) del punto de inflamación en muestras de diésel**

<b>Región (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>Muestras excluidas</b>	<b>Varianza calibración</b>	<b>Varianza validación</b>
<b>4000- 4492</b>	7	2,16	2,61	0	98,70	98,19

#### 4. CONCLUSIONES

- El método de regresión (PLS) aplicado a los espectros MIR/NIR mostró un desempeño satisfactorio en los modelos de predicción del porcentaje de contenido de biocombustible, la temperatura al 95% de evaporado (T-95) y la temperatura del punto de inflamación (chispa); la validación cruzada aplicada a los modelos desarrollados en cada región espectral, presentaron un valor del RMSECV aceptable por comparación con la reproducibilidad del método de ensayo (Norma ASTM) para las muestras en el laboratorio de la refinería, considerándose cada modelo como un método alternativo al estándar de caracterización.

<b><i>Variable de calidad</i></b>	<b><i>Error de predicción</i></b>	<b><i>Reproducibilidad método-ASTM</i></b>
Contenido de biocombustible	0,059	**
Punto de inflamación	2,61	±4 °C
T-95	4,328	±6 °C

- Mediante el método *K-mean* en la descomposición por componentes principales (PCA) en el primer rango espectral del PCA-1 (1660 a 1822 cm<sup>-1</sup>) fue posible clasificar las muestras en dos grupos (componentes: BBI, HHI, UDD y productos: RRI, EET, EEI) reflejándose el origen del biocombustible en las mismas. En el PCA-2 (región de 3998.26 a 4731.156 cm<sup>-1</sup>) se identificaron 4 agrupaciones de las muestras (HHI, EEI+RRI+EET, BBI, UDD) en relación al incremento de los valores de sus propiedades fisicoquímicas T95 y punto de chispa.

- Cada modelo de predicción se ajustó con diferentes pre-tratamientos en las señales espectrales MIR/NIR y presentan diferente número de VL que explican la variabilidad de los datos; además, el valor del porcentaje de error relativo en la predicción cambia según los valores de referencia de las muestras utilizadas en la correspondiente etapa de calibración.

<b>ERROR RELATIVO (%) PREDICCIÓN</b>			
	<b><i>Biocombustible</i></b>	<b><i>T-95</i></b>	<b><i>Pto. Inflamación</i></b>
<b>Promedio</b>	1.77	0.98	2.63
<b>Máx.</b>	14.66	2.7	10.62
<b>Mín.</b>	0	0.03	0.01
<b>Desv. Est.</b>	2.54	0.67	2.07

## 5. RECOMENDACIONES

- Es importante establecer una actualización periódica para cada modelo desarrollado utilizando nuevas muestras, para evaluar su reproducibilidad en el tiempo y optimizar así esta metodología en la predicción de los parámetros más relevantes en el control de calidad el diésel producto de la GRB.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. *Resolución No. 90963* Bogotá, **2014**.
- [2] Macho Aparicio, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante: Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral. Tarragona, **2012**. p 15.
- [3] ECOPETROL. El petróleo y su mundo. [En línea] <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/refinacion3.htm> [Consultado el 16 de febrero de 2016]
- [4] EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Manual de operación de área externa. Refinería de Barrancabermeja, **2009**. pp 34,35
- [5] Ganduglia, F. Manual de biocombustibles. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. **2009**. pp 189-191
- [6] EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Acuerdo para la definición de parámetros de calidad para el despacho de productos refinados desde y hacia la Refinería de Barrancabermeja (GRB) en los poliductos y oleoductos de la Vicepresidencia de Transporte y Logística. Barrancabermeja, **2014**.
- [7] Stark, E. Near Infrared Spectroscopy: The future Waves. *NIR Publications*, **1996**. p 704

- [8] Ciurczak, E. Handbook of near-infrared analysis. New York: Taylor & Francis Group, **2001**. pp 134-138.
- [9] Pradyot, P. Dean's Analytical Chemistry Handbook. segunda edición. The McGraw-Hill. New York, **2004**. p98
- [10] García, P.A. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, **2014**. pp 95-97
- [11] Baldrich, C. y Novoa, L. A. Infrared Spectrophotometry. a rapid and effective tool for characterization of directdistillation naphthas; *Ciencia Tecnología y Futuro*. **2005**, 3(1), p 26
- [12] Bueno Velandia, A. Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Trabajo de grado. Maestría en química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, **2008**. pp 17-22
- [13] Miller, J. y Miller, J. Analisis Multivariante. En *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4a ed. Madrid, Pearson Educación S.A. **2002**, pp. 221-238.
- [14] Rubinson, K. y Rubinson, J. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall Hispanoamericana S.A., **2001**. pp 445-449
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis*. Philadelphia: ASTM, **2005**.

- [16] Skoog, D.; Holler, F. y Nieman, T. Principios de Análisis Instrumental. 5a ed. Madrid, **2001**. pp. 103-116.
- [17] Stone, M. J. Cross-validatory choice and assessment of statistical. *Journal of the Royal Statistical Society*. **1974**, B36. pp 111-147
- [18] Gemperline, P. Practical guide to chemometrics. Taylor y Francis Grupo, **2006**. p. 541
- [19] Castillo Martinez, M. Aplicación de la Espectroscopia NIR al control analítico de procesos de la industria química. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, **2007**. pp 60-68
- [20] Martens, H. y Naes, T. Multivariate calibration. **1989**, p. 348.
- [21] Abbas, O., et al. Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. **2008**, 12. pp 1-15.
- [22] Eriksson, W. S., et al. Multi- and megavariate data analysis. Part I. Basic principles and applications. 2a ed. Umea: Umetrics, **2006**.p 37,42, 57-65
- [23] Wikström, W. S., et al. Multivariate process and quality monitoring applied to an electrolysis. process: Part I. Process supervision with multivariate control charts. *Chemometr. Intell. Lab.*, 42. pp 221-231
- [24] Savitsky, S. & G. Smoothing and differentiation of data by simplified. *Analytical Chemistry*, **1964**. 36. pp 1627-1639

