

Imagen tomada de: Canva educativo

Aplicación de filtros Savitzky-Golay y transformada rápida de Fourier en el procesamiento de espectros derivados obtenidos a partir de soluciones de asfaltenos

Application of Savitzky-Golay and Fast Fourier Transform filters in the processing of derivative spectra obtained from asphaltene solutions

Sergio Iván Padrón-Ortega, Ernestina Elizabeth Banda-Cruz, Nohra Violeta Gallardo-Rivas*

RESUMEN

Los asfaltenos son mezclas ultracomplejas que impactan negativamente la refinación, producción y transporte del petróleo. El interés en su estudio abarca desde su caracterización para definir su estructura molecular, hasta la comprensión de su comportamiento interfacial. Los asfaltenos presentan una gran diversidad de grupos funcionales y diferentes tipos de asociaciones como las de tipo no covalentes, enlaces de hidrógeno, complejo de coordinación e interacciones entre núcleos aromáticos paralelos. El objetivo de este trabajo fue analizar la composición presente en asfaltenos extraídos de crudos pesados y extrapesados mediante espectroscopia derivada. Se prepararon soluciones de asfaltenos en el rango de concentración de 20 mg/L a 100 mg/L y se analizaron con espectroscopia UV-Vis. La selección de los espectros de orden cero para el procesamiento se realizó con base en la nitidez presente. Los espectros fueron procesados con OriginPro 8.5, para la obtención de espectros derivados de primer y segundo orden. El procesamiento de los espectros de orden cero fue realizado con los filtros Savitsky-Golay y transformada rápida de Fourier (FFT). Los espectros derivados obtenidos presentaron señales nítidas con presencia de poco ruido, lo que hizo posible la identificación de grupos funcionales aromáticos, de 1 a 4 anillos en el rango de longitudes onda de 200 nm a 450 nm. El uso de filtros mejoró la calidad de las señales y permitió la identificación de componentes y estructuras presentes en asfaltenos. El filtro de Savitsky-Golay incrementó la resolución de los espectros derivados de asfaltenos extraídos de crudos pesados y el filtro FFT de asfaltenos de crudos extrapesados. Se observaron diferencias morfológicas entre los asfaltenos extraídos de crudos pesados y extrapesados mediante SEM, que pueden ser relacionadas con la composición y estructuras aromáticas presentes en asfaltenos.

PALABRAS CLAVE: asfaltenos, espectroscopia derivada, Savitsky-Golay, filtros FFT.

ABSTRACT

Asphaltenes are ultra-complex mixtures that negatively impact oil refining, production and transportation. The interest in its study ranges from its characterization to define its molecular structure, to the understanding of its interfacial behavior. Asphaltenes present a great diversity of functional groups and different types of associations such as non-covalent ones, hydrogen bonds, coordination complexes and interactions between parallel aromatic nuclei. The objective of this work was to analyze the composition present in asphaltenes extracted from heavy and extra-heavy crude oils using derivative spectroscopy. Asphaltene solutions were prepared in the concentration range of 20 mg/L to 100 mg/L and analyzed with UV-Vis spectroscopy. The selection of zero-order spectra for processing was made based on the sharpness present. The spectra were subsequently processed with OriginPro 8.5, to obtain first and second-order derived spectra. The processing of the zero order spectra was performed with the Savitsky-Golay and Fast Fourier transform (FFT) filters. The derived spectra obtained presented clear signals with the presence of little noise, which made possible the identification of aromatic functional groups, from 1 to 4 rings in the wavelength range of 200 nm to 450 nm. The use of filters improved the quality of the signals and allowed the identification of components and structures present in asphaltenes. The Savitsky-Golay filter increased the resolution of the spectra derived from asphaltenes extracted from heavy crude oils and the FFT filter increased the asphaltenes extracted from heavy crude oils. Morphological differences between asphaltenes extracted from heavy and extra-heavy crude oils were observed by SEM, which may be related to the composition and aromatic structures present in asphaltenes.

KEYWORDS: asphaltenes, derivative spectroscopy, Savitsky-Golay, FFT filters.

*Correspondencia: nohra.gr@cdmadero.tecnm.mx/Fecha de recepción: 1 de julio de 2023/Fecha de aceptación: 5 de enero de 2024/Fecha de publicación: 30 de enero de 2024.

