

**PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS COQUES OBTENIDOS EN LOS  
PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO  
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ART Y QUIMIOMETRÍA**

**NELLY ANDREA RODRÍGUEZ LANCHEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS COQUES OBTENIDOS EN LOS  
PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO  
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ART Y QUIMIOMETRÍA**

**NELLY ANDREA RODRÍGUEZ LANCHEROS**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

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

**Co-director  
ADAN YOVANI LEON BERMUDEZ.  
Ing. Químico, M.Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

## *Dedicatoria*

*A Dios,  
Por regalarme el don de la vida y darme  
la fortaleza para culminar esta hermosa etapa,  
siempre guiándome por el mejor camino.*

*A mis padres,  
Nelly Lancheros y Rafael Rodríguez  
por ser el motor que impulsa mi vida.  
Gracias por el ejemplo de perseverancia  
y constancia para alcanzar las metas.  
Este triunfo es por y para ustedes.  
Los amo inmensamente!!!*

*A mis abuelos,  
Héctor Lancheros y Rosa Turca  
por sus oraciones y estar pendientes de mí,  
son los mejores ejemplos a seguir.*

*A mi pareja,  
Jaíro Boada por acompañarme y ser  
mi guía, apoyo y fortaleza en este proceso.  
Gracias por su infinito amor, comprensión y  
dedicación he podido culminar esta meta.  
Eres mi ejemplo de superación y perseverancia.  
I love you!!*

*A mis amigos,  
Por estar a mi lado y creer en mí.  
Gracias a Luis Fernando por su ayuda, consejos  
y apoyo en el desarrollo de este proyecto.  
Más que mi amigo eres el hermano que no tuve.*

## AGRADECIMIENTOS

Al doctor **Enrique Mejía Ospino**, por su atención, tiempo y valiosos aportes para llevar a término este trabajo.

Al magister **Adán Yovani León Bermúdez** por su gestión, dedicación y colaboración la cual fue crucial para la ejecución del proyecto.

Al **Grupo de Investigaciones en Corrosión - GIC**, por la disponibilidad de equipos e instalaciones.

Al **Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular del parque tecnológico de Guatiguara – LEAM**, por permitirme el uso de su equipo para el desarrollo de la investigación.

Al **Laboratorio de Planta de Aceros – UIS**, por su disponibilidad en los recursos para realizar el trabajo y en especial a Don Ambrosio por haber compartido sus conocimientos los cuales fueron de gran ayuda.

A la **Universidad Industrial de Santander**, por forjar mi futuro y permitirme parte de la comunidad UIS.

Al Director, Profesores, Técnicos de Soporte y Personal Administrativo de la **Escuela de Ingeniería Química**, por la ayuda brindada durante todo este proceso.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
1.1 ETAPA I: SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	21
1.2 ETAPA II: CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	22
1.2.1 Análisis próximo (en base seca).....	22
1.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ART.....	23
1.3 ETAPA III: CONSTRUCCIÓN DE MODELOS MULTIVARIABLES.....	25
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	28
2.1 ANÁLISIS PRÓXIMO .....	28
2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR .....	29
2.3.1 Análisis por componentes principales PCA.....	32
2.3.2 Calibración del modelo de regresión PLS para las propiedades fisicoquímicas. .....	33

2.3.3 Validación del modelo de regresión PLS para las propiedades fisicoquímicas.	
.....	36
3. CONCLUSIONES .....	38
4. RECOMENDACIONES.....	39
REFERENCIAS .....	40
BIBLIOGRAFIA.....	49
ANEXOS.....	58

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis próximo de las muestras de coque .....	28
Tabla 2. Grupos funcionales y longitudes de onda presentes en coques de fondos de vacío por espectroscopia de Infrarrojo. ....	30
Tabla 3. Varianza acumulada de los componentes principales (CP) de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque. ....	32
Tabla 4. Parámetros estadísticos de los modelos PLS para la predicción de las propiedades fisicoquímicas. ....	34
Tabla 5. Porcentaje del error global de predicción del modelo para cada propiedad de las muestras de coque. ....	35

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de la metodología experimental .....	21
Figura 2. Prueba de repetibilidad del espectrofotómetro FTIR-ATR .....	24
Figura 3. Espectros FTIR-ATR normalizados para muestras de coque (corrección de línea base, área y derivada de Golay) .....	26
Figura 4. Espectros FTIR-ATR de coques obtenidos a partir de un fondo de vacío en los procesos de conversión: (a) craqueo térmico y (b) hidroconversión. ....	29
Figura 5. Asignación de bandas para el espectro de infrarrojo FTIR-ATR, de coques obtenidos a partir de un mismo fondo de vacío. ....	30
Figura 6. Curvas de calibración y validación para el contenido de (a) material volátil MV, (b) cenizas CZ, (c) carbono fijo CF y (d) poder calorífico PCal. ....	36

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Fracciones S.A.R.A .....	58
Anexo B. Celda de reflectancia total atenuada (ATR).....	61
Anexo C. Poder calorífico .....	64
Anexo D. Pretratamiento de datos espectrales.....	67
Anexo E. Errores de calibración y de predicción.....	70
Anexo F. Análisis por componentes principales (PCA).....	71
Anexo G. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).....	76
Anexo H. Fundamentos matemáticos para el desarrollo de los modelos .....	77

## RESUMEN

**TÍTULO: PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS COQUES OBTENIDOS EN LOS PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ART Y QUIMIOMETRÍA\*.**

**AUTOR: RODRIGUEZ LANCHEROS, Nelly Andrea\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Coque de petróleo, análisis multivariable, quimiometría, espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, fondos de vacío.

**DESCRIPCIÓN:** Considerando el aumento en las reservas de los crudos pesados y la tendencia en la demanda de combustibles, se proyecta un alto incremento en la producción de fondos de vacío. Con el propósito de aprovechar estas cargas, se han venido mejorando e implementando los procesos de conversión hacia destilados y al mismo tiempo para mejorar su calidad. Sin embargo, a medida que se incrementan las condiciones de severidad (presión y temperatura) y el contenido de especies como resinas y asfaltenos se obtienen altas concentraciones de coque. Para proporcionar una idea de la calidad y propiedades de los coques en este estudio se seleccionaron setenta (70) muestras obtenidas a partir de fondos de vacío procesados bajo condiciones de craqueo térmico e hidroconversión. En cada uno de los coques seleccionados fueron caracterizadas las propiedades fisicoquímicas de carbono fijo, material volátil, cenizas y poder calorífico. Adicionalmente, para predecir estas propiedades se desarrolló una metodología de caracterización usando análisis multivariable con modelos de regresión sobre mínimos cuadrados parciales y espectroscopia en la región del infrarrojo medio (FTIR-ATR) en el rango espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , y bajo el análisis estadístico de componentes principales (PCA) se obtienen las longitudes de onda asociadas a las absorbancias que representan la mayor varianza en el espectro. La técnica de quimiometría empleada permite predecir las propiedades de los coques obtenidos a partir de fondos de vacío con respuestas confiables en cortos periodos de tiempo.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Químico, Ph.D. Co-director: Adan Yovani León Bermúdez, Ingeniero Químico, M.Sc.

## ABSTRACT

**TITLE: PREDICTION OF PROPERTIES OF COKE OBTAINED IN PROCESS OF CONVERSION FROM VACUUM RESIDUES BY USING SPECTROSCOPY INFRARED FTIR-ART AND CHEMOMETRICS\***

**AUTHOR:** RODRIGUEZ LANCHEROS, Nelly Andrea\*\*

**KEYWORDS:** Oil coke, multivariable analysis, chemometrics, infrared spectroscopy FTIR-ATR, vacuum residues.

**DESCRIPTION:** According to the trend of the heavy crudes and high demand of fuels, it is projected a considerable increase in the production of bottom vacuum residues. With the purpose of take advantage of these loads, the refineries have been implementing and improving the conversion processes in order to obtain a better quality production of distillates. However, as increasing the severity conditions ( pressure and temperature) and the species content of resins and asphaltenes, high concentrations of coke are obtained. To provide an insight into the quality and properties of coke, in this study were selected seventy (70) samples obtained from bottom vacuum residues processed under thermal cracking and hydro-conversion conditions. Cokes selected properties were characterized as fixed carbon, volatile matter, ash and calorific value. Additionally, to predict these properties, the characterization methodology was developed using multivariable analysis from the infrared spectroscopy (FTIR-ATR) in the spectral range from 4000 to 500  $\text{cm}^{-1}$ . Additionally, under the statistical analysis of principal component (PCA) it was possible to obtain the wavelength associated to the absorbance which represent the higher variance in the spectrum. The models obtained by chemometrics allow to predict the properties of the coke produced from bottom vacuum residues with reliable responses in short periods of time.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: Enrique Mejía Ospino, Chemist, Ph.D Co-director: Adán Yovani León Bermúdez, Chemical Engineer, M.Sc

## INTRODUCCIÓN

Las tendencias mundiales muestran una disminución en las reservas de los crudos livianos, por lo cual hay gran interés en el desarrollo de investigaciones direccionadas para la extracción de crudos pesados que los convierte hoy por hoy en una prioridad para la industria energética mundial.

De acuerdo con la consultora IHS Cera, América Latina cuenta con el 48% de las reservas recuperables de crudos pesados en el mundo y Colombia es el quinto mercado de la región con mayor potencial para la explotación de estos recursos [1]. En la actualidad, se estima que de la producción de petróleo de Colombia, el 45% corresponde a crudos pesados; y se espera que en el 2018 representen el 60% de las reservas producidas de hidrocarburos [2].

La industria del petróleo ha venido desarrollando estudios y herramientas para garantizar un mayor aprovechamiento de estos crudos, teniendo en cuenta que estas cargas presentan varios retos debido a su alto contenido de viscosidad, heteroátomos, metales y asfaltenos.

La refinación de petróleo, inicia con dos procesos que se operan en condiciones diferentes de temperatura y presión. El primero trabaja a presión atmosférica y 300°C donde se obtienen productos de valor como naftas, diésel, gas oíl y una fracción adicional conocida como fondo atmosférico; dicha fracción pasa a un segundo proceso de separación que opera a una presión de vacío cercana a los 20 mmHg y 530°C. En este proceso, se producen productos de interés comercial y una mezcla no destilable llamada fondos de vacío (FV) [3].

Los fondos de vacío difieren en su composición y naturaleza química [4], se consideran como una mezcla compleja y operacionalmente difícil de procesar, son conocidos como la fracción más compleja del petróleo. Además, estas cargas contienen el mayor porcentaje de las impurezas presentes en el crudo como azufre, nitrógeno y oxígeno [5], [6], [7] y metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio; los cuales se presentan en forma de óxidos, sales y como estructuras organometálicas tipo porfirina [8]. Considerando el método de separación SARA se puede decir que los FV están conformados por clases de familias de componentes conocidos como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [9], [10].

Los *saturados* son conocidos como alcanos o parafinas y están constituidos principalmente por hidrocarburos alifáticos y ramificados que tienen pesos moleculares promedios entre 400-700 [g/mol]. La fracción de *aromáticos* son estructuras con anillos aromáticos y nafténicos, presentan pesos moleculares promedio entre 600-900 [g/mol]. Las *resinas* son moléculas polares con características aromáticas, tienen una alta relación C/H y concentraciones considerables de heteroátomos de S, O y N. Las resinas se encuentran en estado sólido, son térmicamente frágiles y su peso molecular promedio está entre 900-1300 [g/mol] [4].

Por otra parte, los *asfaltenos* son moléculas altamente polares de naturaleza similar a las resinas, presentan mayor contenido de anillos poli aromáticos y poli cíclicos con pesos moleculares entre 1000 y 10000 [g/mol] [11], son insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular como heptano, hexano y pentano pero son solubles en solventes aromáticos como el tolueno, benceno y xileno, (**Anexo A**). Los asfaltenos tienen la mayor concentración de níquel, hierro y vanadio y alto contenido de N, O y S, de las cuatro fracciones. La polarizabilidad de los asfaltenos debido a su naturaleza aromática sirve para crear fuertes atracciones con partículas similares, especialmente resinas de alto peso molecular. La particularidad de sus

heterocompuestos formados y la escasa concentración de compuestos volátiles, evitan el fácil craqueo y por el contrario tienden a polimerizarse y condensarse hasta formar coque [12].

Con la finalidad de aprovechar al máximo los fondos de vacío hacia destilados medios, se han venido mejorando e implementando procesos de conversión de craqueo térmico e hidroconversión, con el propósito de convertir las fracciones de alto peso molecular en fracciones más livianas.

El *craqueo térmico* es un proceso de conversión aplicado en la descomposición de los constituyentes del petróleo a temperaturas superiores de 350°C y se realiza en la industria con vapor de agua, pero a nivel de investigación se desarrolla en atmósfera controlada con nitrógeno a fin de evitar la combustión, allí las moléculas de alto peso molecular son convertidas en moléculas de bajo peso molecular. Por tanto, debido a la complejidad de las cargas pesadas como son los FV y al elevado número de estructuras presentes, se producen simultáneamente y secuencialmente un gran número de reacciones químicas de ruptura o descomposición. En las reacciones primarias durante el rompimiento por radicales libres hay formación de parafinas, olefinas, ciclo-olefinas y aromáticos de diferente peso molecular. Entre tanto, en las reacciones secundarias, básicamente hay polimerización y condensación de las moléculas más pesadas que dan lugar a la formación de coque. En el proceso de *hidroconversión*, los hidrocarburos reaccionan con ayuda de un catalizador y en atmósfera con hidrógeno a presiones moderadas. En este proceso se reduce la selectividad hacia reacciones de condensación y en consecuencia se permite la producción de compuestos ligeros y la inhibición de formación de coque [13].

Por ejemplo, Reza et al. [14], Martínez et al. [15], y Hauser et al. [16], desarrollaron investigaciones relacionadas con la conversión de crudos pesados y fondos de vacío bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Los resultados indican que los rendimientos de los productos líquidos, gases y coque son afectados por la temperatura y el catalizador. Mientras tanto, los hidrocarburos de gran tamaño molecular se convierten en fracciones más pequeñas orientadas a productos ligeros con puntos de ebullición por debajo de 525°C, y una alta relación de H/C. La fracción de coque es producto del craqueo térmico de las cadenas alquílicas y la condensación de anillos aromáticos, y su rendimiento puede estar comprendido en el rango entre 20-40% en peso.