- [25] Blanco, M. A. M. Multivariate calibration for quantitative analysis. En *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. New York. Academic Press. Elsevier. **2009**, pp 51-82
- [26] CAMO Software AS. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. **2016**. [En línea] <http://www.camo.com/rt/Products/Unscrambler/unscrambler.html> [Consultado el 25 de junio de 2016]
- [27] The Unscrambler. Manual. Trondheim: CAMO A/S. **1998**
- [28] Alves, J. C., et al. Determination of diesel quality parameter using support vector regression and near infrared spectroscopy for an in-line blending optimizer system. *Fuel*. Elsevier. Brasil, **2012**. 97. pp 710-712
- [29] Laxalde, J., et al. Characterization of heavy oils using near- infrared spectroscopy: Optimization of pre-processing methods and variable selection. *Analytica Chimica Acta*. **2011**, 705. pp 227-234
- [30] Becerra de Lira, L D F., et al. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*. Brasil. **2010**, 89. pp 405-409
- [31] Fernandes, D.D., et al. Determination of biodiésel content in biodiésel/diésel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. *Talanta*. **2011**, 87. pp 30-34

- [32] Zamora, D. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas para el control de procesos y productos industriales: Aplicación de la espectroscopia NIR y la Espectroscopia de Movilidad Iónica (IMS). Tesis doctoral, Universidad Autonoma de Barcelona. **2012**. pp 182-191
- [33] Lamus Blanco, C. R. Uso del análisis multivariado en la determinación SARA de crudos mediante la espectroscopia NIR. Tesis de maestría en química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. **2010**. pp 37-40
- [34] Coblenz, W. Investigations of Infrared Spectra. *Carnegie Institute Publication*. **1905**. p 35
- [35] Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem Soc.* **2003**. 14(2). pp 198-219
- [36] Macho, S. y Larrechi, S. Trends Anal. Chem. **2002**, 21. pp 799-806
- [37] Martens, H. y Naes, T. Multivariate calibration. New York: Jhon & Wiley, **1989**, p 348
- [38] Vilca, J. Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada. Mayagaez: Universidad de Puerto Rico, 2004. p 89
- [39] Steiner, J., Termonia, Y., y Deltour, J. *Analytical Chemometrics*. **1972**, 44. p 1906

- [40] Geladi, P. Notes on the History and Nature of Partial Least Squares (PLS) modeling. *Journal of Chemometrics*. **1988**, 2. pp 231-245
- [41] Williams, P. et al. *Cereal Chem.* **1984**, 61. pp 158-165
- [42] Barnes, R. , Dhanoa, M. y Lister, S. *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43. pp 772-777
- [43] Meléndez, L., & Lache, A. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Tesis de pregrado en química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, **2010**, p 115
- [44] Barlow, C. H., et al. *Analytical Chemometrics*, 61, p 1989

## BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, O., REBUFA, C., DUPUY, N., & PERMANYER, A. K. Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. En: Talanta. 2008, vol. 75, pp 857-871

ALVES, J. C., et al. Determination of diesel quality parameter using support vector regression and near infrared spectroscopy for an in-line blending optimizer system. Fuel. Elsevier. Brasil, 2012, vol. 97, pp 710-712

ARANGO, Jorge Humberto. Calidad de los combustibles en Colombia. Bogotá D.C., 2009. Ecopetrol S.A.

BECERRA DE LIRA, L D F., et al. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*. Brasil. 2010, vol 89, pp 405-409

BUENO VELANDIA, A. Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Trabajo de grado. Maestría en química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2008.

CASTILLO MARTINEZ, M. Aplicación de la Espectroscopia NIR al control analítico de procesos de la industria química. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, 2007.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Acuerdo para la definición de parámetros de calidad para el despacho de productos refinados desde y hacia la

Refinería de Barrancabermeja (GRB) en los poliductos y oleoductos de la Vicepresidencia de Transporte y Logística (VIT). ECOPETROL. Bogotá, 2012.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Manual de operación de área externa. Refinería de Barrancabermeja. ECOPETROL, 2009.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Manual de operación de área externa. Barrancabermeja. ECOPETROL, Departamento de Materias Primas y Productos, 2014.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Mezcla de productos. Cartagena. ECOPETROL, Departamento de Economía, 1989.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Plan de calidad para la producción de Diésel en GRB. Barrancabermeja. ECOPETROL, Departamento de Materias Primas y Productos, 2014.

FERNANDES, David Douglas Sousa, et al. Determination of biodiésel content in biodiésel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. *Talanta*, 2011, vol. 87, p. 30-34.

FLÔRES FERRÃO Marco, DE SOUZA VIERA Mariela, PANTA PAZOS Rubén Edgardo, FACHINI Daniela, ENGEL GERBASE Annelise, MARDER Luciano. Simultaneous determination of quality parameters of biodiésel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. 2010

GANDUGLIA Federico. Manual de biocombustibles. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 2009

GARCÍA, P.A. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, 2014.

GELADI, P. Notes on the History and Nature of Partial Least Squares (PLS) modeling. En: Journal of Chemometrics. 1988. Vol. 2, pp 231-245.

GÓMEZ CABARCAS, Ernesto. OPERACIÓN NORMAL DEL SISTEMA DE DIESEL DE LA GRB (Revisión 4) “Entrada en operación Ecodiesel y HDT”. Barrancabermeja (Septiembre 14 de 2010)

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio, tesis y otros trabajos de grado. Sexta Actualización. Bogotá. ICONTEC, 2009.

LAMUS BLANCO, C. R. Uso del análisis multivariado en la determinación SARA de crudos mediante la espectroscopia NIR. Tesis de maestría en química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2010. pp 37-40

LAXALDE, J., et al. Characterization of heavy oils using near- infrared spectroscopy: Optimization of pre-processing methods and variable selection. *Analytica Chimica Acta*. 2011, vol. 705, pp 227-234

MACHO APARICIO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante: Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral. Tarragona, 2012.

MARTENS, H., & NAES, T. Multivariate calibration. New York; Jhon Wiley & Sons. 1989. p 348.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para química analítica. 4<sup>a</sup> ed., España; Prentice Hall. 2002. p 595.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. *Resolución No. 90963*. Bogotá. Septiembre 2014.

RUBINSON, K. A.; Rubinson, J. F. Análisis Instrumental, Prentice Hall Hispanoamericana S.A. Madrid; Editorial Pearson Educación. 2001. p 457

SAVITSKY, S. & GOLAY. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *En: Analytical Chemistry*. 1964. Vol. 36, pp 1627-1639.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Analysis, En: The Chemistry and Technology of Petroleum. Taylor and Francis Group, 4th ed.; U.S.A. 2007. pp 241-243.

STONE, M. J. Cross-validatory choice and assessment of statistical predictions. En: *Journal of the Royal Statistical Society*. 1974 Vol. B36, pp 111-147.

WOLD, S. Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal component models. En: *Technometrics*. 1978. Vol. 20, p 397.

ZAMORA, D. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas para el control de procesos y productos industriales: Aplicación de la espectroscopia NIR y la Espectroscopia de Movilidad Iónica (IMS). Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona. 2012.