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tamaulipas, México, C. P. 89600.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es un recurso energético de gran importancia a nivel mundial. Los asfaltenos son la parte más pesada del petróleo y normalmente pueden causar problemas de procesamiento. El análisis de la composición química y las estructuras moleculares de estos, a través de la caracterización química y la comprensión de su solución y comportamiento interfacial, ha sido empleada para la optimización de soluciones y mejoras en el procesamiento del petróleo (Forte y Taylor, 2015; Li y col., 2020; Hassanzadeh y Abdouss, 2022). La caracterización del petróleo y asfaltenos con espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) ha sido estudiada en investigaciones previas, utilizando principalmente tolueno, n-heptano y n-hexano como disolventes; sin embargo, no se han obtenido espectros bien definidos (Sakthivel y col., 2016; Menkiti y col., 2022).

El ciclohexano es un solvente que puede emplearse para obtener soluciones de petróleo y asfaltenos, y no genera bandas de absorción en la región UV-Vis cuando se obtienen espectros de orden cero, por lo que puede considerarse un buen solvente para este tipo de análisis (Banda y col., 2016; Li y col., 2021).

La espectroscopía UV es un método óptico de análisis que permite la identificación de los hidrocarburos poliaromáticos, a través de sus picos característicos de absorbancia, determinados por su estructura y número de anillos de benceno (Chen y col., 2018). En el caso de los asfaltenos, se presentan varios pequeños sistemas de 2, 3 y 4 anillos fusionados, separados por al menos un enlace covalente (Alshareef y col., 2011; Payzant, Lown y Strausz 1991; Strausz, Mojelsky y Lown 1992; Ruiz, Wu y Mullins 2007). Estas diferencias morfológicas, pueden ser identificadas también con microscopía electrónica de barrido (Trejo y col., 2009; Alshareef y col., 2011; Davarpanah y col., 2015; Joonaki y col., 2018).

Un espectro consta de líneas espectrales relacionadas con las sustancias de interés, con una forma de línea particular, y a menudo con

ruido blanco que interfiere con su interpretación (Thomas y Causse, 2017). El ruido (es decir, la frecuencia) con que se recibe cualquier señal, puede ser causado por varios factores, como fluctuaciones lentas que provienen de condiciones ambientales como la temperatura, la humedad, las vibraciones ambientales, la calidad de los productos químicos, el suministro de energía eléctrica, entre otros (Thomas y Theraulaz, 2007; Thomas y Causse, 2017).

La espectroscopía derivada permite extraer información tanto cualitativa como cuantitativa de la composición en soluciones de asfaltenos (López y López, 1993; Thomas y Causse, 2017; Tambe y col., 2021). El procedimiento más simple para calcular una derivada es registrar la diferencia entre dos puntos de datos sucesivos. Sin embargo, este procedimiento aumenta el ruido en varios órdenes de magnitud, lo que da como resultado datos no aceptables. La calidad de la señal puede mejorarse con la disminución del ruido a través del suavizado, que permite modificar la relación señal-ruido, reduciendo el ruido tanto como sea posible, pero evitando al máximo distorsionar la forma real de la línea espectral (Thomas y Cerda, 2007; Thomas y Causse, 2017).

El suavizado de un espectro funciona como un procedimiento en el que el espectro es convolucionado con una función polinómica de suavizado para mitigar la disminución de señal-ruido, pero debe tenerse cuidado, ya que un grado demasiado alto de suavizado distorsiona el espectro derivado (Owen, 2000; Kauppinen y Partanen, 2001). Se obtienen resultados aceptables cuando se combina el cálculo de la derivada y el procedimiento de suavizado (Owen, 2000).

El suavizado y la diferenciación (uso de la derivada) pueden combinarse en un solo paso utilizando el filtro de Savitzky-Golay, sin embargo, para la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés: Fast Fourier Transform) es necesario realizar un suavizado y posteriormente la derivación de da-

tos; ambas son herramientas eficientes y precisas para filtrar datos (Thomas y Causse, 2017; Dubrovkin, 2020; Elmasry y col., 2021).