El coque es un subproducto de la refinación de petróleo crudo, con un alto poder calorífico y bajo contenido de cenizas el cual permite bajos costos de transporte, haciendo del coque de petróleo un combustible menos costoso que el carbón y otros combustibles líquidos pero sus propiedades fisicoquímicas y su composición dependen de la naturaleza del fondo de vacío y de las condiciones del proceso.

En los últimos años, la producción mundial de coque de petróleo conocido como Petcoque ha sido superior a 80 millones de toneladas al año [17], en consecuencia la industria petrolera ha buscado alternativas para darle uso de tal forma que este subproducto no se convierta en un residuo altamente contaminante. Entre las alternativas se encuentran: Tratamientos térmicos [18], combustión directa en la industria cementera [18], [19], aditivo en mezclas con carbones térmicos para la fabricación de coque metalúrgico y siderúrgico [17], [20], [21], producción de carbón activado, catalizadores y lubricantes sólidos, entre otros [18], [22], [23]. Sin embargo, su creciente disponibilidad es un aspecto a considerar para realizar una extensa caracterización del mismo y así determinar sus propiedades.

Según las normas ASTM D3172 y D5865 [24], [25] se establecen cuatro propiedades fisicoquímicas fundamentales: material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico; este último se añade con el fin de tener un análisis completo. Las propiedades del coque varían de acuerdo a su estructura química y distribución de anillos aromáticos y cadenas alquílicas. Por tanto, el material volátil, las cenizas y el carbono fijo expresan el análisis próximo y se deben a desprendimientos gaseosos de la materia orgánica, al residuo que queda después de la combustión y a la fracción no volátil obtenida del craqueo de las moléculas de gran tamaño. Además, el poder calorífico es una medida del valor energético del coque como combustible.

Desde el punto de vista industrial, hay interés en el desarrollo de herramientas y metodologías para realizar la caracterización de las propiedades en el menor tiempo posible. Esta idea ha cobrado importancia en la industria del petróleo, en la que es habitual el monitoreo y control de procesos.

La espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier en la región del infrarrojo medio con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), es una técnica que en los últimos años ha sido ampliamente utilizada como herramienta analítica en diversos campos debido a que presentan ventajas sobre otras técnicas analíticas, tales como capacidad de registrar información estructural de muestras sólidas y líquidas sin ningún pre-tratamiento, con alta simplicidad y rapidez de adquisición en los resultados [26], (**Anexo B**).

La espectroscopia de infrarrojo relaciona la interacción entre la radiación electromagnética y los cambios de estado de energía vibracional en muestras sólidas y líquidas [27], [28], [29]. Por tanto, en el espectro del infrarrojo medio comprendido entre  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  cada especie tiene una serie de bandas

asignadas a vibraciones de solo dos átomos de la molécula y su intensidad varía de acuerdo a la distribución y concentración de grupos funcionales característicos [30]. Cuando se emplean técnicas de espectroscopia para la predicción de propiedades fisicoquímicas de interés es necesario emplear técnicas de análisis multivariable [31].

La técnica de quimiometría es un método alternativo para la predicción de propiedades fisicoquímicas basadas en técnicas analíticas como la espectroscopia y métodos estadísticos de regresión lineal múltiple y mínimos cuadrados parciales. En la calibración convencional, la información química de un conjunto de soluciones depende de sólo una variable, es decir, de un número de onda que se relaciona con la concentración del soluto en la solución. Para el caso específico de la espectroscopia FTIR-ATR, raramente se puede emplear una única longitud de onda (análisis univariado) para fines cuantitativos. En la mayoría de los casos se requiere emplear varias regiones espectrales con el fin de obtener información suficiente para el desarrollo de un procedimiento analítico multivariado [31], [32], [33]. Por esta razón, esta disciplina se ha convertido en una herramienta importante en diferentes sectores de la industria.

Existe gran cantidad de métodos multivariados, por ello, la selección y aplicación de un método específico depende del objetivo propuesto, de las características de la muestra y de la complejidad del sistema en estudio. Por ejemplo, Kallevik et al. [34], en el trabajo realizado sobre caracterización de crudo y sus fracciones, encontraron que el análisis por componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) son técnicas quimiométricas que permiten obtener modelos para la predicción de diferentes propiedades a partir de datos espectroscópicos.

Hongfu et al. [35] desarrollaron modelos de predicción de propiedades para crudos de diferente naturaleza tales como análisis composicional SARA, densidad, viscosidad, entre otros, usando espectroscopia en el infrarrojo medio MIR con la celda de reflectancia total atenuada ATR y calibración multivariable, con la metodología propuesta lograron obtener mejores resultados de predicción.

Satya et al. [36] determinaron que las técnicas multivariantes combinadas con la espectroscopia de infrarrojo cercano NIR son una herramienta alterna para predecir ciertas propiedades contenidas en un crudo tales como carbono Conradson (CCR), análisis elemental (CHNS) y peso molecular (MW).

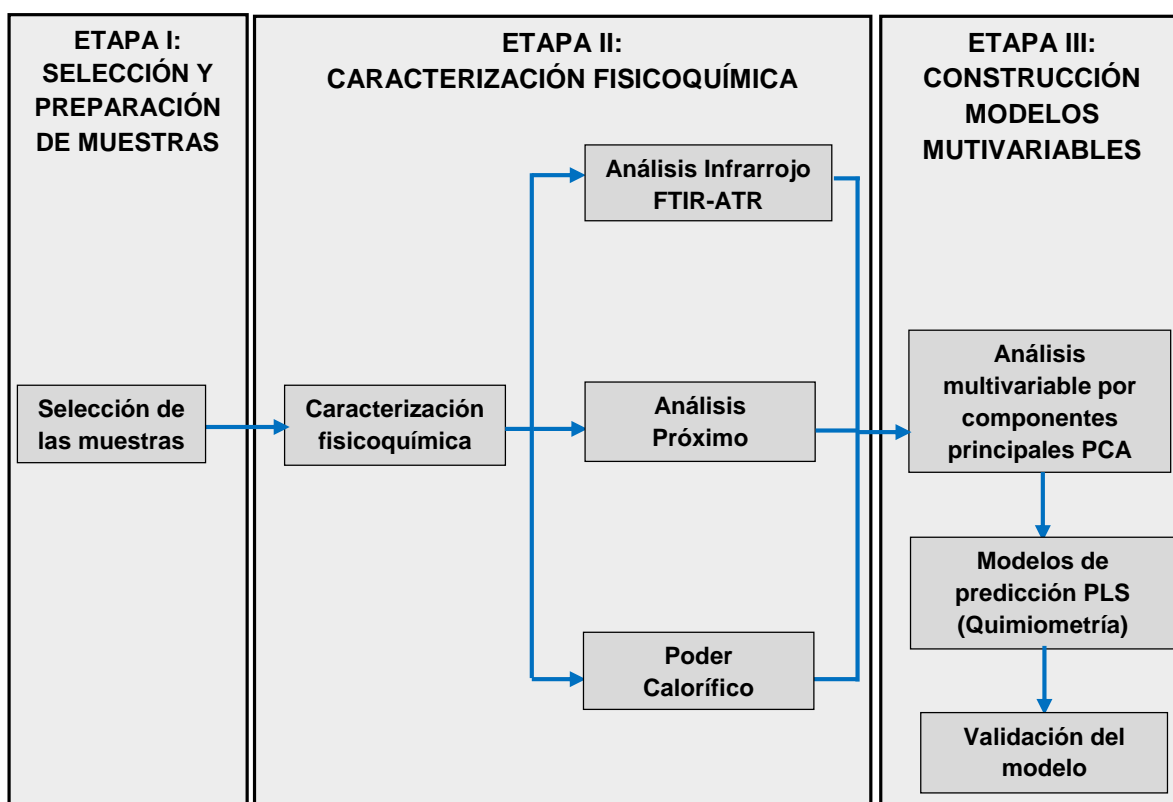
Por otra parte Alciaturi et al. [37] desarrollaron modelos para predecir propiedades determinantes para la calidad en carbones minerales tales como humedad, material volátil, azufre total, poder calorífico y relación C/H; a partir de datos de infrarrojo medio MIR y mínimos cuadrados parciales PLS con el objetivo de desarrollar métodos de análisis rápidos y no destructivos para estos materiales.

Teniendo en cuenta las investigaciones y resultados previamente citados, se establece que a partir de las técnicas de espectroscopia de infrarrojo medio y quimiometría es posible desarrollar modelos para la caracterización de muestras de petróleo. Por lo tanto, en el presente trabajo se realiza la construcción de modelos predictivos que permitan determinar las propiedades fisicoquímicas como material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico de coques obtenidos a partir de fondos de vacío procesados bajo diferentes condiciones de conversión usando las técnicas de infrarrojo FTIR-ATR y quimiometría ya que con la metodología propuesta es posible predecir las propiedades de los coques en cortos periodos de tiempo (tiempo que se tarda en tomar el espectro) y con respuestas confiables.

# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las etapas experimentales desarrolladas en la ejecución de este trabajo de investigación, las cuales se ilustran en la Figura 1.

**Figura 1.** Diagrama de la metodología experimental



## 1.1 ETAPA I: SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se seleccionaron 70 muestras de coque de fondos vacío provenientes de procesos de conversión (craqueo térmico e hidroconversión), con la finalidad de cubrir un amplio intervalo de composiciones. Las muestras de coque se maceraron para

obtener el tamaño de partícula indicado según lo exige la norma ASTM D3172 para la caracterización.

## **1.2 ETAPA II: CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA**

Para la caracterización de los coques se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, además se realizaron análisis fisicoquímicos para determinar las propiedades de material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF) y poder calorífico (PCal).

A continuación, se describen los procedimientos experimentales y las condiciones de operación trabajadas en los equipos del laboratorio:

**1.2.1 Análisis próximo (en base seca):** Según las normas ASTM D3172, D3174, D3175 y D8565 el análisis próximo permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque como material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF). En la presente investigación se incluye el poder calorífico (PCal) para obtener un análisis más detallado.

A continuación, se describen de manera general los procedimientos que se siguieron para la caracterización de las muestras:

**-Material volátil (MV):** El desprendimiento de la fracción volátil se determinó al someter las muestras en una mufla a 900°C fuera del contacto de aire durante 7 minutos.

**-Cenizas (CZ):** Se consideran como cenizas al residuo final obtenido después de la combustión cuando la muestra se trata en una mufla a 750°C durante 1 hora. Esta propiedad permite obtener información sobre la cantidad de compuestos inorgánicos tales como minerales y sales existentes en el coque.

**-Carbono fijo (CF):** Es la fracción no volátil y se calcula por el balance de materia en base seca de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Carbono fijo (CF): } 100 - (\text{MV} + \text{CZ})$$

**-Poder calorífico (PCal):** Es una medida del valor energético del coque como combustible y se puede determinar experimentalmente en el laboratorio mediante el empleo de la bomba calorimétrica donde por diferencial de temperatura se comprueba la existencia de combustión. Sin embargo, este incremento de temperatura no es el valor calorífico del coque, por las siguientes razones: la bomba en sí absorbe determinado calor, hay intercambio de calor con la camisa externa y los productos de la combustión no se enfrían a la temperatura original, debido a que la combustión se produce con oxígeno, se alcanza altas temperaturas, lo que resulta en la formación de ácidos nítrico y sulfúrico, (**Anexo C**).

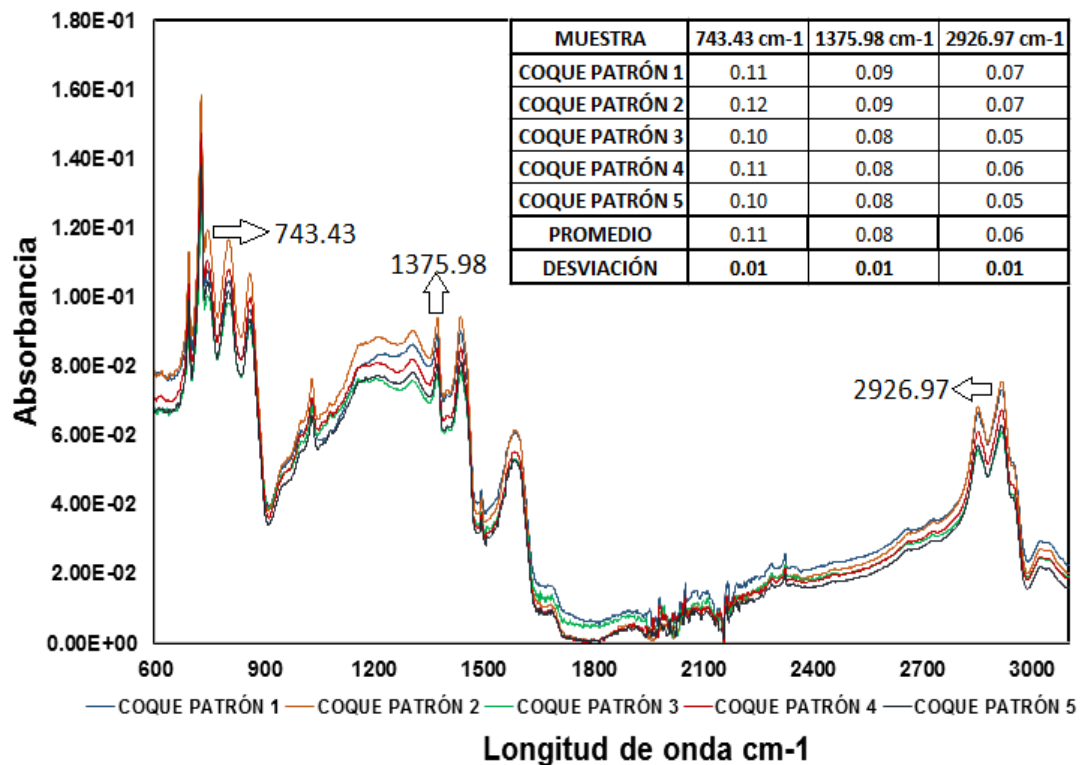
**1.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ART:** Las mediciones de los espectros se realizaron en un equipo (Nicolet FTIR Thermo Scientific), acoplado a una celda ATR de diamante con ángulo de incidencia de 45°, la cual usa un mecanismo de presión para aumentar el contacto entre la muestra y el cristal ATR.