## ANEXOS

### Anexo A. Matriz analítica de muestras diésel

No.	Muestra	Contenido de Biodiésel (% v/v)	No.	Muestra	T-95 (°C)	No.	Muestra	Punto de inflamación (°C)
		EN 14078			ASTM D86			ASTM D93
1	HHI4601	0	1	HHI4601	384,6	1	HHI4601	112,8
2	HHI4603	0	2	HHI4603	390,8	2	HHI4603	111
3	HHI4604	0	3	HHI4604	384,3	3	HHI4604	100
4	HHI4605	0	4	HHI4605	388,6	4	HHI4605	108
5	HHI4606	0	5	HHI4606	387,7	5	HHI4606	113
6	HHI4607	0	6	HHI4607	388	6	HHI4607	105,6
7	HHI4608	0	7	HHI4608	374,9	7	HHI4608	111
8	HHI4609	0	8	HHI4609	380,9	8	HHI4609	120
9	HHI4610	0	9	HHI4610	380,1	9	HHI4610	118
10	HHI4611	0	10	HHI4611	375	10	HHI4611	112
11	HHI4612	0	11	HHI4612	376,8	11	HHI4612	115,6
12	HHI4613	0	12	HHI4613	375,9	12	HHI4613	113
13	HHI4614	0	13	HHI4614	383,7	13	HHI4614	112,8
14	HHI4615	0	14	HHI4615	382	14	HHI4615	114
15	HHI4616	0	15	HHI4616	379,8	15	HHI4616	96,1
16	HHI4617	0	16	HHI4617	384,5	16	HHI4617	103,9
17	HHI4618	0	17	HHI4618	380,4	17	HHI4618	90,6
18	HHI4619	0	18	HHI4619	384,3	18	HHI4619	110
19	HHI4620	0	19	HHI4620	385,3	19	HHI4620	103,3
20	HHI4621	0	20	HHI4621	382,8	20	HHI4621	103,5
21	HHI4622	0	21	HHI4622	381,2	21	HHI4622	103
22	HHI4623	0	22	HHI4623	383,6	22	HHI4623	101,3
23	HHI4624	0	23	HHI4624	385,4	23	HHI4624	117,8
24	HHI4625	0	24	HHI4625	382,8	24	HHI4625	109,4
25	HHI4626	0	25	HHI4626	380,1	25	HHI4626	117,8
26	HHI4627	0	26	HHI4627	381,1	26	HHI4627	118,9
27	HHI4628	0	27	HHI4628	383,4	27	HHI4628	117,2

No.	Muestra	Contenido de Biodiésel (% v/v)	No.	Muestra	T-95 (°C)	No.	Muestra	Punto de inflamación (°C)
		EN 14078			ASTM D86			ASTM D93
28	HHI4629	0	28	HHI4629	381,4	28	HHI4629	118,3
29	HHI4630	0	29	HHI4630	380,7	29	HHI4630	118,9
30	UDD4566	0	30	UDD4567	254,9	30	UDD4566	49
31	UDD4567	0	31	UDD4568	269,4	31	UDD4567	49,4
32	UDD4568	0	32	UDD4569	261,9	32	UDD4568	50,5
33	UDD4569	0	33	UDD4570	262,7	33	UDD4569	49,5
34	UDD4570	0	34	UDD4571	263,9	34	UDD4570	49
35	UDD4571	0	35	UDD4572	263,8	35	UDD4571	51,7
36	UDD4572	0	36	BBI4515	347,2	36	UDD4572	48,5
37	UDD4573	0	37	BBI4516	336,6	37	UDD4573	50
38	BBI4515	0	38	BBI4517	335,8	38	BBI4515	62,8
39	BBI4516	0	39	BBI4518	339,9	39	BBI4516	62,8
40	BBI4517	0	40	BBI4519	336,8	40	BBI4517	64,4
41	BBI4518	0	41	BBI4520	340,7	41	BBI4518	62,2
42	BBI4519	0	42	BBI4521	345,2	42	BBI4519	62,2
43	BBI4520	0	43	BBI4522	353,3	43	BBI4520	62,8
44	BBI4521	0	44	BBI4523	354,7	44	BBI4521	63,9
45	BBI4522	0	45	BBI4524	349,7	45	BBI4522	65,6
46	BBI4523	0	46	BBI4525	352,6	46	BBI4523	65
47	BBI4524	0	47	BBI4526	344,1	47	BBI4524	63,3
48	BBI4525	0	48	BBI4527	340,8	48	BBI4525	64,4
49	BBI4526	0	49	BBI4528	340,3	49	BBI4526	62,8
50	BBI4527	0	50	BBI4529	336,4	50	BBI4527	62,8
51	BBI4528	0	51	BBI4530	336,1	51	BBI4528	62,8
52	BBI4529	0	52	BBI4531	338,4	52	BBI4529	62,8
53	BBI4530	0	53	BBI4532	338,8	53	BBI4530	60
54	BBI4531	0	54	BBI4533	340,2	54	BBI4531	62,8
55	BBI4532	0	55	BBI4534	343,6	55	BBI4532	61,7
56	BBI4533	0	56	BBI4535	342,3	56	BBI4533	63,3
57	BBI4534	0	57	BBI4536	344,5	57	BBI4534	62,8
58	BBI4535	0	58	BBI4537	343,3	58	BBI4535	62,2
59	BBI4536	0	59	BBI4538	342,6	59	BBI4536	60
60	BBI4537	0	60	BBI4539	338,5	60	BBI4538	62,9
61	BBI4538	0	61	BBI4540	339,9	61	BBI4539	62,2
62	BBI4539	0	62	BBI4541	342,2	62	BBI4540	62,8