El objetivo del presente trabajo fue analizar datos obtenidos por espectroscopía de UV-Vis de soluciones de asfaltenos de crudos pesados y extrapesados, para evaluar el potencial de los filtros matemáticos o algoritmos de Savitzky-Golay y la transformada rápida de Fourier para la diferenciación de los espectros de orden cero, en función de las características de los crudos de estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con 6 crudos (C) extraídos de pozos petroleros ubicados en diferentes zonas del este de México, proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo. Los pozos petroleros Aguacate (AG) y Cacalilao (KK) se ubican en la zona norte de Veracruz (terrestres). Los pozos Ku-Maloob-Zaap (KMZ), Utzil (U), Ayatzil (A) y Tekel (TK) se ubican en aguas profundas en la zona oeste de la Sonda de Campeche.

El tipo de crudo (pesado o extrapesado) se determinó evaluando su densidad y gravedad específica con la metodología basada en la norma ASTM D7042-04 que permite calcular los °API. Las muestras se inyectaron por separado en un densímetro de tubo vibrante Anton Paar (modelo DMA 5000M, Graz, Austria), usando una rampa de temperatura de 15.6 °C hasta 90 °C (con incrementos de 10 °C) y presión atmosférica.

Análisis SARA

Se utilizó la norma ASTM D4124-97 que evalúa la solubilidad de los componentes del crudo en diferentes disolventes, en función de su peso molecular. Las muestras por separado se impregnaron en una columna, previamente empacada con una mezcla de sílice y alúmina, y se le agregaron de forma continua diversos disolventes de tipo polar (establecidos en la norma) los cuales indujeron la salida diferenciada de las distintas fracciones (compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), a las

que se les dio seguimiento con luz UV, para determinar los cambios de coloración de los filtrados que permiten su identificación.

Clasificación de Tissot & Welte

Se utilizaron las fracciones del análisis SARA y el diagrama ternario de Tissot y Welte (1978) para determinar de forma gráfica el tipo de crudo, en función de la composición y predominancia de componentes químicos.

Extracción de asfaltenos de los crudos

Los asfaltenos se extrajeron de cada crudo usando la metodología ASTM-D2007-98. Se diluyeron 2 g de muestra en 25 mL de n-pentano. La mezcla se llevó a ebullición con agitación constante durante 30 min, posteriormente el aceite se filtró, recuperando la fracción de sólidos precipitados (asfaltenos).

Espectroscopía UV-Vis de las soluciones de asfaltenos

Se preparó una solución estándar de 100 mg/L de asfaltenos en ciclohexano de alta pureza (99.9 %) marca Fermont y se diluyeron en fracciones de 20 mg/L hasta 100 mg/L por triplicado. Cada solución se analizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca GBC Scientific (modelo Cintra 303, Dandenong, Australia) en un rango de 200 nm a 450 nm. La evolución de las diferentes señales de absorbancia (A) de cada solución se graficó contra su longitud de onda (λ) permitiendo obtener la curva de calibración utilizada para medir la concentración de las muestras.

Los espectros de orden cero fueron procesados en el rango de longitud de onda de 200 nm a 450 nm para minimizar el nivel de ruido detectado, eligiendo para el análisis de datos la concentración que permitiera la mejor visualización de los mismos, la cual se estableció en 50 mg/L.

Factor de forma

Este parámetro proporciona información sobre los principales componentes absorbentes, mezclas complejas o mezclas, debidas a la presencia de coloides o sólidos en suspensión y

muestras no absorbentes o efluentes minerales (Thomas y Causse, 2017).

El factor de forma (SF, por sus siglas en inglés: Shape form) se define para cada longitud de onda del espectro, correspondiente a cada pico del mismo, de la siguiente manera:

$$SF = -\frac{D(\lambda)}{A(\lambda)} * H * 100$$
 (1)

Donde:
D (λ) = valor de la segunda derivada.
A (λ) = Absorbancia.
H = altura a la distancia media del pico.

Suavizado

Para el análisis, se utilizaron los datos de espectroscopía y se aplicó el procesamiento de señales. Los espectros fueron suavizados para obtener señales filtradas y de mejor resolución con filtros Savitzky-Golay y FFT, utilizando una ecuación polinomial de segundo orden con 21 puntos mediante el software OriginPro 8.5. (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, USA) (Thomas y Theraulaz, 2007; Thomas y Causse, 2017).