En los ensayos se analizaron cantidades aproximadas entre 8 a 10 mg de las fracciones en estudio y cada espectro es el resultado de las siguientes condiciones: 32 barridos que permite cubrir las regiones del infrarrojo medio en el rango de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , donde el aire se tomó como espectro de referencia. El equipo se operó bajo estas condiciones debido a que fueron las que mostraron la mejor relación señal/ruido en los espectros.

Para medir y verificar el desempeño del equipo FTIR-ATR se realizó una prueba establecida dentro de los protocolos de funcionamiento para determinar la repetibilidad en las medidas de absorbancia de una muestra patrón de coque. Esta consistió en calcular las desviaciones estándar para las absorbancias medidas a

743.43  $\text{cm}^{-1}$ , 1375.98  $\text{cm}^{-1}$  y 2926.97  $\text{cm}^{-1}$  en 5 espectros adquiridos sobre una misma muestra patrón. En la Figura 2 se observa las desviaciones encontradas para cada una de las longitudes de onda.

**Figura 2.** Prueba de repetibilidad del espectrofotómetro FTIR-ATR



Se obtiene una desviación estándar promedio del 1% en los datos adquiridos, lo que indica una mínima variación en la intensidad en una longitud de onda. Por ejemplo para el pico 743.43  $\text{cm}^{-1}$  se tiene un intervalo en la intensidad de [0.10-0.12], lo cual no representa diferencia significativa en el valor de la absorbancia y de esta manera se puede decir que la repetibilidad para la adquisición de espectros es adecuada.

### 1.3 ETAPA III: CONSTRUCCIÓN DE MODELOS MULTIVARIABLES

Los datos obtenidos a partir de los espectros de infrarrojo FTIR-ATR fueron analizados en el software The Unscrambler versión 10.3 licenciado por la Universidad Industrial de Santander, con el propósito de obtener un tratamiento adecuado y extraer la máxima información posible. El software permitió determinar las propiedades fisicoquímicas tales como de material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF) y poder calorífico (PCal) de las muestras de coques obtenidas de los procesos de conversión de los fondos de vacío.

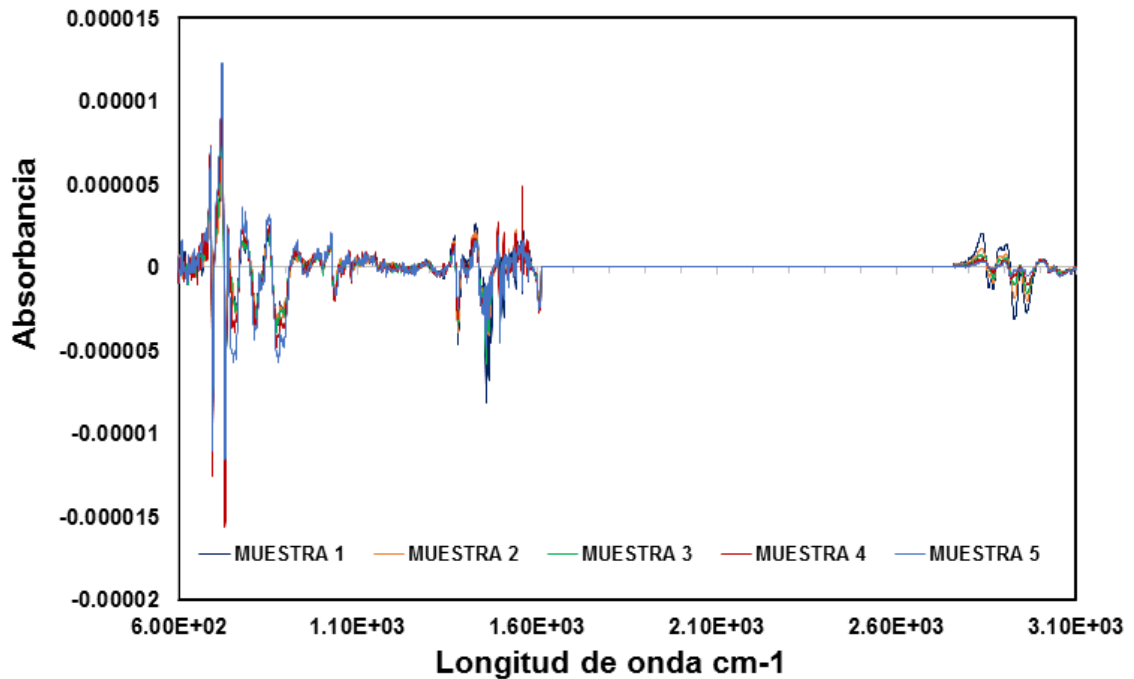
Para determinar cada una de las correlaciones de las propiedades fisicoquímicas mencionadas y después de comprobar el buen funcionamiento del equipo se procedió a realizar un previo pretratamiento de datos espectrales. El procesamiento espectral consistió en aplicar pretratamientos de las señales para llevar a cabo el análisis de los datos multivariantes, el cual se inició seleccionando la región comprendida entre  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  de los espectros.

Posteriormente se le aplicó línea base offset con el objetivo de eliminar la señal de ruido que puede aportar cada uno de los espectros; seguido de la normalización por área la cual tiene como función hacer que los datos de los espectros de todas las muestras estén aproximadamente a la misma escala y consiste en calcular el área bajo la curva de cada espectro; y por último la derivación Golay que permite calcular derivadas de primer o mayor orden incluyendo un factor de suavizado que determina el número de variables adyacentes, (**Anexo D**).

Debido a que la corrección de línea base, la normalización por área y la derivada de Golay no fueron suficiente para observar una corrección del espectro completo, fue necesario seleccionar las regiones que aportan mayor variabilidad en las absorbancias del conjunto de muestras estudiadas, por lo tanto se elimina la región espectral de baja relación señal/ruido, dejando únicamente el intervalo de  $(2760-3000\text{ cm}^{-1})$  y  $(670-1630\text{ cm}^{-1})$ . En la Figura 3 se ilustran los espectros con las

regiones establecidas anteriormente y los correspondientes pretratamientos que generaron mejores resultados para la obtención de los modelos.

**Figura 3.** Espectros FTIR-ATR normalizados para muestras de coque (corrección de línea base, área y derivada de Golay)



Por último se llevó a cabo la construcción de los modelos de predicción para las propiedades fisicoquímicas de los coques. Después de aplicar cada uno de los pretratamientos se realizó el análisis PCA, con la finalidad de conocer si existía alguna discriminación entre el grupo de muestras, seguido se utilizó la técnica estadística multivariante de regresión por mínimos cuadrados parciales PLS, los cuales buscan una mejor optimización de las variables predictoras. Los coeficientes de los predictores por PLS se obtuvieron con el método de validación cruzada (cross – validation). En la validación cruzada la población de datos se divide en subgrupos, cada vez se construye un modelo utilizando todos los datos excepto una

observación de los subgrupos y al final se selecciona el modelo que posea el menor error cuadrático medio de calibración (RMSEC), de predicción (RMSEP) y varianza explicada.

El mínimo valor de RMSEP en la mayoría de los métodos de calibración se utiliza como criterio para seleccionar el modelo final, mientras que el RMSEC suele elegirse para la estimación de los errores de predicción en posteriores o futuras aplicaciones del modelo seleccionado, (**Anexo E**).

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación siguiendo la metodología anteriormente descrita.

### 2.1 ANÁLISIS PRÓXIMO

Con base en la metodología de caracterización del análisis próximo se reportan en la Tabla 1 el valor mínimo y máximo obtenido en cada una de las propiedades fisicoquímicas (material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico).

**Tabla 1.** Análisis próximo de las muestras de coque

	Mín.	Máx.	Promedio	Desviación	Varianza
<b>Material Volátil (MV) %p</b>	11.1690	30.8324	21.0748	5.5304	30.9821
<b>Cenizas (CZ) %p</b>	0.1790	2.3490	1.2271	0.5621	0.3201
<b>Carbono Fijo (CF) %p</b>	66.1768	88.2876	76.3128	5.8100	34.1941
<b>Poder Calorífico (PC) kJ/g</b>	30.5302	49.4729	39.8802	3.7595	14.4167

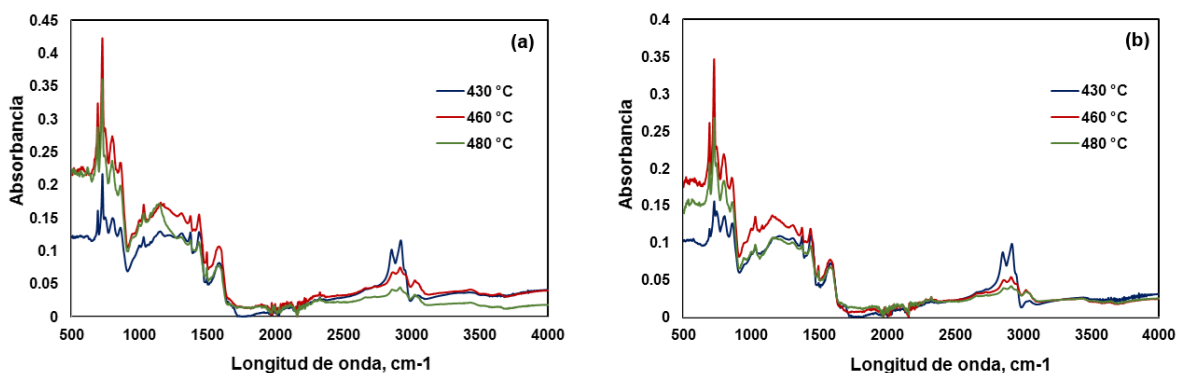
De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 1, se evidencia que cada propiedad abarca un amplio intervalo, además el contenido de material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico varían en un relación (Valor máx. / Valor min.) de 2.76, 13.12, 1.33 y 1.62, respectivamente, lo cual permite inferir que las muestras de coque tienen variabilidad en su composición y estructura, ya que son de diferente naturaleza producto de las condiciones de conversión y mecanismos de formación [38].

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR

Para entender mejor la composición química de los coques obtenidos de los procesos de conversión de fondos de vacío, se ha usado la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR para identificar los grupos funcionales característicos de cada longitud de onda a partir de la banda de absorción.

En la Figura 4 se ilustran los espectros FTIR-ATR de tres muestras de coques provenientes de un mismo fondo de vacío procesado en condiciones de craqueo térmico e hidroconversión a diferentes temperaturas (430, 460 y 480 °C).

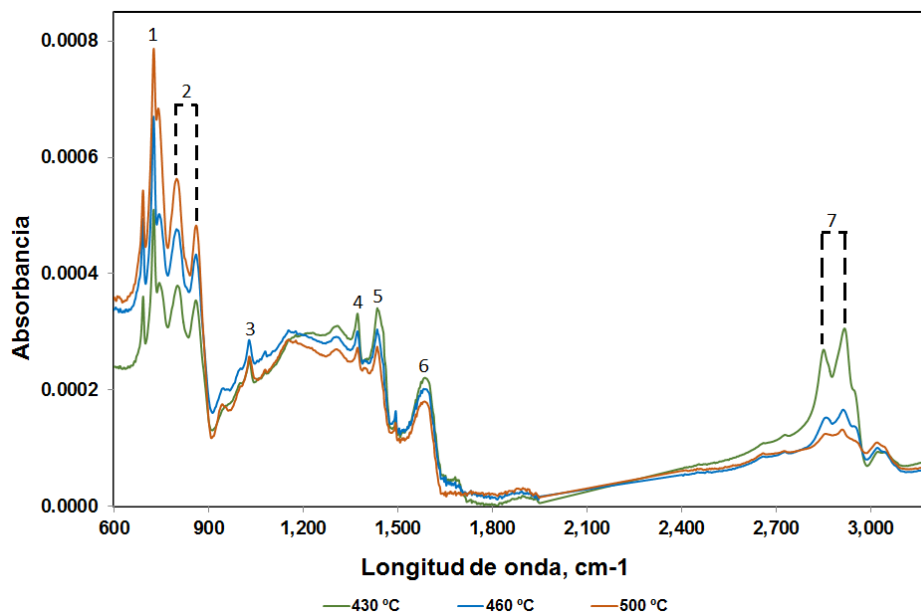
**Figura 4.** Espectros FTIR-ATR de coques obtenidos a partir de un fondo de vacío en los procesos de conversión: (a) craqueo térmico y (b) hidroconversión.



Si se comparan los espectros de los coques obtenidos por los procesos de conversión se observa que estos presentan bandas similares con diferente abundancia de sus grupos funcionales. Por tanto, a pesar de que los coques son de diferente naturaleza están constituidos por los mismos grupos funcionales.

En la Figura 5 y Tabla 2 se muestra los grupos funcionales y sus longitudes de onda presentes en los coques por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR.

**Figura 5.** Asignación de bandas para el espectro de infrarrojo FTIR-ATR, de coques obtenidos a partir de un mismo fondo de vacío.



**Tabla 2.** Grupos funcionales y longitudes de onda presentes en coques de fondos de vacío por espectroscopia de Infrarrojo.

Número	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas
1	724	P (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> oscilación en fase (n≥4)
2	743, 812, 870	ω C-H y τ C-H sistemas aromáticos condensados
3	1030	ν S=O grupos sulfoxidos, tioeter, -C-S-C-
4	1375	δ <sub>s</sub> C-H tijereteo del grupo CH
5	1460	δ <sub>as</sub> C-H del grupo CH <sub>3</sub> y δ <sub>s</sub> C-H tijereteo del grupo CH <sub>2</sub>
6	1600	ν C=C sistemas aromáticos
7	2872, 2962, 2953, 2926	ν C-H alifático del grupo CH <sub>2</sub> y CH

δ (flexión), ω (abanico), ρ (balanceo), τ (torción), s (simétrica), as (asimétrica)

Los coques presentan dos zonas que comprenden la región alifática y aromática entre 3000 a 2600 cm<sup>-1</sup> y entre 1700 a 650 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Por tanto, las absorbancias correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrica y

asimétrica de enlaces alifáticos  $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$  se extienden entre 2920 a 2850  $\text{cm}^{-1}$ , y las bandas de deformación del grupo metilo y metileno  $\delta\text{CH}_3$  y  $\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$  en 1375 a 1365  $\text{cm}^{-1}$ , y 1460 a 1430  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [39]. Las intensidades de la región alifática disminuyen con el incremento de la temperatura de los procesos de conversión, debido principalmente a las reacciones de desalquilación.