No.	Muestra	Contenido de Biodiésel (% v/v)	No.	Muestra	T-95 (°C)	No.	Muestra	Punto de inflamación (°C)
		EN 14078			ASTM D86			ASTM D93
63	BBI4540	0	63	BBI4542	343,2	63	BBI4541	62,2
64	BBI4541	0	64	BBI4543	355,4	64	BBI4542	52,2
65	BBI4542	0	65	EEI4544	365,7	65	BBI4543	61,7
66	BBI4543	0	66	EEI4545	369	66	EEI4544	79
67	EEI4545	1,92	67	EEI4546	368	67	EEI4545	72
68	EEI4546	1,97	68	EEI4547	370,2	68	EEI4546	75
69	EEI4547	1,93	69	EEI4548	377,6	69	EEI4547	75,5
70	EEI4548	0,46	70	EEI4549	349,1	70	EEI4548	100,5
71	EEI4549	0,72	71	EEI4550	366,5	71	EEI4549	68
72	EEI4550	2,26	72	EEI4551	368,9	72	EEI4550	80,5
73	EEI4551	1,79	73	EEI4552	359,8	73	EEI4551	75
74	EEI4552	2,2	74	EEI4553	369	74	EEI4552	72,5
75	EEI4555	2,18	75	EEI4554	368,9	75	EEI4553	77,8
76	EEI4556	2,12	76	EEI4555	368,2	76	EEI4554	76,5
77	EEI4557	2,02	77	EEI4556	363,4	77	EEI4555	72,5
78	EEI4558	2,12	78	EEI4557	508,7	78	EEI4556	68,5
79	EEI4559	2,11	79	EEI4558	515,5	79	EEI4557	70
80	EEI4560	2,66	80	EEI4559	368,3	80	EEI4558	69
81	EEI4561	2,23	81	EEI4560	369,6	81	EEI4559	70
82	EEI4562	2,01	82	EEI4561	367,3	82	EEI4560	84
83	EEI4563	2,28	83	EEI4562	507,8	83	EEI4561	80
84	EEI4564	2,08	84	EEI4563	510,8	84	EEI4562	75,5
85	EEI4565	2,18	85	EEI4564	363,9	85	EEI4563	81
86	RRI4574	1,8	86	EEI4565	365,4	86	EEI4564	79,5
87	RRI4575	1,9	87	RRI4574	357,2	87	EEI4565	79,5
88	RRI4576	1,7	88	RRI4575	366,4	88	RRI4574	75,6
89	RRI4577	1,82	89	RRI4576	366,3	89	RRI4575	78,9
90	RRI4578	2,4	90	RRI4577	375,5	90	RRI4576	77,8
91	RRI4579	2,4	91	RRI4578	364,7	91	RRI4577	74,4
92	RRI4582	1,9	92	RRI4579	367,7	92	RRI4578	76,7
93	RRI4583	1,7	93	RRI4580	368	93	RRI4579	76,7
94	RRI4584	1,95	94	RRI4581	371,4	94	RRI4580	77,8
95	RRI4585	1,6	95	RRI4582	354,2	95	RRI4581	79
96	RRI4586	2,3	96	RRI4583	363,9	96	RRI4582	65,6
97	RRI4587	2,1	97	RRI4584	367,5	97	RRI4583	78,9

No.	Muestra	Contenido de Biodiésel (% v/v)	No.	Muestra	T-95 (°C)	No.	Muestra	Punto de inflamación (°C)
		EN 14078			ASTM D86			ASTM D93
98	RRI4588	2,2	98	RRI4585	363,7	98	RRI4584	79,4
99	RRI4589	2,01	99	RRI4586	356,2	99	RRI4585	73
100	RRI4590	1,8	100	RRI4587	356,7	100	RRI4586	73,3
101	RRI4591	1,94	101	RRI4588	360,4	101	RRI4587	66,7
102	RRI4592	1,88	102	RRI4589	364,8	102	RRI4588	74,4
103	RRI4593	1,84	103	RRI4590	367,9	103	RRI4589	75
104	RRI4594	1,79	104	RRI4591	368,6	104	RRI4590	77,2
105	RRI4595	1,9	105	RRI4592	368,8	105	RRI4591	78,9
106	RRI4596	2,96	106	RRI4593	369,5	106	RRI4592	71,1
107	RRI4597	1,9	107	RRI4594	370,4	107	RRI4593	76,7
108	RRI4598	1,99	108	RRI4595	369,6	108	RRI4594	72,8
109	RRI4599	2,03	109	RRI4596	349,4	109	RRI4595	77,8
110	RRI4600	2,2	110	RRI4597	373,3	110	RRI4596	71,1
111	EET4699	2,09	111	RRI4598	363,6	111	RRI4597	79,4
112	EET4700	2,06	112	RRI4599	369,7	112	RRI4598	76,7
113	EET4701	2,15	113	RRI4600	370,3	113	RRI4599	75
114	EET4702	2,07	114	EET4699	363,4	114	RRI4600	80,5
115	EET4703	1,93	115	EET4700	368,6	115	EET4699	76,1
116	EET4704	2,12	116	EET4701	364,2	116	EET4700	71,1
117	EET4705	2,03	117	EET4702	369,2	117	EET4701	72,2
118	EET4706	1,87	118	EET4703	367	118	EET4702	72,2
119	EET4707	2,19	119	EET4704	367,3	119	EET4703	68,3
120	EET4708	2,2	120	EET4705	358,3	120	EET4704	75
121	EET4709	2,2	121	EET4706	369,3	121	EET4705	74,4
122	EET4710	2,1	122	EET4707	364	122	EET4706	73,9
123	EET4711	2,17	123	EET4708	367,9	123	EET4707	76,7
124	EET4712	1,88	124	EET4709	367,8	124	EET4708	81,1
125	EET4713	2,04	125	EET4710	370	125	EET4709	78,9
			126	EET4711	369,4	126	EET4710	71,7
			127	EET4712	369,4	127	EET4711	73,9
			128	EET4713	369,8	128	EET4712	73,9
						129	EET4713	77,2