Espectros de primera y segunda derivada

Una vez aplicado el filtro de suavizado, se realizó un análisis matemático diferencial, con el mismo software, lo que permitió seleccionar el orden de la derivada a obtener (Granville, 2009). Se llevó a cabo el análisis para encontrar la primera derivada y después para obtener la segunda, de forma consecutiva.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La caracterización de la microestructura de los asfaltenos se hizo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscope) utilizando un microscopio marca JEOL (modelo JSM 6390-LV, Pensilvania, EUA). Las muestras fueron dispersadas y adheridas a una cinta de grafito de doble cara colocada sobre un porta muestras de latón. Para aumentar la conductividad de las muestras, fueron recubiertas con una monocapa de oro de alta pureza aplicando la técnica de *sputtering* (Denton vacuum Desk IV).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Clasificación y caracterización de crudos

La Tabla 1 describe las características físico-químicas de los diferentes crudos estudiados de acuerdo a su origen.

■ Tabla 1. Clasificación y caracterización de crudos.
Table 1. Crude oils classification and characterization.

Pozo petrolero	Clave	°API	Análisis SARA				Clasificación Tissot & Welte
			Saturados %	Aromáticos %	Resinas %	Asfaltenos %	
Crudo pesado							
Aguacate	AC1-AG	18	21.66	30.57	24.35	23.41	Nafténico
Cacalilao	AC2-KK	12.90	20.83	34.44	29.32	15.39	Nafténico
Ku Maloob Zaap	AC3-KMZ	12.50	24.36	42.62	7.51	24.80	Parafínico-Nafténico
Crudo extra pesado							
Utzil	AC3-U	9.3	29.1	31.6	15.7	23.5	Parafínico-Nafténico
Ayatzil	AC2-AY	7.2	19.9	8.8	47.4	24.0	Nafténico
Tekel	AC5-TK	6.4	6.72	23.41	42.75	26.68	Nafténico

Espectros UV-Vis de soluciones de asfaltenos

La Figura 1 muestra los espectros de orden cero de los grupos de asfaltenos según la densidad de su crudo de origen: pesado (Figura 1a) o extrapesado (Figura 1b). La señal obtenida no presentó una definición adecuada para identificar con claridad los posibles compuestos presentes. Sin embargo, las altas concentraciones de especies aromáticas (Tabla 1) en los asfaltenos, generaron una gran cantidad de datos (bandas) que pueden visualizarse en los espectros como agrupaciones, aumentando la relación señal-ruido. Los espectros de absorción mostraron tres bandas en el rango de 200 nm a 450 nm para ambos grupos. Se identificaron valores máximos de absorbancia en el rango de 207 nm a 276 nm, que pueden asociarse a compuestos con un anillo aromático que absorben en el rango de 230 nm a 250 nm o a compuestos con dos anillos aromáticos con máxima absorbancia entre 250 nm y 300 nm; las señales débiles, con mayor agrupamiento de datos, que se observan en el rango de 300 nm a 400 nm pueden ser atribuidas a compuestos de 3 o 4 anillos aromáticos (Chen y col., 2018).

En el grupo de asfaltenos provenientes de crudos pesados, los valores de absorbancia obtenidos se encuentran entre 0.3 a.u. y 2.4 a.u. (Figura 1a). En tanto que, en los de crudos extra

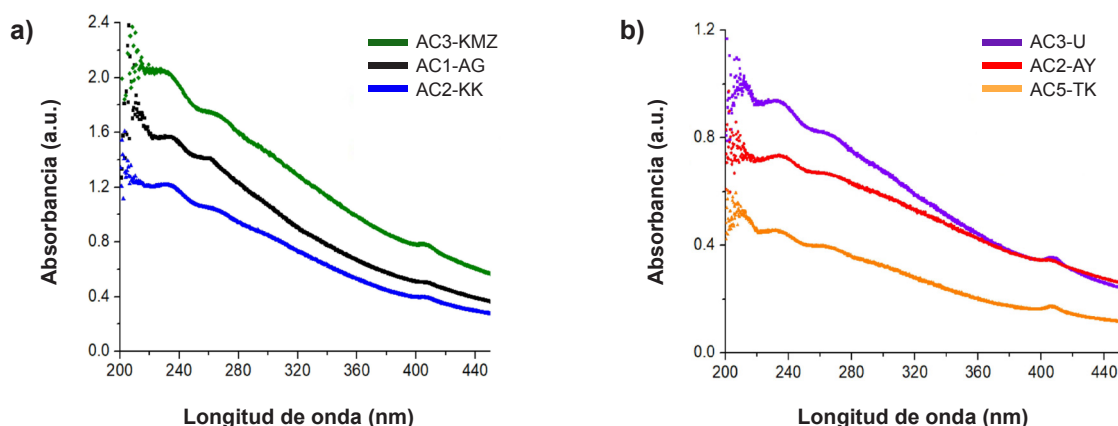
pesados (Figura 1b) los valores de absorbancia estuvieron en el rango de 0.1 a.u. a 1.2 a.u. Este comportamiento es indicativo de la diferencia en la composición y tipo de estructuras presentes en los asfaltenos.