También se identifican bandas específicas para enlaces de estiramiento  $\text{C}=\text{C}$  en compuestos aromáticos cerca de 1600 a 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se observan variaciones en intensidades para estructuras mono aromáticos  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$  a 870-860  $\text{cm}^{-1}$ , di aromáticas sustituidos  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$  en 810 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , tetra aromáticos sustituidos  $\delta\text{CH}_{\text{AR}4}$  en 760 a 740  $\text{cm}^{-1}$  y el estiramiento de grupos metilo  $\gamma\text{CH}_{2,n}$  en 725 a 720  $\text{cm}^{-1}$  [39]. En la Figura 5 se aprecia la presencia de estructuras tioeter, tiofeno o algún otro tipo de estructura tipo  $\text{-C-S-C-}$  entre 1025 a 1030  $\text{cm}^{-1}$ .

El incremento de estas intensidades con el aumento de la temperatura en la región aromática, se debe a la concentración remanente de anillos aromáticos por el proceso de desalquilación y a las reacciones de condensación de anillos aromáticos conforme avanza la conversión. Estas bandas han sido asignadas y reportadas por Douda et al. [40] y Guo et al. [41] en trabajos similares de caracterización de coques obtenidos a partir de crudos.

Los espectros para los coques obtenidos a partir de fondos de vacío en los procesos de conversión no presentan una tendencia definida, posiblemente debido a la diferencia y composición de especies químicas constituyentes que conforman cada coque. Sin embargo, estos datos pueden ser útiles para evaluar las propiedades fisicoquímicas de los coques y determinar la calidad de los mismos usando modelos de predicción a partir de análisis multivariable.

A continuación se presentan los resultados correspondientes al análisis por componentes principales PCA y la técnica estadística de regresión multivariable por mínimos cuadrados parciales PLS realizado al conjunto de datos obtenidos por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR a las muestras de coque.

**2.3.1 Análisis por componentes principales PCA:** En primer lugar, se realizó una descomposición en componentes principales del conjunto total de espectros corregidos por el pretratamiento realizado anteriormente, esta descomposición permitió identificar claramente las muestras que están correlacionadas entre sí y aquellas que se alejan del grupo de muestras.

En la Tabla 3 se observa el porcentaje de varianza acumulada en función de los componentes principales hallados en la predicción de los contenidos de material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF) y poder calorífico (PCal) de las muestras de coque, a partir de las técnicas de espectroscopia FTIR-ATR.

**Tabla 3.** Varianza acumulada de los componentes principales (CP) de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque.

Componentes Principales	% Varianza acumulada			
	Material volátil	Cenizas	Carbono fijo	Poder calorífico
CP1	66.7	45.0	62.0	17.4
CP2	71.1	65.0	70.4	71.2
CP3	81.1	69.3	81.4	82.8
CP4	92.1	76.1	92.3	91.5
CP5	94.7	83.4	94.4	94.9
CP6	96.2	90.3	<b>95.8</b>	<b>97.2</b>
CP7	<b>96.9</b>	92.5	96.4	96.7
CP8	97.2	<b>95.0</b>	96.5	96.8
CP9	97.4	95.8	96.6	95.8
CP10	97.4	96.3	96.626	95.61

Se observa en la Tabla 3 que para el material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico los componentes principales que mejor describen el modelo son el CP7 (96.9%), CP8 (95.0%), CP6 (95.8%) y el CP6 (97.2%) respectivamente, ya que su porcentaje de varianza acumulada no tiene cambios significativos en más de una unidad a partir del valor en equilibrio alcanzado, (**Anexo F**).

**2.3.2 Calibración del modelo de regresión PLS para las propiedades fisicoquímicas:** Uno de los problemas ampliamente discutidos sobre los métodos de calibración multivariable es cuántas y cuáles de las nuevas variables (variables principales, factores principales o factores latentes principales) se deben tener en cuenta para la construcción de un modelo preciso que prediga la propiedad deseada. Considerando lo anterior, Noorgard et al. [42] lograron establecer que una de las estrategias para encontrar las variables principales por PLS es hacer regresiones por componentes principales en las regiones espectrales, con el propósito de eliminar los errores involucrados de ciertas regiones poco significativas en los modelos de predicción.

Por lo tanto, en la presente investigación se tomaron las regiones espectrales de mayor importancia con las muestras que presenta propiedades similares y están correlacionadas entre sí, según sugirió el análisis por componentes principales PCA para el desarrollo de los modelos de material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico teniendo en cuenta el máximo coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y los mínimos valores de la raíz cuadrada media del error de calibración y predicción (RMSEC y RMSEP).

En la Tabla 4 se reportan los componentes principales CP para la estimación del modelo de calibración de regresión PLS (**Anexo G**), los % de varianza acumulada, los coeficientes de correlación  $R^2$ , la raíz cuadrada media del error de calibración y de validación RMSEC, RMSEP para cada una de las propiedades de las muestras de coque y los parámetros  $\beta_0$ .

**Tabla 4.** Parámetros estadísticos de los modelos PLS para la predicción de las propiedades fisicoquímicas.

	CP	% Var. Acumulada	R <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEP	Factor $\beta_0$
<b>Material Volátil (MV) %p</b>	7	96.9	0.99	0.4951	0.9513	29.0958
<b>Cenizas (CZ) %p</b>	8	95.0	0.99	0.0556	0.1234	0.6869
<b>Carbono Fijo (CF) %p</b>	6	95.8	0.98	0.7179	1.1916	70.8502
<b>Poder Calorífico (PC) kJ/g</b>	6	97.1	0.99	0.3098	0.521	74.8402

Para los modelos de material volátil, cenizas y poder calorífico se obtiene un coeficiente de correlación de 0.99. Sin embargo, en el caso del carbono fijo, se presentó una correlación de 0.98 con alto valor en el error de calibración RMSEC del 0.7179. Este resultado se debe a que el valor mínimo y máximo obtenido de carbono fijo en el análisis próximo (Ver **Tabla 1**), se encuentra en un rango amplio de concentraciones máxicas (entre 66.17 a 88.28 %p) y por lo tanto, existe mayor dispersión en los datos.

Por otro lado, los valores de RMSEP que representan la desviación estándar del valor predicho versus el valor real de las muestras en el modelo de predicción, no tienen en cuenta la magnitud de la propiedad que se está midiendo; situación que puede dar una falsa conclusión del porcentaje de error cuando se obtienen valores altos en este índice. Por este motivo se debe calcular el porcentaje de error global de predicción del modelo (%EG), que representa la confiabilidad y se determina de la siguiente manera:

$$\%EG = \left( \frac{RMSEP}{promedio} \right) * 100$$

Donde el RMSEP (%p), que se reporta en la Tabla 4, se calcula por medio de la raíz cuadrada media del error de predicción y el promedio (%p) se halla a partir de todas las muestras de coque, estos valores se observan en la Tabla 1 para cada propiedad. En la Tabla 5 se reportan los resultados obtenidos al aplicar del porcentaje de error.

**Tabla 5.** Porcentaje del error global de predicción del modelo para cada propiedad de las muestras de coque.

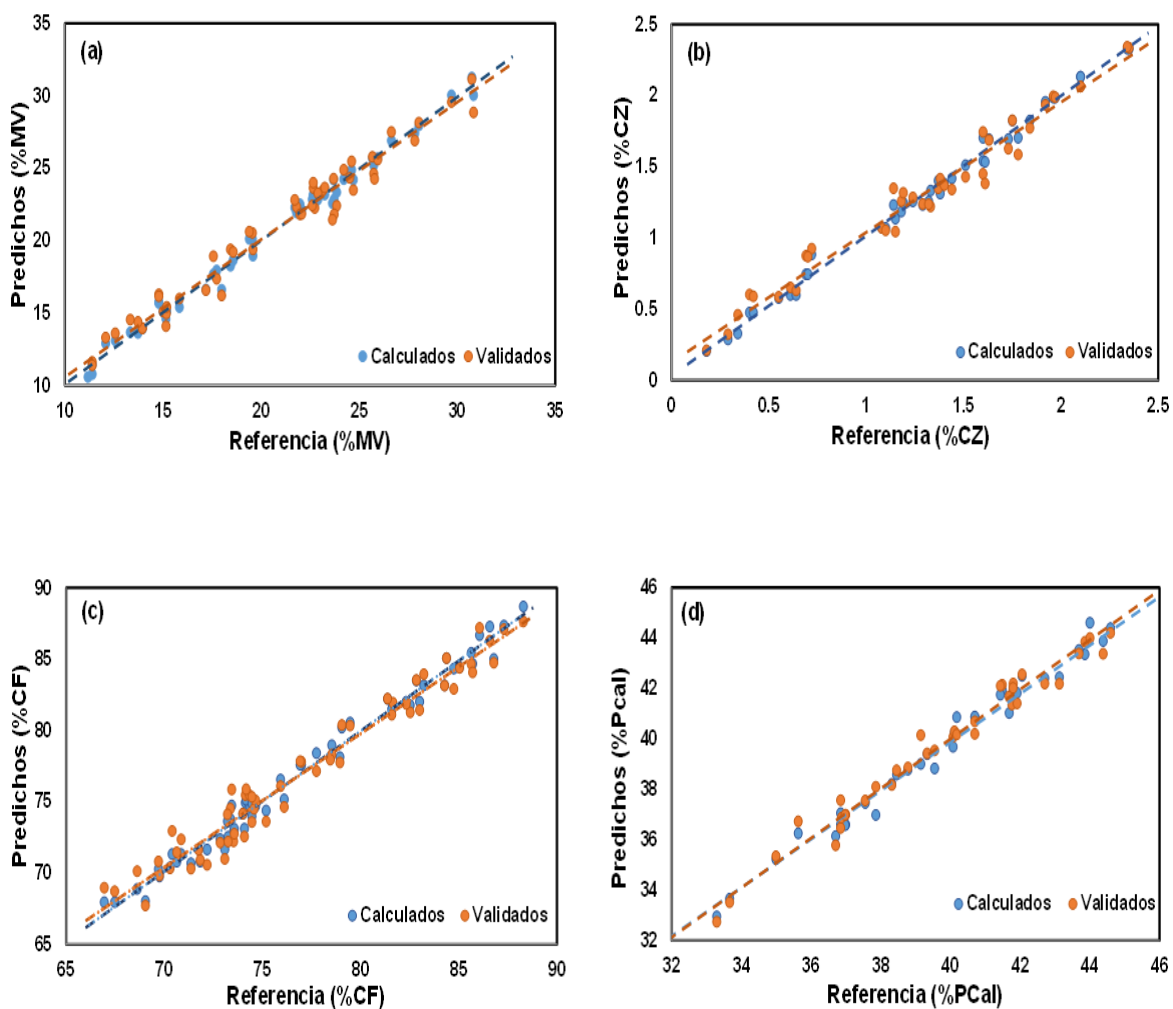
PROPIEDAD	% EG
Material Volátil (MV)	4.51
Cenizas (CZ)	10.06
Carbono Fijo (CF)	1.56
Poder Calorífico (PC)	1.31

Como se observa en la Tabla 5, el material volátil, carbono fijo y poder calorífico presentan porcentajes de errores globales de 4.51, 1.56 y 1.31 % respectivamente, valores óptimos teniendo en cuenta que al ser menores del 5% se consideran favorables para los modelos de predicción.

Por otro lado, el modelo de cenizas representa un porcentaje de error global mayor a los demás de 10.06 %, a pesar de tener una buena correlación de 0.99 y un RMSEC de 0.0556. Esto quiere decir que no es un modelo confiable de predicción, debido a que al someter el coque a combustión por su misma composición, no se genera como tal un residuo sino por el contrario se consume la muestra dejando en el crisol pequeñas trazas, obteniendo valores muy bajos y dispersos, entre 0.1790 a 2.3490 %p (Ver **Tabla 1**).

**2.3.3 Validación del modelo de regresión PLS para las propiedades fisicoquímicas:** La validación del modelo se realizó por validación cruzada (cross-validation). En la Figura 6 se muestran las curvas de validación y calibración obtenidas para cada una de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque. Los puntos de color naranja representan el valor dado para las muestras de validación cruzada y los puntos azules representan las muestras de calibración.

**Figura 6.** Curvas de calibración y validación para el contenido de (a) material volátil MV, (b) cenizas CZ, (c) carbono fijo CF y (d) poder calorífico PCal.



En la Figura 6 se observa la relación de los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por el análisis próximo para cada una de las propiedades fisicoquímicas. Se obtienen resultados satisfactorios para el material volátil, carbono fijo y poder calorífico, debido a que el valor de la pendiente de la línea de tendencia es similar tanto para el dato predicho como el calculado; mostrando valores cercanos entre sí.

Teniendo establecidos los parámetros de ajuste para cada una de las propiedades fisicoquímicas en función de los componentes principales, el porcentaje de varianza acumulada y la discriminación de datos que puedan afectar los coeficientes de correlación en la graficas anteriormente mostradas, se puede obtener un modelo que prediga las propiedades fisicoquímicas usando la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR.

Sin embargo, dicho modelo no tiene una ecuación lineal, ya que desde un inicio se estableció la metodología de un análisis multivariable. Por lo tanto se puede decir, que los modelos multivariados aplicados a la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, tienen su origen en el desarrollo del álgebra matricial y están relacionados por la combinación lineal de las absorbancias medidas y normalizadas en las diferentes frecuencias del rango espectral, las cuales están multiplicadas por coeficientes de regresión más la adición de un factor  $\beta_0$  únicos por cada propiedad, **(Anexo H)**.

Con base en los resultados anteriores, se puede decir que los modelos de predicción para las propiedades de material volátil, carbono fijo y poder calorífico obtenidos en este trabajo son estadísticamente confiables con magnitudes de variabilidad relativamente pequeñas. Además se observa, que con un gran número de muestras de estudio se pueden obtener mejores modelos de predicción para así poder estimar resultados con un alto nivel de repetibilidad.