**Anexo B. Predicción del modelo R-PLS del contenido de biocombustible en  
muestras de biodiésel**

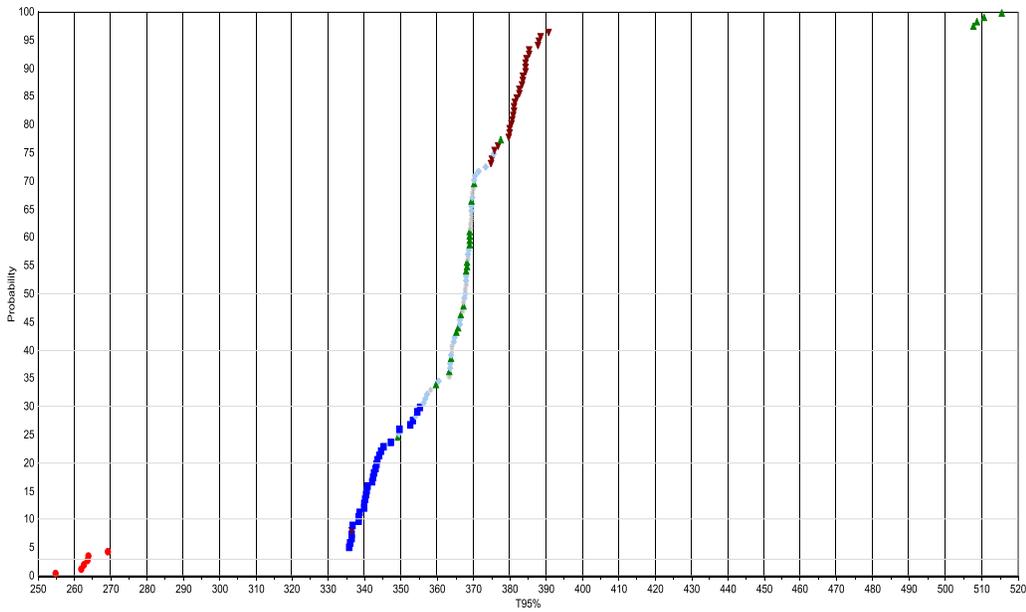
<b>No.</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia (%)</b>	<b>Predicho (%)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error Relativo (%)</b>
1	<b>HHI4601</b>	0	0	0	0
2	<b>HHI4603</b>	0	0	0	0
3	<b>HHI4604</b>	0	0	0	0
4	<b>HHI4605</b>	0	0	0	0
5	<b>HHI4606</b>	0	0	0	0
6	<b>HHI4607</b>	0	0	0	0
7	<b>HHI4608</b>	0	0	0	0
8	<b>HHI4609</b>	0	0	0	0
9	<b>HHI4610</b>	0	0	0	0
10	<b>HHI4611</b>	0	0	0	0
11	<b>HHI4612</b>	0	0	0	0
12	<b>HHI4613</b>	0	0	0	0
13	<b>HHI4614</b>	0	0	0	0
14	<b>HHI4615</b>	0	0	0	0
15	<b>HHI4616</b>	0	0	0	0
16	<b>HHI4617</b>	0	0	0	0
17	<b>HHI4618</b>	0	0	0	0
18	<b>HHI4619</b>	0	0	0	0
19	<b>HHI4620</b>	0	0	0	0
20	<b>HHI4621</b>	0	0	0	0
21	<b>HHI4622</b>	0	0	0	0
22	<b>HHI4623</b>	0	0	0	0
23	<b>HHI4624</b>	0	0	0	0
24	<b>HHI4625</b>	0	0	0	0
25	<b>HHI4626</b>	0	0	0	0
26	<b>HHI4627</b>	0	0	0	0
27	<b>HHI4628</b>	0	0	0	0
28	<b>HHI4629</b>	0	0	0	0

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
29	<b>HHI4630</b>	0	0	0	0
30	<b>UDD4566</b>	0	0	0	0
31	<b>UDD4567</b>	0	0	0	0
32	<b>UDD4568</b>	0	0	0	0
33	<b>UDD4569</b>	0	0	0	0
34	<b>UDD4570</b>	0	0	0	0
35	<b>UDD4571</b>	0	0	0	0
36	<b>UDD4572</b>	0	0	0	0
37	<b>UDD4573</b>	0	0	0	0
38	<b>BBI4515</b>	0	0	0	0
39	<b>BBI4516</b>	0	0	0	0
40	<b>BBI4517</b>	0	0	0	0
41	<b>BBI4518</b>	0	0	0	0
42	<b>BBI4519</b>	0	0	0	0
43	<b>BBI4520</b>	0	0	0	0
44	<b>BBI4521</b>	0	0	0	0
45	<b>BBI4522</b>	0	0	0	0
46	<b>BBI4523</b>	0	0	0	0
47	<b>BBI4524</b>	0	0	0	0
48	<b>BBI4525</b>	0	0	0	0
49	<b>BBI4526</b>	0	0	0	0
50	<b>BBI4527</b>	0	0	0	0
51	<b>BBI4528</b>	0	0	0	0
52	<b>BBI4529</b>	0	0	0	0
53	<b>BBI4530</b>	0	0	0	0
54	<b>BBI4531</b>	0	0	0	0
55	<b>BBI4532</b>	0	0	0	0
56	<b>BBI4533</b>	0	0	0	0
57	<b>BBI4534</b>	0	0	0	0
58	<b>BBI4535</b>	0	0	0	0
59	<b>BBI4536</b>	0	0	0	0
60	<b>BBI4537</b>	0	0	0	0
61	<b>BBI4538</b>	0	0	0	0
62	<b>BBI4539</b>	0	0	0	0
63	<b>BBI4540</b>	0	0	0	0

<b>No.</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia (%)</b>	<b>Predicho (%)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error Relativo (%)</b>
64	<b>BBI4541</b>	0	0	0	0
65	<b>BBI4542</b>	0	0	0	0
66	<b>BBI4543</b>	0	0	0	0
67	<b>EEI4545</b>	1,92	1,89	-0,03	1,50
68	<b>EEI4546</b>	1,97	2,00	0,03	1,55
69	<b>EEI4547</b>	1,93	2,00	0,07	3,38
70	<b>EEI4548</b>	0,46	0,48	0,02	3,40
71	<b>EEI4549</b>	0,72	0,61	-0,11	14,66
72	<b>EEI4550</b>	2,26	2,28	0,02	1,04
73	<b>EEI4551</b>	1,79	1,85	0,06	3,10
74	<b>EEI4552</b>	2,20	2,25	0,05	2,49
75	<b>EEI4555</b>	2,18	2,20	0,02	0,81
76	<b>EEI4556</b>	2,12	2,20	0,08	3,86
77	<b>EEI4557</b>	2,02	2,08	0,06	2,88
78	<b>EEI4558</b>	2,12	2,16	0,04	2,10
79	<b>EEI4559</b>	2,11	2,18	0,07	3,41
80	<b>EEI4560</b>	2,66	2,60	-0,06	2,12
81	<b>EEI4561</b>	2,23	2,33	0,10	4,58
82	<b>EEI4562</b>	2,01	2,10	0,09	4,42
83	<b>EEI4563</b>	2,28	2,35	0,07	2,85
84	<b>EEI4564</b>	2,08	2,22	0,14	6,69
85	<b>EEI4565</b>	2,18	2,21	0,03	1,55
86	<b>RRI4574</b>	1,80	1,67	-0,13	7,32
87	<b>RRI4575</b>	1,90	1,78	-0,12	6,54
88	<b>RRI4576</b>	1,70	1,79	0,09	5,25
89	<b>RRI4577</b>	1,82	1,80	-0,02	0,86
90	<b>RRI4578</b>	2,40	2,41	0,01	0,36
91	<b>RRI4579</b>	2,40	2,35	-0,05	2,23
92	<b>RRI4582</b>	1,90	1,77	-0,13	7,08
93	<b>RRI4583</b>	1,70	1,71	0,01	0,79
94	<b>RRI4584</b>	1,95	1,85	-0,10	5,05
95	<b>RRI4586</b>	2,30	2,16	-0,14	6,14
96	<b>RRI4587</b>	2,10	2,20	0,10	4,66
97	<b>RRI4588</b>	2,20	2,09	-0,11	4,81
98	<b>RRI4589</b>	2,01	2,02	0,01	0,29