Factor de forma

En la Tabla 2, se presentan los intervalos de los valores del factor de forma para los asfaltenos estudiados, la identificación de especies es directa, a partir de los espectros obtenidos. El análisis espectroscópico de los componentes de mezclas ultracomplejas, es la base para el fraccionamiento de los crudos en la industria petrolera; su calidad, pureza y potenciales aplicaciones de sus derivados, está ligado al conocimiento de los componentes de dicha mezcla. Cuando se registran en los espectros valores inferiores a 0.1, se observa la presencia de no absorbentes, entre 0.1 y 4, las muestras dan espectros monótonos, y en valores superiores a 4, se observan picos con absorción específica (Thomas y Cerda, 2007; Xu y Liu, 2015; Banda y col., 2020). Los resultados permitieron establecer que se trata de suspensiones coloidales o sólidos en suspensión.

Espectros de primera derivada y filtro Savitsky-Golay

La aplicación del filtro Savitsky-Golay a los espectros de la primera derivada de soluciones



■ Figura 1. Espectros de orden cero de soluciones de asfaltenos de (a) crudos pesados y (b) crudos extrapesados.

Figure 1. Zero-order spectra of asphaltene-solutions (a) heavy crude and (b) extra-heavy crude.

■ **Tabla 2. Intervalos del factor de forma (SF) para asfaltenos.**

Table 2. Shape factor ranges (SF) for asphaltenes.

Asfaltenos	Intervalo del factor de forma*
AC1-AG	0.37 a 0.94
AC2-KK	0.12 a 1.59
AC3-KMZ	0.09 a 1.51
AC3-U	0.1 a 3.07
AC2-AY	0.85 a 4.31
AC5-TK	0.15 a 4.63