### 3. CONCLUSIONES

- La técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR permite identificar las regiones que presentan mayor varianza, las cuales se encuentran en los rangos de (3000 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ ) y (1700 a 650  $\text{cm}^{-1}$ ). En estas regiones espectrales se obtienen los modelos predictivos de material volátil, carbono fijo y poder calorífico con resultados satisfactorios, debido a que la estructura química de los coques están relacionadas con grupos funcionales como anillos poli-aromáticos y cadenas alifáticas.
- A partir del análisis PCA, se identificó el número óptimo de componentes principales (CP) y la varianza acumulada que permite explicar la variabilidad de los datos para el modelo de predicción de cada una de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque.
- El método de mínimos cuadrados parciales PLS empleado sobre los espectros de la técnica de infrarrojo FTIR-ATR mostró un desempeño satisfactorio para predecir las propiedades fisicoquímicas de material volátil, carbono fijo y poder calorífico de los coques obtenidos en los procesos de conversión de fondos de vacío, demostrando que la metodología propuesta para la caracterización de las muestras proporciona información confiable en cortos periodos de tiempo.
- El modelo de predicción de cenizas no es un modelo confiable, ya que presenta un porcentaje de error mayor del 5%. La sensibilidad del modelo se ve afectada principalmente por la baja concentración de cenizas obtenidas en el proceso de combustión del coque y la dificultad de precisión en los instrumentos de medición utilizados.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Considerando el potencial de la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR para la predicción de propiedades de coques de fondos de vacío a partir de modelos de predicción PLS, se recomienda ampliar el número de muestras con coques obtenidos a nivel industrial, con diferentes dietas para desarrollar un modelo de gran rigurosidad y que pueda ser usado como una herramienta valiosa en los procesos de conversión.

## REFERENCIAS

[1] Energía, Colombia Corporation Web site. Crudos pesados, la gran apuesta del sector. *Mie*, 01/23/2013.

[2] Ecopetrol. Crudos pesados: Tendencia, Presente y Futuro de Ecopetrol. Informe especial. Bogotá: *Revista e+*; Departamento de crudos Pesados; 2013. Report No.: ISSN: 2346-0555.

[3] Rodrigo R, Velásquez A. Destilación atmosférica y al vacío en la industria del petróleo. Especialización en Ingeniería de Procesos de Refinación y Petroquímicos Básicos. Cartagena: Universidad de San Buenaventura, Departamento de Postgrados. Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Arte y Diseño; 2012 Julio. Report No.: ISSN 2027-9396.

[4] León Bermudez AY. Estimación de fondos de vacío basado en la Ecuación de estado de Peng-Robinson y la técnica de Quimiometría. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico-Químicas; 2009.

[5] Andersen SI, Birdin KS. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: *Fuel Science and Technology International*. 1990; Vol 8(6): p. 593 - 615.

[6] Suoqi Z, Renan W, Shixioing L. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. Third

International Symposium on Heavy Oil Processing and Utilization. En: Petroleum Science and Technology. 2006; Vol 24(3-4): p. 285-295.

[7] Souqi Z, Renan W, Shixioing L. High-Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. Third International Symposium on Heavy Oil Processing and Utilization. Petroleum Science and Technology. 2006; Vol 24(3-4): p. 297-318.

[8] ASTM D-3279. Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. 1990.

[9] Bonilla H. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) para Petróleo y Bitúmen de rocas sedimentarias. INGEOMINAS.

[10] Riazi MR. Characterization and properties of petroleum fractions. In ASTM INTERNATIONAL Standards Worldwide. 1st ed. Philadelphia; 2005. p. 95-100.

[11] Misbah HU, Siddiqui NM, Arab M. Separation and characterization of asphaltenes from Saudi Arabian crudes. En: Fuel. 1988 August; Vol 67(8): p. 1131-1134.

[12] Meléndez Correa LV. Predicción de propiedades fisicoquímicas de productos destilados del delayed coking de fondos de vacío a partir de parámetros estructurales determinados por espectroscopia infrarroja FTIR-ATR y métodos quimiométricos. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2014.

[13] Sánchez S. Cinética de la hidrodeseintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. Especialidad en Ingeniería Química. , Departamento de Ciencias; 2006.

[14] Reza AS, Mohammad G, Ramin K. Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues. En: Fuel Processing Technology. 2011; Vol 92: p. 2226.

[15] Martínez Grimaldo H, Ortiz Moreno H, Sánchez Minero F, Ramírez J, Cuevas García R, Ancheyta Juárez J. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. En: Catalysis Today. 2014 March; Vol 220-222: p. 295–300.

[16] Hauser A, AlHumaidan F, Al-Rabiah H, Absi Halabi M. Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. En: ACS Publications, energy&fuels. 2014 June 13; Vol 28(7): p. 4321–4332.

[17] EIA. Refinery and Blender net Production of Petroleum Coke. ; 2007.

[18] Santos A, Silva R. Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales. En: Información Tecnológica. 2008; Vol 19(2): p. 93-101.

[19] Giannopoulos D, Kolaitis DI, Togkalidou A, Skevis G, Founti MA. Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants – Part I: NO<sub>x</sub>, CO and VOC. En: Fuel. 2007 May; Vol 86(7-8): p. 1144–1152.

[20] Infomine RG. Petroleum coke market research in the CIS. Association of Independent Consultants and Experts. 2010 May.

[21] Berguerand N, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor. En: International Journal of Greenhouse Gas Control. 2008 April; Vol 2(2): p. 169-179.

[22] Li X, Zhang Q, Tang L, Lu P, Fengqi. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. En: Journal of Hazardous Materials. 2009 April 15; Vol 163(1): p. 115–120.

[23] Cardona SA. Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua. *Gestion y Ambiente*. 2006; Vol 9.

[24] ASTM D-3172. Standard Test Method for Proximate Analysis of coke. , Annual Book of Standard, ASTM International, [www.astm.org](http://www.astm.org).; 2003.

[25] ASTM D-5865. Standard Test Method for Calorific Value of coke. , Annual Book of Standard, ASTM International, [www.astm.org](http://www.astm.org).; 2003.

[26] Hermes Müllera AL, Sogari Picoloto R, Azevedo Melloa P, Flores Ferrão M, Pereira dos Santos MF, Lourenço Guimarães RC, et al. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012 April; Vol 89: p. 82–87.

[27] Schwedt JG. The essential guide to analytical chemistry, Chichester. Wiley & Sons. 1997.

[28] Osborne BG, Fearn T, Hindle PH. Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis. 2nd ed. England: Longman Scientific & Technical; 1993.

[29] Hollas MJ. Modern Spectroscopy. 2nd ed. England: John Wiley & Sons; 1992.

[30] Rubinson KA, Rubinson JF. Análisis Instrumental Madrid: Pearson Education, S.A; 2001.

[31] Macho Aparicio S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Analítica I. Química Orgànica; 2002. Report No.: ISBN: 8469993.

[32] Ahamd Al-Ghoutia M, Salim Al-Degs Y, Amera M. Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. Talanta. 2010 May 15; Vol 81(3): p. 1096–1101.

[33] Martens H, Naes T. Multivariate calibration New York: Jhon Wiley & Sons; 1989.

[34] Kallevik H. Characterization of crude oil and model oil emulsions by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. En: Journal of Dispersion Science and Technology. 2007 April; Vol 31(3): p. 245-262.

[35] Hongfu Y, Xiaoli C, Haoran L, Yupeng X. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. En: Fuel. 2006 September; Vol 85(12-13): p. 1720–1728.

[36] Satya S, Roehner RM, Milind DD, Hanson FV. Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. En: ACS Publications, energy&fuels. 2007 March 1; Vol 21(2): p. 998–1005

[37] Alciaturi CE, Escobar ME, De la Cruz C, Rincón C. Partial least squares PLS, regression and its application to coal analysis. En: Revista técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Zulia. 2003 Diciembre; Vol 23.

[38] González J, Longoria R, Urquiza G. Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de la ciudad de Madero y Cadereyta. Ingeniería, investigación y tecnología. 2008 Abril-junio; Vol 2: p. 99-111.

[39] Jiménez Isidro F. Caracterización de asfaltenos por descomposición térmica. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales.; 2010.

[40] Douda J, Llanos MH, Alvarez R. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. En: Analysis Applied pyrolysis. 2003 January; Vol 71: p. 601-612.

[41] Guo AJ, Ren Zh, Tian Ly, Wang Zx, Li Kq. Characterization of molecular change of heavy oil under mild thermal processing using FTIR spectroscopy. En: Journal of fuel chemistry and technology. 2007 April; Vol 35: p. 169-175.

[42] Noorgard L, Saudland J, Nielsen J, Munck L, Engelsen S. Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy. 2000;; p. 413-419.

[43] Martinez A, Martin N. Betunes Asfálticos: Materiales muy utilizados y poco conocidos químicamente. Anales de la real sociedad española de química. España. Octubre-Diciembre (2003);: p. 43-52.

[44] Wauquier JP. El refinado del petróleo. Petróleo Crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación. Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. 2004;; p. 1-15.

[45] Lache A, Melendez V. Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopía FTIR-ATR y métodos quimiométricos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias. Escuela de Química; 2010.

[46] Altgelt KH, Boduszynsky MM. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. 2nd ed. New York; 1994.

[47] Harrick NJ. Semiconductor surface properties deduced from free carrier absorption and reflection of infrared radiation. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1960 July; Vol 14: p. 60–71.

[48] Fahrenfort J. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*. 1961; Vol 17(7): p. 698–709.

[49] Norris KH. Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies. Shemilt ed ed. Oxford: Pergamon Press; 1983.

[50] Keller R, Mermet J, Otto M. *Analytical Chemistry* New York: John Wiley & Sons; 1998.

[51] Rodriguez-Saona LE, Koca N, Harper WJ. Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. En: *Journal of Dairy Science*. 2006 May; Vol 89(5): p. 1407–1412.

[52] Zhang Z, Ewing GE. Attenuated partial internal reflection infrared spectroscopy. En: ACS Publications, analytical chemistry. 2002 April 23; Vol 74(11): p. 2578–2583.

[53] Hopke PK. The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*. 2003 December 19; Vol 500(1-2): p. 365–377.

[54] Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and Differentiation of data by Simplified least Squares Procedures. En: ACS Publications, energy&fuels. 1964 July; Vol 36(8): p. 1627–1639.

[55] Oppenheim A, Nawab H, Willsky A. *Señales y Sistemas*. 2nd ed. USA: Prentice Hall; 2007.

[56] Chau FT, Liang YZ, Gao J, Shao XG. Chemometrics from basics to wavelet transform USA: Wiley Interscience; 2004.

[57] Wold S. Technometrics; 1978.

[58] Stone MJ. Staist Soc; 1973.

[59] ASTM E-131. Standard terminology relating to molecular spectroscopy Philadelphia; 2005.

[60] Bueno A. Caracterización de la planta de Aromáticos de la GCB Mediante Espectroscopía NIR y Métodos Quimiométricos de Análisis. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2008.

[61] Miller JN, Miller JC. Estadística y quimiometría para química analítica. Cuarta Edición ed. España: Editorial Prentice Hall; 2002.

[62] Geladi P. Notes on the History and Nature of Partial Least Squares (PLS) modeling. En: Journal of Chemometrics. 1988; Vol 2: p. 231-245.

## BIBLIOGRAFIA

ALCIATURI, C.E. *et al.* Partial least squares PLS, regression and its application to coal analysis. En: Revista técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Zulia. Diciembre, 2003; Vol. 23.

AHAMD, M.; SALIM, Y. and AMERA, M. Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. En: Talanta. May 15, 2010; Vol. 81(3): p. 1096–1101.

ALTGELT, K.H. and BODUSZYNSKY, M.M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. 2nd ed. New York.: Marcel Dekker, 1994.

ANDERSEN, S.I. and BIRDIN, K.S. Influence of Temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes. En: Fuel Science and Technology International. 1990; Vol. 8(6): p. 593 - 615.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Proximate Analysis of coke. Pennsylvania, E.U. : ASTM International, 2003. ASTM D-3172.

----- . Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. Pennsylvania, E.U. : ASTM International, 2003. ASTM D-3279.

----- Standard Test Method for Calorific Value of coke. Pennsylvania, E.U. : ASTM International, 2003. ASTM D-5865.

----- Standard terminology relating to molecular spectroscopy. Pennsylvania, E.U. : ASTM International, 2003. ASTM E-131.

BERGUERAND, N. and LYNGFELT, A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor. En: International Journal of Greenhouse Gas Control. April, 2008; Vol. 2(2): p. 169-179.

BUENO A. Caracterización de la planta de Aromáticos de la GCB Mediante Espectroscopía NIR y Métodos Quimiométricos de Análisis. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2008.

CARDONA S.A. Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua. En: Gestion y Ambiente. 2006; Vol 9(1): p. 89-101.

CHAU F.T. *et al.* Chemometrics from basics to wavelet transform. New Jersey, USA.: John Wiley & Sons, 2004.

DOUDA, J.; LLANOS, M.H. and ALVAREZ, R. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. En: Analysis Applied pyrolysis. 2003 January; Vol 71: p. 601-612.

ECOPETROL. Crudos pesados: Tendencia, Presente y Futuro de Ecopetrol. Informe especial. Bogotá: Revista e+; Departamento de crudos Pesados; 2013. Report No.: ISSN: 2346-0555.

FAHRENFORT, J. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. En: Spectrochimica Acta. 1961; Vol 17(7): p. 698–709.

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

GIANNOPOULOS, D. *et al.* Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants – Part I: NO<sub>x</sub>, CO and VOC. En: Fuel. May, 2007; Vol. 86(7-8): p. 1144–1152.

GONZÁLEZ. J.; LONGORIA, R. y URQUIZA, G. Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de la ciudad de Madero y Cadereyta. En: Ingeniería, investigación y tecnología. Abril-junio, 2008; Vol. 2: p. 99-111.

GUO, A.J. *et al.* Characterization of molecular change of heavy oil under mild thermal processing using FTIR spectroscopy. En: Journal of fuel chemistry and technology. April, 2007; Vol. 35: p. 169-175.

HARRICK, N.J. Semiconductor surface properties deduced from free carrier absorption and reflection of infrared radiation. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. July, 1960; Vol. 14: p. 60–71.

HAUSER, A. *et al.* Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. En: ACS Publications, energy & fuels. June 13, 2014; Vol. 28(7): p. 4321–4332.