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
99	<b>RRI4590</b>	1,80	1,77	-0,03	1,88
100	<b>RRI4591</b>	1,94	1,84	-0,10	5,15
101	<b>RRI4592</b>	1,88	1,85	-0,03	1,55
102	<b>RRI4593</b>	1,84	1,74	-0,10	5,43
103	<b>RRI4594</b>	1,79	1,79	0,00	0,10
104	<b>RRI4595</b>	1,90	1,85	-0,05	2,75
105	<b>RRI4596</b>	2,96	2,91	-0,05	1,57
106	<b>RRI4597</b>	1,90	1,76	-0,14	7,59
107	<b>RRI4598</b>	1,99	1,93	-0,06	2,78
108	<b>RRI4599</b>	2,03	2,07	0,04	2,12
109	<b>RRI4600</b>	2,20	2,33	0,13	5,72
110	<b>EET4699</b>	2,09	2,16	0,07	3,43
111	<b>EET4700</b>	2,06	2,14	0,08	4,03
112	<b>EET4701</b>	2,15	2,19	0,04	1,88
113	<b>EET4702</b>	2,07	2,11	0,04	1,73
114	<b>EET4703</b>	1,93	1,97	0,04	2,22
115	<b>EET4704</b>	2,12	2,21	0,09	4,13
116	<b>EET4705</b>	2,03	2,10	0,07	3,46
117	<b>EET4706</b>	1,87	1,93	0,06	2,94
118	<b>EET4707</b>	2,19	2,06	-0,13	6,08
119	<b>EET4708</b>	2,20	2,05	-0,15	7,03
120	<b>EET4709</b>	2,20	2,06	-0,14	6,20
121	<b>EET4710</b>	2,10	1,97	-0,13	6,41
122	<b>EET4711</b>	2,17	2,04	-0,13	5,92
123	<b>EET4712</b>	1,88	1,95	0,07	3,74
124	<b>EET4713</b>	2,04	2,12	0,08	3,94

**Anexo C. Ilustración gráfica de la distribución de los valores de referencia del parámetro T-95**



**Anexo D. Predicción del modelo R-PLS de la T-95 en muestras de biodiésel**

<b>No.</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia (%)</b>	<b>Predicho (%)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error Relativo (%)</b>
1	<b>BBI4515</b>	347,2	344,6176	-3	0,74
2	<b>BBI4516</b>	336,6	342,9551	6	1,89
3	<b>BBI4517</b>	335,8	343,0966	7	2,17
4	<b>BBI4518</b>	339,9	336,4319	-3	1,02
5	<b>BBI4519</b>	336,8	339,0404	2	0,67
6	<b>BBI4520</b>	340,7	340,2965	0	0,12
7	<b>BBI4521</b>	345,2	342,4084	-3	0,81
8	<b>BBI4522</b>	353,3	346,686	-7	1,87
9	<b>BBI4523</b>	354,7	346,5895	-8	2,29
10	<b>BBI4524</b>	349,7	347,0738	-3	0,75
11	<b>BBI4525</b>	352,6	352,0905	-1	0,14
12	<b>BBI4526</b>	344,1	341,9185	-2	0,63
13	<b>BBI4527</b>	340,8	346,5176	6	1,68
14	<b>BBI4528</b>	340,3	346,826	7	1,92
15	<b>BBI4529</b>	336,4	342,4699	6	1,80
16	<b>BBI4530</b>	336,1	340,352	4	1,27
17	<b>BBI4531</b>	338,4	338,9436	1	0,16
18	<b>BBI4532</b>	338,8	340,7657	2	0,58
19	<b>BBI4533</b>	340,2	342,1961	2	0,59
20	<b>BBI4534</b>	343,6	340,7207	-3	0,84
21	<b>BBI4535</b>	342,3	340,9823	-1	0,38
22	<b>BBI4536</b>	344,5	341,1983	-3	0,96
23	<b>BBI4537</b>	343,3	343,64	0	0,10
24	<b>BBI4538</b>	342,6	338,993	-4	1,05
25	<b>BBI4539</b>	338,5	341,331	3	0,84
26	<b>BBI4540</b>	339,9	342,6905	3	0,82
27	<b>BBI4541</b>	342,2	339,9675	-2	0,65
28	<b>BBI4542</b>	343,2	344,9049	2	0,50
29	<b>EEl4544</b>	365,7	366,4834	1	0,21

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
30	<b>EEI4545</b>	369	365,4277	-4	0,97
31	<b>EEI4546</b>	368	361,9098	-6	1,65
32	<b>EEI4547</b>	370,2	368,4113	-2	0,48
33	<b>EEI4550</b>	366,5	368,645	2	0,59
34	<b>EEI4551</b>	368,9	366,6354	-2	0,61
35	<b>EEI4552</b>	359,8	366,9887	7	2,00
36	<b>EEI4553</b>	369	371,095	2	0,57
37	<b>EEI4554</b>	368,9	371,5985	3	0,73
38	<b>EEI4555</b>	368,2	367,6975	-1	0,14
39	<b>EEI4556</b>	363,4	363,9623	1	0,15
40	<b>EEI4559</b>	368,3	365,025	-3	0,89
41	<b>EEI4560</b>	369,6	375,3098	6	1,54
42	<b>EEI4561</b>	367,3	369,8028	3	0,68
43	<b>EEI4564</b>	363,9	367,7775	4	1,07
44	<b>EEI4565</b>	365,4	370,0622	5	1,28
45	<b>HHI4601</b>	384,6	382,7075	-2	0,49
46	<b>HHI4603</b>	390,8	383,144	-8	1,96
47	<b>HHI4604</b>	384,3	380,6987	-4	0,94
48	<b>HHI4605</b>	388,6	381,2067	-7	1,90
49	<b>HHI4606</b>	387,7	381,7747	-6	1,53
50	<b>HHI4607</b>	388	383,8123	-4	1,08
51	<b>HHI4608</b>	374,9	384,0931	9	2,45
52	<b>HHI4609</b>	380,9	382,7604	2	0,49
53	<b>HHI4610</b>	380,1	381,282	1	0,31
54	<b>HHI4611</b>	375	383,903	9	2,37
55	<b>HHI4612</b>	376,8	381,3414	5	1,21
56	<b>HHI4613</b>	375,9	383,945	8	2,14
57	<b>HHI4614</b>	383,7	383,5894	0	0,03
58	<b>HHI4615</b>	382	380,7008	-1	0,34
59	<b>HHI4616</b>	379,8	377,7112	-2	0,55
60	<b>HHI4617</b>	384,5	380,4099	-4	1,06
61	<b>HHI4618</b>	380,4	376,4977	-4	1,03
62	<b>HHI4619</b>	384,3	383,0479	-1	0,33
63	<b>HHI4620</b>	385,3	383,8495	-1	0,38
64	<b>HHI4621</b>	382,8	383,6617	1	0,23