HERMES, A.L. *et al.* Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. En: Spectrochimica. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. April, 2012; Vol. 89: p. 82–87.

HOLLAS, M.J. Modern Spectroscopy. 2nd ed. England: John Wiley & Sons; 1992.

HONGFU, Y. *et al.* Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. En: Fuel. September, 2006; Vol. 85(12-13): p. 1720–1728.

HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. En: Analytica Chimica Acta. December 19, 2003; Vol. 500(1-2): p. 365–377.

INFOMINE, R.G. Petroleum coke market research in the CIS. 15<sup>th</sup> ed. Moscow: InfoMine, Association of Independent Consultants and Experts. May, 2010.

JIMÉNEZ, I.F. Caracterización de asfáltenos por descomposición térmica. Tesis Pregrado. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales; 2010.

KALLEVIK, H. Characterization of crude oil and model oil emulsions by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. En: Journal of Dispersion Science and Technology. April, 2007; Vol. 31(3): p. 245-262.

KELLER, R.; MERMET, J. and OTTO, M. Analytical Chemistry. New York: John Wiley & Sons; 1998.

LACHE, A. y MELENDEZ, V. Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopía FTIR-ATR y métodos quimiométricos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Química; 2010.

LEÓN, A.Y. Estimación de fondos de vacío basado en la Ecuación de estado de Peng-Robinson y la técnica de Quimiometría. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas; 2009.

LI, X. *et al.* Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. En: Journal of Hazardous Materials. April 15, 2009; Vol. 163(1): p. 115–120.

MACHO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral. Tarragona: Universitat Rovira I Virgili. Departament de Química Analítica I. Química Orgànica; 2002.

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

MARTINEZ, A. y MARTIN, N. Betunes Asfálticos: Materiales muy utilizados y poco conocidos químicamente. En: Anales de la real sociedad española de química. Octubre-Diciembre, 2003: p. 43-52.

MARTINEZ G.H. *et al.* Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. En: Catalysis Today. March, 2014; Vol. 220-222: p. 295–300.

MELÉNDEZ, L.V. Predicción de propiedades fisicoquímicas de productos destilados del delayed coking de fondos de vacío a partir de parámetros estructurales determinados por espectroscopia infrarroja FTIR-ATR y métodos quimiométricos. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2014.

MILLER, J.N. y MILLER, J.C. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta ed. España: Prentice Hall; 2002.

MISBAH, H.U.; SIDDIQUI, N.M. and ARAB, M. Separation and characterization of asphaltenes from Saudi Arabian crudes. En: Fuel. August, 1988; Vol. 67(8): p. 1131-1134.

NOORGARD, L. *et al.* Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy. En: *Applie spectroscopy*. 2000; Vol.54: p. 413-419.

NORRIS, K.H. Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies. Oxford: L.W. Shemilt; 1983.

OPPENHEIM, A.; NAWAB, H. y WILLSKY, A. Señales y Sistemas. 2nd ed. USA: Prentice Hall; 2007.

OSBORNE, B.G.; FEARN, T. and HINDLE, P.H. Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis. 2nd ed. England: Longman Scientific & Technical; 1993.

REZA, A.S.; MOHAMMAD, G. and RAMIN, K. Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues. En: *Fuel Processing Technology*. 2011; Vol. 92: p. 2226.

RIAZI MR. Characterization and properties of petroleum fractions. 1st ed. Philadelphia: ASTM International Standards Worldwide.; 2005. p. 95-100.

RODRIGO R, VELÁSQUEZ A. Destilación atmosférica y al vacío en la industria del petróleo. Especialización en Ingeniería de Procesos de Refinación y Petroquímicos Básicos. Cartagena: Universidad de San Buenaventura. Departamento de Postgrados. Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Arte y Diseño; Julio, 2012.

RODRIGUEZ, L.E.; KOCA, N. and HARPER, W.J. Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. En: Journal of Dairy Science. May, 2006; Vol. 89(5): p. 1407–1412.

RUBINSON, K.A. and RUBINSON, J.F. Análisis Instrumental. Madrid: Pearson Education, S.A; 2001.

SÁNCHEZ, S. Cinética de la hidrodeseintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. Especialidad en Ingeniería Química. México, D.F: Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. Departamento de Ciencias; 2006.

SANTOS, A. and SILVA, R. Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales. En: Información Tecnológica. 2008; Vol. 19(2): p. 93-101.

SATYA, S. *et al.* Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. En: ACS Publications, energy & fuels. March 1, 2007; Vol. 21(2): p. 998–1005.

SAVITZKY, A. and GOLAY, J.E. Smoothing and Differentiation of data by Simplified least Squares Procedures. En: ACS Publications, energy & fuels. July, 1964; Vol. 36(8): p. 1627–1639.

SCHWEDT, J.G. The essential guide to analytical chemistry, Chichester. 2<sup>nd</sup> ed. German: Wiley & Sons. 1997.

SUOQI, Z.; RENAN, W. and SHIXIOING, L. High – Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. Third International Symposium on Heavy Oil Processing and Utilization. En: Petroleum Science and Technology. 2006; Vol. 24(3-4): p. 285-295.

SOUQI, Z.; RENAN, W. and SHIXIOING, L. High-Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. Third International Symposium on Heavy Oil Processing and Utilization. En: Petroleum Science and Technology. 2006; Vol. 24(3-4): p. 297-318.

WAUQUIER, J.P. El refinado del petróleo. Petróleo Crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. 2004;; p. 1-15.

ZHANG, Z. and EWING, G.E. Attenuated partial internal reflection infrared spectroscopy. En: ACS Publications, analytical chemistry. April 23, 2002; Vol. 74(11): p. 2578–2583.

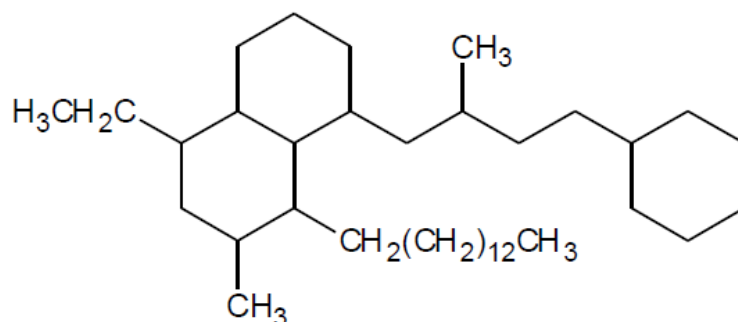
## ANEXOS

### Anexo A. Fracciones S.A.R.A

#### A.1 Saturados

El término saturado significa que la molécula contiene el número máximo de átomos de hidrógeno capaz de contener. Estos hidrocarburos son aceites claros, no polares, ni tienen enlaces dobles o triples constituidos básicamente por hidrocarburos alifáticos lineales o cadenas laterales alifáticas largas o cíclicas ramificadas. Son generalmente las fracciones más livianas del crudo aunque su peso molecular depende de su estructura y se caracterizan por poseer baja reactividad [43].

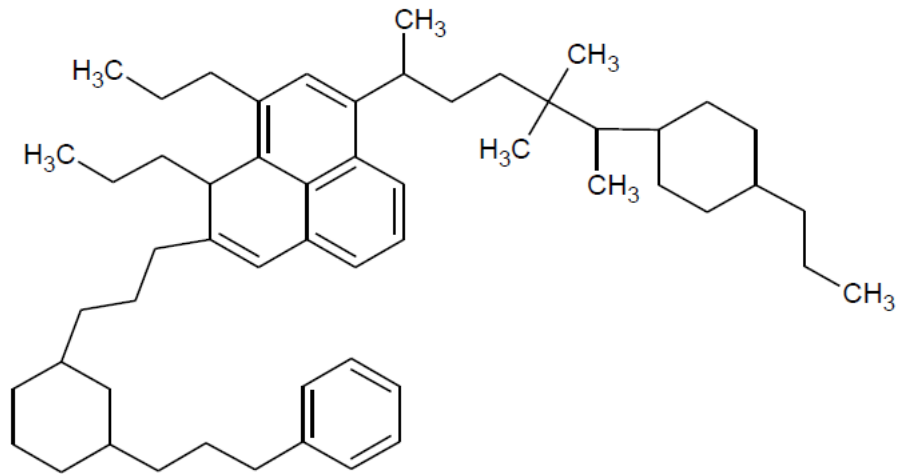
**Figura A.1** Estructura de una molécula promedio de saturados



#### A.2 Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos (anillos con seis átomos de carbono) poliinsaturados que están presentes en gran proporción en el petróleo crudo, generalmente son líquidos viscosos de color marrón, polares y están especialmente constituidos por el benceno y sus derivados. Sus usos son muy variados y dependen de la sustitución de los hidrógenos en el anillo aromático ya que a medida que aumenta la complejidad de las sustituciones, aumentan los problemas que estos compuestos causan al medio ambiente y al deterioro de la actividad de los catalizadores por su capacidad de formar coque [44].

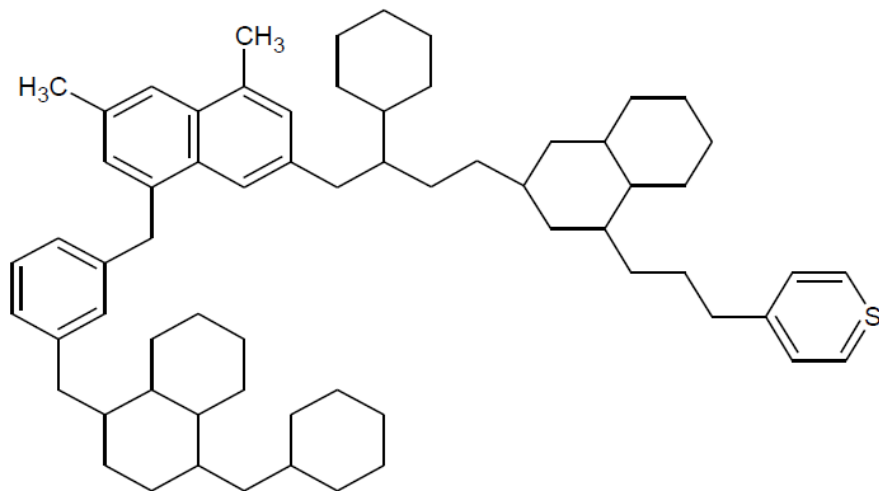
**Figura A.2** Estructura promedio de una estructura aromática



### A.3 Resinas

Las resinas son definidas como la fracción de los crudos constituidos por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-alcano. La estructura de las resinas es similar a los asfaltenos, pero son más pequeñas en peso molecular. Poseen una relación más alta de cadenas alifáticas/anillos aromáticos que los asfaltenos. Son sólidos y su naturaleza es muy polar. Las resinas constituyen el componente polar no volátil del petróleo [45].

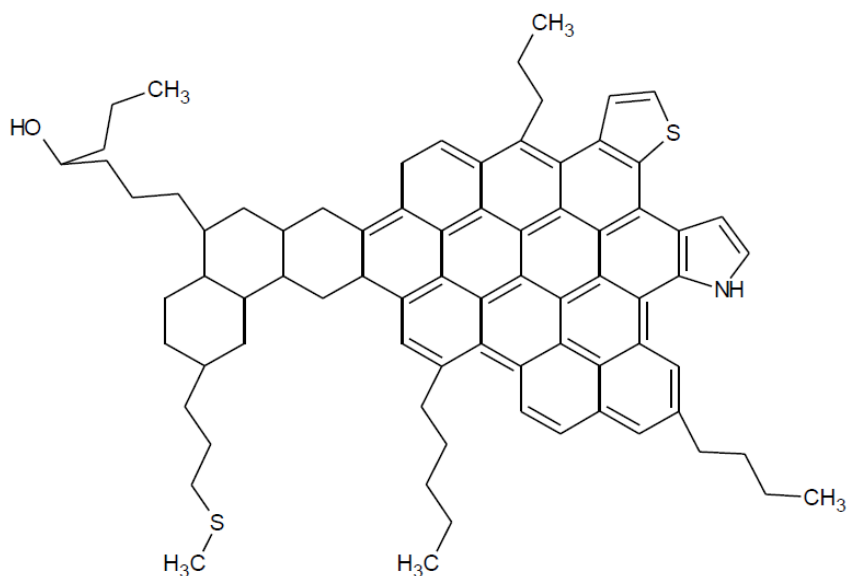
**Figura A.3.** Estructura de una molécula promedio de Resinas



## A.4 Asfaltenos

Los asfaltenos son compuestos aromáticos y nafténicos de alto peso molecular que se encuentran en dispersión coloidal en algunos crudos. Se definen como fracciones que se encuentran en el crudo, solubles en solventes aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, pero insoluble en n-alcános de cadena corta (bajo peso molecular) como por ejemplo el n-pentano. Los asfaltenos son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos. Los asfaltenos no son una especie química sino una familia de compuestos que presentan sólo un comportamiento global característico. Se caracterizan por ser de tipo polar y de estructura amorfa. Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos [46].

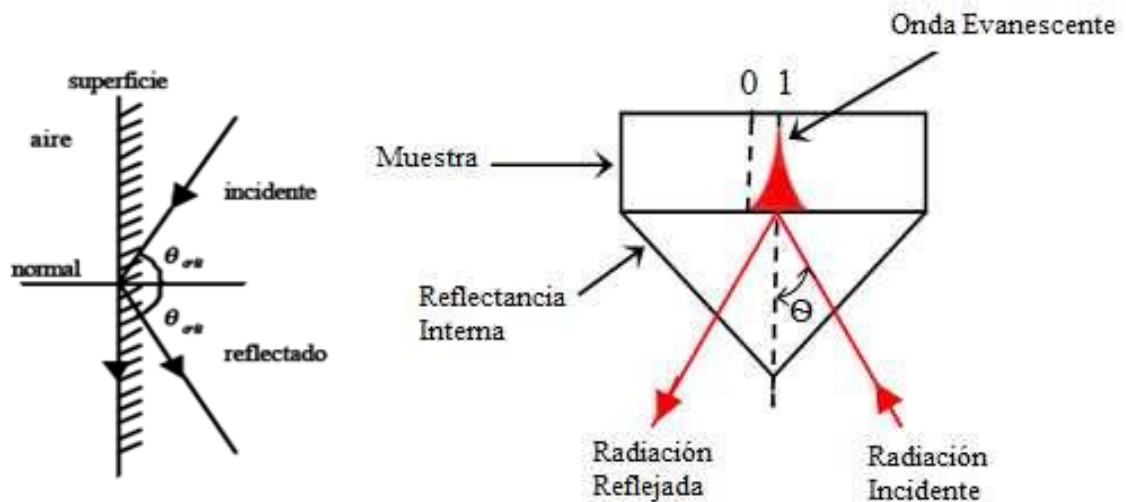
**Figura A.4** Estructura de una molécula promedio de Asfaltenos



## Anexo B. Celda de reflectancia total atenuada (ATR)

El principio de la Reflectancia Total Atenuada (ATR) fue desarrollada simultánea e independientemente por Harrick y Fahrenfort [47], [48] y se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción [49]. La cual consiste en que la radiación penetre unos  $\mu\text{m}$  más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente [50]. Por lo tanto si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente, la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada y se puede registrar el espectro de la muestra. El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas.

**Figura B.1** Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR.

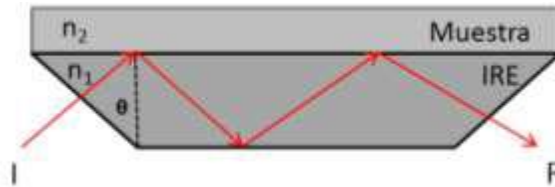


Fuente: Adaptado de CAI, M., F. and SMART, R., B. Comparison of seven West Virginia Coals with their N-Metyl-2-pyrrolidone-Soluble Extracts and residues.

El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de trasmisión excepto por variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda que se producen. La intensidad de la onda evanescente es sustraída de la intensidad del haz que

continúa reflejándose hasta que sale del cristal al detector del equipo IR, y de esta manera generar un espectro IR [51], [52].

**Figura B.2** Esquema de cristal de Reflectancia Total Atenuada horizontal y parámetros necesarios para la obtención del espectro. I= Radiación Incidente, R= Radiación reflejada.



**Índice de refracción del cristal ATR y la muestra:** Los índices de refracción de la muestra y el cristal gobiernan el fenómeno ATR en virtud de la ecuación (1).

$$\theta_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (1)$$

Donde  $n_2$  es el índice de refracción de la muestra,  $n_1$  el índice de refracción del cristal y  $c$  es el ángulo crítico. Cuando excedemos el ángulo crítico, se puede observar un espectro ATR puro. Si el ángulo crítico no es conocido, se obtendrá un resultado combinado entre ATR y reflectancia externa. Esto ocurre si el ángulo de incidencia del rayo es muy bajo, o el índice de refracción del cristal es muy bajo, o el índice de refracción de la muestra es muy alto o una combinación de estos tres factores.

**Profundidad de penetración:** Es la distancia requerida para que la amplitud del campo eléctrico caiga  $e^{-1}$  de su valor en la superficie y está dada por la ecuación (2).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \text{sen}^2 \theta - n_2^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo IR relativo a una perpendicular desde la superficie del cristal. Una profundidad de penetración típica oscila entre 0.5 y 5  $\mu\text{m}$ .

**Número de reflexiones dentro del cristal ATR:** En celdas de reflexión simple, el haz se hace incidir una vez con la muestra, mientras en celdas de múltiple reflexión la profundidad efectiva de penetración aumenta y la señal ATR es de mayor intensidad.

**Calidad del contacto entre la muestra y el cristal:** Se refiere al contacto íntimo de la muestra y el cristal ATR para evitar problemas de ruido por la detección de gases atmosféricos y de dispersión de la radiación. En los sólidos o muestras pulverizadas, se requiere de una prensa que acerque lo suficiente la muestra al cristal.

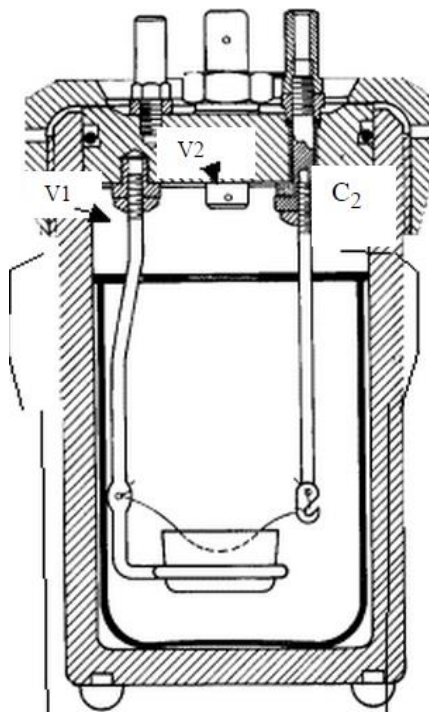
Para que ocurra un efecto ATR tiene que existir una gran diferencia entre los índices de refracción de la muestra y el IRE. Dado que el índice de refracción de la mayoría de las sustancias orgánicas se encuentra entre 1 y 2, el del IRE debe ser superior a 2. Por ello y teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas y el tipo de muestra que se desee analizar, en estos ensayos se utilizó una celda de diamante que posee un índice de refracción de 2.4 ya que este material se caracteriza por ser muy duro, bueno para alta presión y trabajo corrosivo, además de tener el punto de fusión en 3500°C.

## Anexo C. Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión, referida a la unidad de masa de combustible. También es la cantidad de calor que entrega un kilogramo, o un metro cúbico, de combustible al oxidarse en forma completa.

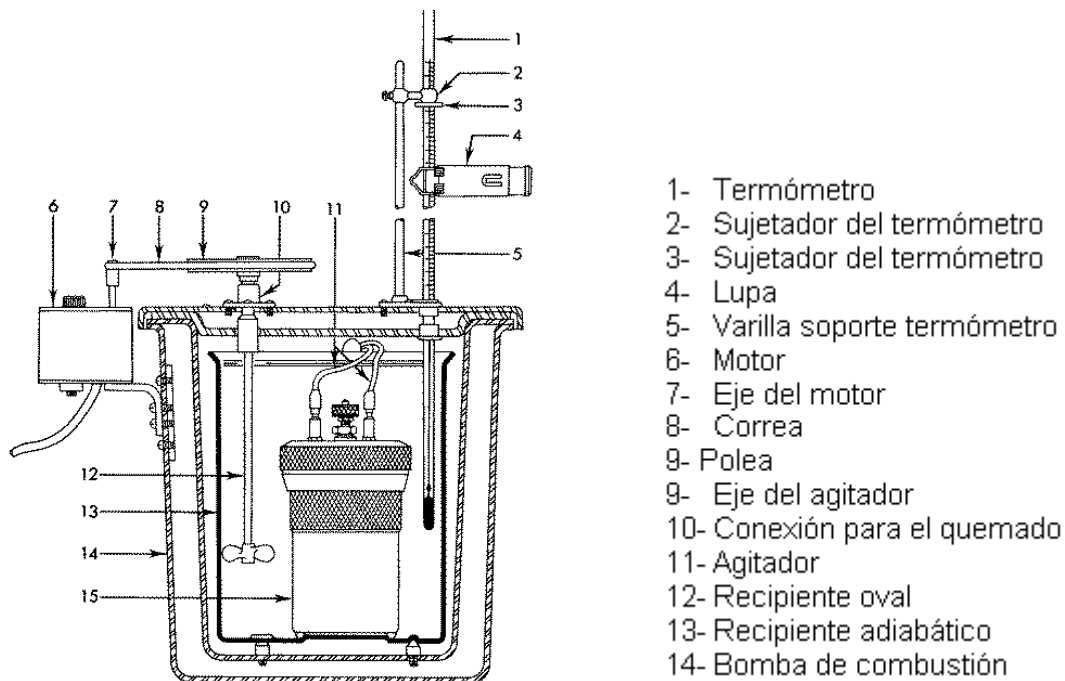
El calor de combustión experimental (o el poder calorífico) se realiza en la bomba calorimétrica, método que consiste en quemar una sustancia en una atmósfera de oxígeno a presión (se emplea la bomba de Berthelot modificada por Mohler y Broker). La bomba está constituida por un recipiente de acero inoxidable, cuyo interior se encuentra esmaltado. El recipiente se hace hermético al gas mediante arandelas. La tapa está provista de 2 canales por los cuales entra y sale el oxígeno, ambos están cerrados por medio de las válvulas V1 y V2. La continuación del canal C2 está formada por un tubo también de acero inoxidable, del cual se suspende el crisol que sostiene el coque.

**Figura C.1** Bomba calorimétrica y sus partes



En el calorímetro, el calor de combustión se mide por la elevación de temperatura producida en un dado peso de agua, operando en el interior. El calorímetro consiste en un recipiente de paredes dobles, entre las cuales existe una cámara de vacío que actúa como aislante. Dentro hay otro recipiente, de acero inoxidable, que contiene el agua en la que se sumerge la bomba. El agua del calorímetro se agita regularmente por medio de un dispositivo mecánico, que asegura una buena homogeneización del medio. La elevación de la temperatura se determina por medio de un termómetro con apreciación de 1/100 de grado. El equivalente en agua del calorímetro debe determinarse quemando un peso conocido de una sustancia de calor de combustión bien establecido (generalmente se emplea ácido benzoico). Dicha sustancia suspendida en el alambre de Fe (cuyo peso debe conocerse, de manera de conocer exactamente la cantidad de sustancia utilizada), se quema de acuerdo a la técnica. De este modo podremos conocer la cantidad de calor intercambiado, que en conjunto con el salto de temperatura corregido, y la masa de agua en el calorímetro, nos permitirá determinar el equivalente del calorímetro.

**Figura C.2** Calorímetro y sus partes



- 1- Termómetro
- 2- Sujetador del termómetro
- 3- Sujetador del termómetro
- 4- Lupa
- 5- Varilla soporte termómetro
- 6- Motor
- 7- Eje del motor
- 8- Correa
- 9- Polea
- 9- Eje del agitador
- 10- Conexión para el quemado
- 11- Agitador
- 12- Recipiente oval
- 13- Recipiente adiabático
- 14- Bomba de combustión

La ecuación 3 calcula el poder calorífico bruto a volumen constante:

$$Q = \frac{\Delta T * C - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (3)$$

Donde,

Q = Poder calorífico, Btu/lb.

$\Delta T$  = Incremento de temperatura,  $T_f - T_i$

C = Capacidad térmica del calorímetro  $\frac{Btu}{lb * g / ^\circ C}$

m = Peso de la muestra.

$e_1$  = Calor de combustión del algodón. 7524 \* peso del algodón usado, g.  $\left(\frac{Btu}{lb}\right) * g$

$e_2$  = Calor de combustión del alambre fusible Ni- Cu. 0.41 \* alambre quemado, cm.  
 $\left(\frac{Btu}{lb}\right) * g$

$e_3$  = Calor de formación del ácido sulfúrico. 10 \* ml de NaCO<sub>3</sub> (0.394 N) usados.  
 $\left(\frac{Btu}{lb}\right) * g$

Nota: En el procedimiento no se utiliza algodón, por lo tanto el valor de  $e_1$  es cero y no se tiene en cuenta en la ecuación (3).

La solución de NaCO<sub>3</sub> 0.394 N, se prepara disolviendo 20.90 g de NaCO<sub>3</sub> en 1000 ml de agua destilada.

Por otro lado para la formación del ácido sulfúrico, se lava la bomba calorimétrica con indicador de metil-naranja y este producto es titulado con la solución de NaCO<sub>3</sub> hasta obtener un cambio de color de naranja a amarillo.

## Anexo D. Pretratamiento de datos espectrales

Para generar un buen modelo de calibración multivariable es indispensable disminuir los posibles errores desde el comienzo y tratar las incertidumbres de la mejor manera es por ello que existen métodos para realizar pretratamiento de espectros y datos, los cuales son aplicados antes de analizar y correlacionar los datos espectrales para eliminar los efectos (ruido, baja resolución, desviación línea base etc.) que distorsionan o desmejoran la información ya sea por el tipo de muestra que se esté analizando o por la herramienta espectroscópica usada.

Según Hopke & Philip [53], los pretratamientos más usados en espectroscopia son:

**1. Promediado de espectros**, el cual se realiza para eliminar ruido debido a que este es de naturaleza aleatoria y consiste en realizar un promedio de las señales adquiridas bajo las mismas condiciones y de la misma muestra aumentando así la relación señal/ruido.

**2. Suavizado**, este es usado para eliminar el ruido espectral, cuando el promediado no es suficiente y es realizado a través de algoritmos matemáticos o filtros que evalúan y discrimina las señales del ruido.

Los algoritmos más usados son el de Savitsky-Golay [54], transformada de Fourier [55] y transformada Wavelet [56]; el de *Transformada de Fourier\**, es usada cuando se desea descomponer una señal en el dominio del tiempo a otra señal en el dominio de las frecuencias, es decir, en sus diferentes componentes de frecuencia [56].

**3. Derivación**, se usa para resolver bandas y corregir la línea base, pero presenta como desventaja el aumento del ruido y las más comúnmente usadas son la primera y segunda derivada; La primera mide la pendiente de la curva espectral en cada punto, con lo cual se hace cero aquellos puntos donde se encuentra el máximo de una señal (resuelve señales) y la segunda mide el cambio de la pendiente de la curva, con lo cual se realiza corrección de línea base y se resuelve picos cercanos.

**4. Corrección de línea Base**, intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal, existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir; Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales. Los métodos más usados es el método de:

-*Offset*, el cual consiste en encontrar como punto de referencia cero la señal más baja y a partir de ella realizar el ajuste siguiendo la ecuación  $f_x = x - \min X$ .

-*Corrección lineal*, que consiste en tomar dos puntos de referencia como cero, trazándose una recta inclinada, que al aplicarse se vuelve horizontal.