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
65	<b>HHI4622</b>	381,2	380,8458	0	0,09
66	<b>HHI4623</b>	383,6	380,4779	-3	0,81
67	<b>HHI4624</b>	385,4	382,2628	-3,14	0,81
68	<b>HHI4625</b>	382,8	386,5085	3,71	0,97
69	<b>HHI4626</b>	380,1	385,9329	5,83	1,53
70	<b>HHI4627</b>	381,1	383,1266	2,03	0,53
71	<b>HHI4628</b>	383,4	384,0497	0,65	0,17
72	<b>HHI4629</b>	381,4	384,1091	2,71	0,71
73	<b>HHI4630</b>	380,7	383,6023	2,90	0,76
74	<b>RRI4574</b>	357,2	361,0087	3,81	1,07
75	<b>RRI4575</b>	366,4	364,5161	-1,88	0,51
76	<b>RRI4576</b>	366,3	366,4395	0,14	0,04
77	<b>RRI4577</b>	375,5	365,3654	-10,13	2,70
78	<b>RRI4578</b>	364,7	368,3151	3,62	0,99
79	<b>RRI4579</b>	367,7	365,5332	-2,17	0,59
80	<b>RRI4580</b>	368	367,5449	-0,46	0,12
81	<b>RRI4581</b>	371,4	372,1625	0,76	0,21
82	<b>RRI4582</b>	354,2	357,4236	3,22	0,91
83	<b>RRI4583</b>	363,9	366,4421	2,54	0,70
84	<b>RRI4584</b>	367,5	367,3594	-0,14	0,04
85	<b>RRI4585</b>	363,7	363,9418	0,24	0,07
86	<b>RRI4586</b>	356,2	364,0477	7,85	2,20
87	<b>RRI4587</b>	356,7	359,0219	2,32	0,65
88	<b>RRI4588</b>	360,4	365,5769	5,18	1,44
89	<b>RRI4589</b>	364,8	367,2196	2,42	0,66
90	<b>RRI4590</b>	367,9	360,994	-6,91	1,88
91	<b>RRI4591</b>	368,6	367,0089	-1,59	0,43
92	<b>RRI4592</b>	368,8	367,8405	-0,96	0,26
93	<b>RRI4593</b>	369,5	364,851	-4,65	1,26
94	<b>RRI4594</b>	370,4	363,582	-6,82	1,84
95	<b>RRI4595</b>	369,6	363,9617	-5,64	1,53
96	<b>RRI4596</b>	349,4	356,6701	7,27	2,08
97	<b>RRI4597</b>	373,3	368,018	-5,28	1,41
98	<b>RRI4598</b>	363,6	367,0491	3,45	0,95
99	<b>RRI4599</b>	369,7	361,1534	-8,55	2,31

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
100	<b>RRI4600</b>	370,3	367,9921	-2,31	0,62
101	<b>EET4699</b>	363,4	368,6913	5,29	1,46
102	<b>EET4700</b>	368,6	363,7066	-4,89	1,33
103	<b>EET4701</b>	364,2	371,7479	7,55	2,07
104	<b>EET4702</b>	369,2	363,5463	-5,65	1,53
105	<b>EET4703</b>	367	361,0609	-5,94	1,62
106	<b>EET4704</b>	367,3	365,0417	-2,26	0,61
107	<b>EET4705</b>	358,3	366,1133	7,81	2,18
108	<b>EET4706</b>	369,3	370,1782	0,88	0,24
109	<b>EET4707</b>	364	366,584	2,58	0,71
110	<b>EET4708</b>	367,9	369,7935	1,89	0,51
111	<b>EET4709</b>	367,8	370,5352	2,74	0,74
112	<b>EET4710</b>	370	364,7653	-5,23	1,41
113	<b>EET4711</b>	369,4	363,7305	-5,67	1,53
114	<b>EET4712</b>	369,4	363,6686	-5,73	1,55
115	<b>EET4713</b>	369,8	369,3138	-0,49	0,13

**Anexo E. Predicción del modelo R-PLS del punto de chispa en muestras de biodiésel**

<b>No.</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia (%)</b>	<b>Predicho (%)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error Relativo (%)</b>
1	<b>BBI4515</b>	62,8	65,93992	3	5,00
2	<b>BBI4516</b>	62,8	64,60226	2	2,87
3	<b>BBI4517</b>	64,4	61,04426	-3	5,21
4	<b>BBI4518</b>	62,2	60,72163	-1	2,38
5	<b>BBI4520</b>	62,8	61,33947	-1	2,33
6	<b>BBI4522</b>	65,6	64,15565	-1	2,20
7	<b>BBI4523</b>	65	62,98032	-2	3,11
8	<b>BBI4524</b>	63,3	63,20573	0	0,15
9	<b>BBI4525</b>	64,4	65,46603	1	1,66
10	<b>BBI4526</b>	62,8	63,45223	1	1,04
11	<b>BBI4527</b>	62,8	63,11108	0	0,50
12	<b>BBI4528</b>	62,8	62,80926	0	0,01
13	<b>BBI4529</b>	62,8	61,48631	-1	2,09
14	<b>BBI4531</b>	62,8	60,97836	-2	2,90
15	<b>BBI4532</b>	61,7	61,24218	0	0,74
16	<b>BBI4533</b>	63,3	63,76459	0	0,73
17	<b>BBI4534</b>	62,8	62,03655	-1	1,22
18	<b>BBI4535</b>	62,2	65,19888	3	4,82
19	<b>BBI4536</b>	60	64,57951	5	7,63
20	<b>BBI4538</b>	62,9	63,20692	0	0,49
21	<b>BBI4539</b>	62,2	62,82164	1	1,00
22	<b>BBI4540</b>	62,8	63,51578	1	1,14
23	<b>BBI4541</b>	62,2	61,36381	-1	1,34
24	<b>BBI4543</b>	61,7	58,81864	-3	4,67
25	<b>E EI4544</b>	79	76,18407	-3	3,56
26	<b>E EI4545</b>	72	79,64436	8	10,62
27	<b>E EI4546</b>	75	76,26076	1	1,68
28	<b>E EI4547</b>	75,5	77,40309	2	2,52
29	<b>E EI4550</b>	80,5	75,73593	-5	5,92

<b>No.</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia (%)</b>	<b>Predicho (%)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error Relativo (%)</b>
30	<b>EEI4551</b>	75	77,20853	2	2,94
31	<b>EEI4552</b>	72,5	72,94675	0	0,62
32	<b>EEI4553</b>	77,8	76,28394	-2	1,95
33	<b>EEI4554</b>	76,5	76,61163	0	0,15
34	<b>EEI4555</b>	72,5	71,63896	-1	1,19
35	<b>EEI4556</b>	68,5	66,71019	-2	2,61
36	<b>EEI4557</b>	70	70,02272	0	0,03
37	<b>EEI4558</b>	69	65,76278	-3	4,69
38	<b>EEI4559</b>	70	69,12601	-1	1,25
39	<b>EEI4561</b>	80	77,98225	-2	2,52
40	<b>EEI4562</b>	75,5	75,90601	0	0,54
41	<b>EEI4563</b>	81	78,10253	-3	3,58
42	<b>EEI4564</b>	79,5	76,6608	-3	3,57
43	<b>EEI4565</b>	79,5	78,68186	-1	1,03
44	<b>HHI4601</b>	112,8	111,6293	-1	1,04
45	<b>HHI4603</b>	111	111,5058	1	0,46
46	<b>HHI4606</b>	113	111,42	-2	1,40
47	<b>HHI4608</b>	111	114,9259	4	3,54
48	<b>HHI4609</b>	120	115,1805	-5	4,02
49	<b>HHI4610</b>	118	115,6861	-2	1,96
50	<b>HHI4611</b>	112	114,8714	3	2,56
51	<b>HHI4612</b>	115,6	113,9508	-2	1,43
52	<b>HHI4613</b>	113	114,0528	1	0,93
53	<b>HHI4614</b>	112,8	112,8237	0	0,02
54	<b>HHI4615</b>	114	113,8982	0	0,09
55	<b>HHI4619</b>	110	115,0046	5	4,55
56	<b>HHI4624</b>	117,8	114,2095	-4	3,05
57	<b>HHI4625</b>	109,4	117,7654	8	7,65
58	<b>HHI4626</b>	117,8	115,6445	-2	1,83
59	<b>HHI4627</b>	118,9	114,6321	-4	3,59
60	<b>HHI4628</b>	117,2	113,5773	-4	3,09
61	<b>HHI4629</b>	118,3	115,1508	-3	2,66
62	<b>HHI4630</b>	118,9	116,3421	-3	2,15
63	<b>RRI4574</b>	75,6	75,6973	0	0,13
64	<b>RRI4575</b>	78,9	78,8566	0	0,06

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
65	<b>RRI4576</b>	77,8	80,43574	3	3,39
66	<b>RRI4577</b>	74,4	76,58099	2	2,93
67	<b>RRI4578</b>	76,7	74,106	-2,59	3,38
68	<b>RRI4579</b>	76,7	74,15358	-2,55	3,32
69	<b>RRI4580</b>	77,8	78,76524	0,97	1,24
70	<b>RRI4581</b>	79	80,46648	1,47	1,86
71	<b>RRI4583</b>	78,9	80,70403	1,80	2,29
72	<b>RRI4584</b>	79,4	81,81327	2,41	3,04
73	<b>RRI4585</b>	73	74,24635	1,25	1,71
74	<b>RRI4586</b>	73,3	70,07206	-3,23	4,40
75	<b>RRI4588</b>	74,4	75,20555	0,81	1,08
76	<b>RRI4589</b>	75	79,73778	4,74	6,32
77	<b>RRI4590</b>	77,2	69,83152	-7,37	9,54
78	<b>RRI4591</b>	78,9	81,19524	2,30	2,91
79	<b>RRI4593</b>	76,7	79,11338	2,41	3,15
80	<b>RRI4594</b>	72,8	75,6416	2,84	3,90
81	<b>RRI4595</b>	77,8	77,11119	-0,69	0,89
82	<b>RRI4597</b>	79,4	78,71029	-0,69	0,87
83	<b>RRI4598</b>	76,7	75,62428	-1,08	1,40
84	<b>RRI4599</b>	75	73,43674	-1,56	2,08
85	<b>RRI4600</b>	80,5	77,9186	-2,58	3,21
86	<b>UDD4566</b>	49	48,35396	-0,65	1,32
87	<b>UDD4567</b>	49,4	48,06997	-1,33	2,69
88	<b>UDD4568</b>	50,5	47,97889	-2,52	4,99
89	<b>UDD4569</b>	49,5	49,47482	-0,03	0,05
90	<b>UDD4570</b>	49	51,02454	2,02	4,13
91	<b>UDD4571</b>	51,7	49,70979	-1,99	3,85
92	<b>UDD4572</b>	48,5	48,72673	0,23	0,47
93	<b>UDD4573</b>	50	53,24892	3,25	6,50
94	<b>EET4699</b>	76,1	74,0089	-2,09	2,75
95	<b>EET4700</b>	71,1	72,62682	1,53	2,15
96	<b>EET4701</b>	72,2	74,49045	2,29	3,17
97	<b>EET4702</b>	72,2	71,79845	-0,40	0,56
98	<b>EET4703</b>	68,3	66,78729	-1,51	2,21
99	<b>EET4704</b>	75	71,4173	-3,58	4,78

No.	Muestra	Referencia (%)	Predicho (%)	Residual	Error Relativo (%)
100	<b>EET4705</b>	74,4	74,38252	-0,02	0,02
101	<b>EET4706</b>	73,9	76,06456	2,16	2,93
102	<b>EET4707</b>	76,7	78,3547	1,65	2,16
103	<b>EET4708</b>	81,1	82,37823	1,28	1,58
104	<b>EET4709</b>	78,9	84,98995	6,09	7,72
105	<b>EET4710</b>	71,7	76,23234	4,53	6,32
106	<b>EET4711</b>	73,9	74,71449	0,81	1,10
107	<b>EET4712</b>	73,9	77,27371	3,37	4,57
108	<b>EET4713</b>	77,2	79,49729	2,30	2,98