**5. Normalización**, se usa cuando se quiere analizar un conjunto de espectros de diferentes muestras para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala. Esta puede realizarse por varios métodos:

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

- *Normalización por rangos*, con ésta transformación se normaliza un espectro  $X_i$  calculando el área bajo la curva del espectro donde se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.

$$\widehat{X}_i = \frac{X_i}{x_{max} - x_{min}} \quad (6)$$

- *Normalización media o clásica*, consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos.

$$\widehat{X}_i = \frac{X_i}{\bar{x}} \quad (7)$$

- *Normalización máxima*, esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media. Y por último tenemos la propiedad de un máximo de muestras normalizadas, donde Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1. Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1. Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.

$$\widehat{X}_i = \frac{X_i}{x_{max}} \quad (8)$$

**6. Centralización**, evita que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo, Consiste en calcular el valor medio de cada variable ( $X_m$ ) del conjunto de calibración (de cada columna de la matriz), y restar este valor a cada punto ( $X_i, m$ ).

## Anexo E. Errores de calibración y de predicción

Se debe determinar el tamaño óptimo del modelo. Esta elección se basa en el cálculo de un error de predicción medio para modelos que incluyen cada vez más factores (1,2...n) y en el estudio de la evolución de este error de predicción medio. Si se dispone de un conjunto independiente de muestras, no utilizado en la calibración, se puede calcular la raíz cuadrada del error medio de predicción (Root-Mean-Square Error of Prediction, RMSEP) ecuación (4), para el conjunto de  $I_p$  muestras que no han participado en la calibración:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (\hat{C}_i - C_i)^2}{I_p}} \quad (4)$$

Donde  $\hat{C}_i$  y  $C_i$  representan la concentración determinada de forma independiente y la concentración predicha por el modelo respectivamente. Si no se dispone de un conjunto independiente se puede utilizar el método de validación cruzada o cross-validation, en la que sucesivamente se va dejando una parte de la muestra fuera del conjunto de calibración, se realiza el modelo con las muestras restantes y se predicen las muestras descartadas.

Este proceso permite obtener predicciones independientes sin renunciar al uso de toda la información (muestras) disponibles en el conjunto de calibración. En este caso se obtiene un error de predicción similar al RMSEP, que se denomina raíz cuadrada del error medio de validación cruzada (o Root-Mean\_Square Error of Cross-validation, RMSECV) ecuación (5) [57], [58].

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (\hat{C}_i - C_i)^2}{I}} \quad (5)$$

## ANEXO F. Análisis por componentes principales (PCA)

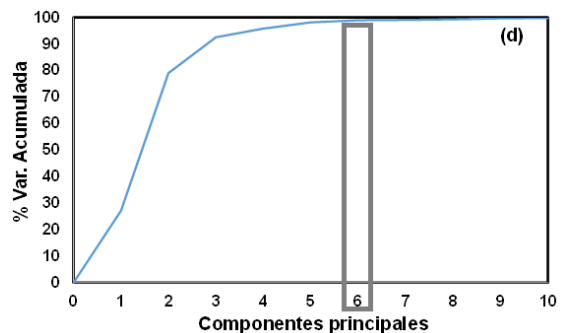
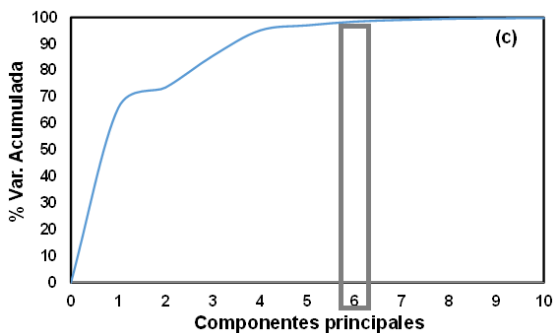
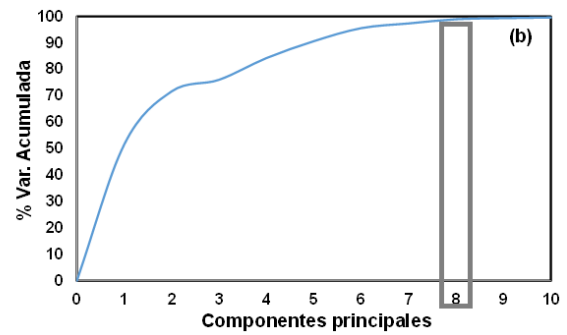
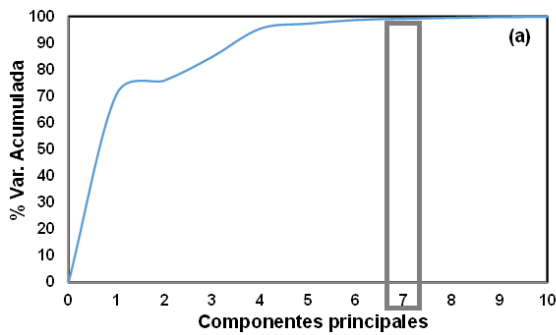
Debido a la gran cantidad de datos ligados a la espectroscopia, surge la necesidad de reducir el número de variables con las que se va a trabajar y así es como aparece los métodos basados en reducción de variables, estos se basan en que la información contenida en las variables de la señal puede estar contenida en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante.

El proceso de calibración se realiza, no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados. Y la técnica más usada es el análisis por componentes principales (PCA), esta es usada para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación y adicionalmente permite determinar comportamientos y agrupaciones de las muestras estudiadas.

Mediante el *análisis de componentes principales* (PCA) se lleva a cabo una diagonalización de la matriz de covarianzas, que transforma las  $m$  variables originales en un número menor de nuevas variables incorrelacionadas que contienen la información principal del sistema, eliminando la información redundante o reduciendo la contribución por parte del ruido.

En la figura F.1 se observa el porcentaje de varianza acumulada versus los componentes principales hallados en la predicción de los contenidos de material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF) y poder calorífico (PCal) de las muestras de coque, a partir de las técnicas de espectroscopia FTIR-ATR.

**Figura F.1** Curva de % Varianza acumulada contra los componentes principales para las propiedades de (a) material volátil (MV), (b) cenizas (CZ), (c) carbono fijo (CF) y (d) poder calorífico (PCal).



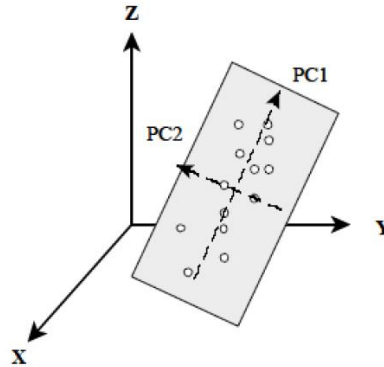
Los componentes principales que mejor describen el modelo son el CP7 (96.9%), CP8 (95.0%), CP6 (95.8%) y el CP6 (97.2%) respectivamente, ya que su porcentaje de varianza acumulada alcanza un valor estable sin tener cambios significativos en más de una unidad a partir del valor en equilibrio alcanzado.

La ASTM define, en su norma E131 [59], el análisis por componentes principales como un procedimiento matemático para resolver conjuntos de datos hallando componentes o vectores ortogonales entre sí, llamados componentes principales (PC), cuya combinación lineal se aproxima a los datos originales de acuerdo al grado de exactitud deseado. Tales componentes modelan la variación estadísticamente significativa en el conjunto de datos así como el error aleatorio presente, de manera que se pueden detectar fenómenos que a primera vista no parecen evidentes [60].

Geoméricamente, el PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes. Busca las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad de las muestras y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas (PC) para representarlas.

Los componentes principales se determinan con base en el criterio de varianza máxima.

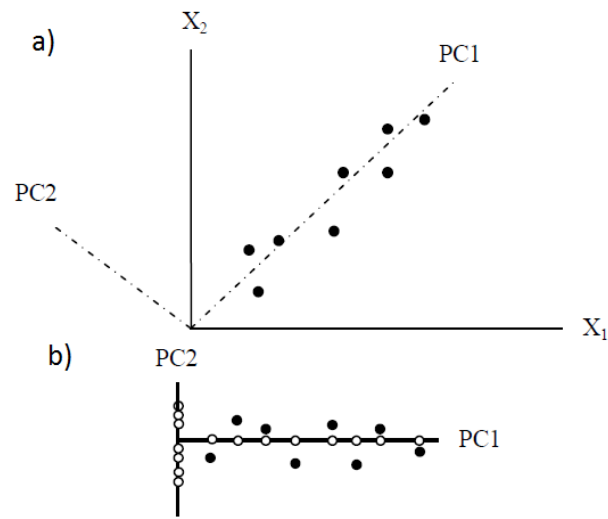
**Figura E.1** Interpretación geométrica de un PCA.



El primer componente principal es la dirección que explica la máxima variabilidad de la matriz  $\mathbf{X}$ ; el segundo se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y que explique la máxima variabilidad de la matriz  $\mathbf{X}$  no contenida en el primer componente, y así sucesivamente.

En la figura E.2 se aclara el método cuando sólo hay dos variables y, por tanto, sólo dos componentes principales. En la figura E.2a las componentes principales se muestran mediante líneas de trazos suspensivos. Las componentes principales forman ángulos rectos unas con otras, propiedad conocida como **ortogonalidad**. La figura E.2b muestra los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2. Se puede ver que en este caso  $Z_1$  recoge la mayor parte de la variación y así sería posible reducir la cantidad de datos a manejar trabajando con  $Z_1$  en una dimensión en lugar de trabajar en dos dimensiones con  $X_1$  y  $X_2$ .

**Figura E.2** a) Diagrama que ilustra las dos componentes principales, PC1 y PC2, para las variables  $X_1$  y  $X_2$ . b) Puntos referidos a los ejes del componente principal ● indica puntos de datos, ○ su proyección sobre los ejes.



Fuente: MILLER N. James. Estadística y Quimiometría para Química Analítica.

Cuando se emplean métodos espectroscópicos, como es en este caso, cada muestra genera respuestas en cientos o miles de longitudes de onda. A partir de la matriz "X", construida de la información espectral obtenida para S muestras medidas a W longitudes de onda, se realiza una descomposición por componentes principales que proporciona una aproximación a la matriz X como un producto de dos matrices (ecuación 9): la matriz de puntuaciones (scores) T y la matriz de cargas (loadings) P.

$$X = TPT + E \quad (9)$$

Donde E es la matriz de residuos de dimensiones S x W. La matriz T contiene información pertinente a las relaciones entre muestras y está constituida por S filas, que corresponden al número de muestras u objetos, y A columnas, que corresponden al número de componentes principales.

La matriz P explica la relación existente entre variables originales y está constituida por A filas y W columnas (figura E.3).

**Figura E.3** Notación matricial para la descomposición por componentes principales

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 A \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline P^T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array}$$

Fuente: Adaptación. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona, España. Quimiometría: Una disciplina útil para el análisis químico.

El producto TPT se puede representar como la suma de A términos de la forma  $t_a p_a^T T$  (ecuación 10), que corresponde a cada una de las columnas y filas de las matrices T y P respectivamente (figura E.4) cada uno de dichos términos se denomina factor o componente principal.

$$X = t_1 p_1^T T + t_2 p_2^T T + \dots + t_A p_A^T T + E \quad (10)$$

**Figura E.4** Notación matricial extendida para la descomposición por componentes principales

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T_1 \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline P_1^T \\ \hline \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T_2 \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline P_2^T \\ \hline \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T_A \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline P_A^T \\ \hline \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{l}
 w \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array}$$

Fuente: Adaptación. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona, España. Quimiometría: Una disciplina útil para el análisis químico.

## ANEXO G. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

La reducción de variables es la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) la cual se basa en que la información contenida en las variables de la señal puede estar en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante.

Este método pretende que los primeros componentes contengan la mayor información para la predicción de la matriz  $Y$ . Para ello, durante la etapa de calibración, el PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos (matriz  $X$ , datos espectroscópicos) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (matriz  $Y$ , análisis próximo), para encontrar un conjunto de variables auxiliares llamadas variables latentes VL o factores en  $X$  que mejor predicen las variables latentes en  $Y$  [61], [31].

El PLS es considerado como una de las herramientas principales en el análisis de multivariable, por que intenta contener la máxima información posible para la predicción de las muestras en los primeros componentes o variables auxiliares.

Como en el caso del análisis por componentes principales, estas nuevas variables en  $X$  y  $Y$  se pueden representar como un producto de matrices según se muestra en las ecuaciones 11 y 12.

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (11)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (12)$$

Donde:

$T$  y  $U$  son las matrices de *puntuaciones (scores)* de  $X$  y  $Y$  respectivamente;

$P$  y  $Q$  son las matrices de *pesos (loadings)* de  $X$  y  $Y$  respectivamente;

$E$  y  $F$  son los residuos.

## ANEXO H. Fundamentos matemáticos para el desarrollo de los modelos

El fundamento matemático para el desarrollo de métodos de calibración multivariable aplicado a técnicas espectroscópicas de análisis instrumental tiene su origen en el álgebra matricial. Si “S” espectros de calibración son medidos a “W” discretas longitudes de onda, es posible construir una matriz de datos espectrales “X” de dimensiones “W x S” que contiene un espectro en columna. De la misma manera es posible construir un vector “Y” de dimensión “Sx1” que contiene los valores de referencia de las muestras de calibración. El objetivo de la calibración multivariable es calcular un vector “p” de dimensión “Wx1” que resuelva la ecuación (13):

$$Y = X^t p + e \quad (13)$$

Donde “X<sup>t</sup>” es la transpuesta de la matriz “X” y “e” es un vector de dimensión “Sx1”, llamado vector de error. Este último vector se calcula como la diferencia entre los vectores de referencia y los valores estimados por el modelo. Generalmente el vector “p” se estima minimizando la suma de los cuadrados de los errores mediante la ecuación (14):

$$e^t = |e^2| = (y - X^t p)^t (y - X^t p) \quad (14)$$

Ya que normalmente “X” no es una matriz cuadrada, la ecuación (14) no puede ser resuelta directamente. Una alternativa para solucionar esto es determinar la matriz pseudoinversa de “X”, “X<sup>+</sup>”, y calcular el vector de predicción “p” mediante ecuación (15):

$$X^+ y = (X X^t)^{-1} X y = p \quad (15)$$

Habitualmente los espectros de calibración son medidos sobre un amplio rango de frecuencias o longitudes de onda. Esto ocasiona que el número de valores de absorbancia por espectro, W, exceda el número de espectros de calibración, S, haciendo laborioso, y en algunos casos imposible, la estimación del vector p. En este caso es necesario reducir la dimensionalidad de la matriz “X”, generalmente mediante un análisis por componentes principales (PCA), y realizar posteriormente una regresión multivariable [62].