*Adimensional

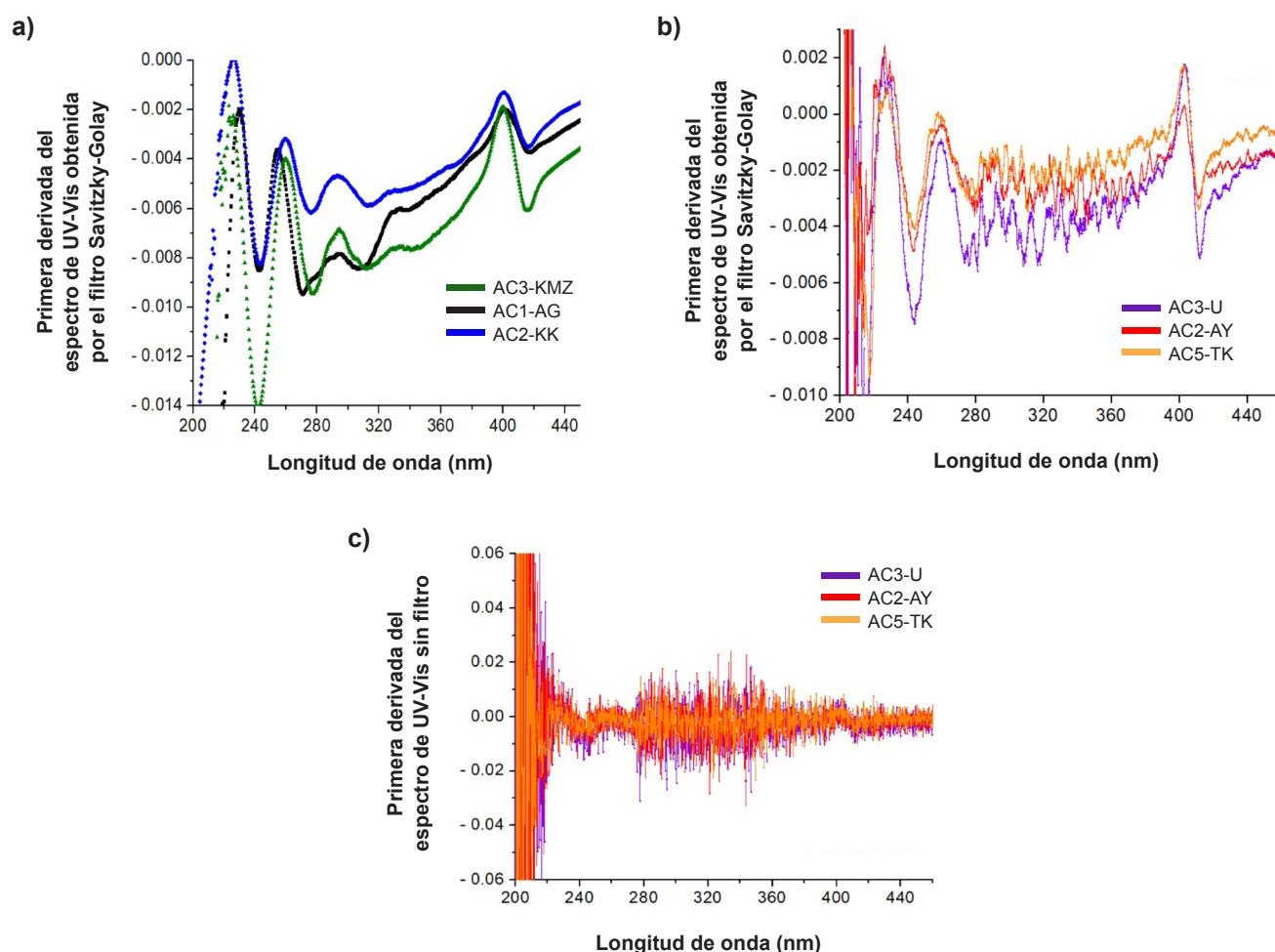
de asfaltenos extraídos de crudos pesados (Figura 2a) permitió identificar cinco picos máximos, asociados, a diferentes tipos de compuestos; en contraparte, a los crudos extrapesados (Figura 2b) que proporcionaron señales menos definidas, debido a la presencia de ruido. El mayor nivel de ruido en los asfaltenos de crudos extrapesados pudo ser por efecto de la poca cantidad de datos generados, debido a la composición y tipo de estructuras presentes. Sus espectros de orden cero mostraron valores de absorbancia menores a los crudos pesados, lo que podría estar dificultando el ajuste del filtro Savitsky-Golay, aumentando el ruido de los espectros derivados de primer orden. La relación señal-ruido se redujo utilizando las propiedades de suavizado del filtro Savitzky-Golay (Figuras 2a y 2b). Al compararse las mismas muestras de los crudos extrapesados, sometidas a la primera derivada, se observó que en la muestra no suavizada (Figura 2c) no es posible apreciar los picos máximos de la muestra suavizada (Figura 2b); pero es importante tener en cuenta que, el espectro puede ser distorsionado con un alto grado de suavizado, por lo que no se debe abusar de esta técnica buscando mayor definición de picos (López y López, 1993; Owen, 2000; Kauppinen y Partanen, 2001).

Si bien, la espectroscopía derivada se vislumbra como una metodología prometedora para el análisis de datos espectroscópicos, algunos

autores observaron que la diferenciación disminuye notablemente la relación señal-ruido (baja la señal y aumenta el ruido), reportándolo como una desventaja del método de análisis, ya que consideraron que para mejorar dicha relación era necesario llevar a cabo un filtrado de la señal resultante del espectro (López y López, 1993).

La espectroscopía UV-Vis, combinada con el uso de derivadas y filtros de suavizado permite generar información importante como método óptico para la identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). El número de anillos de benceno y la estructura del compuesto determinan los picos característicos de diferentes compuestos (Chen y col., 2018; Nunez-Mendez y col., 2021). La identificación de PAH en el núcleo de los asfaltenos es posible cuando están unidos por al menos un enlace covalente. Los compuestos bencénicos son identificados a 225 nm (Dixon y col., 2005), el naftaleno y sus derivados a 259 nm (Sarowha y col., 1997; Dixon y col., 2005; Chen y col., 2018; Nunez-Mendez y col., 2021), el fenantreno a 295 nm (Dixon y col., 2005; Evdokimov y col., 2017; Nunez-Mendez y col., 2021), los cromóforos aromáticos lineales de 3 anillos y la mayoría de los cromóforos compactos de 4 anillos a 328 nm (Evdokimov y col., 2017) y finalmente a una λ_{max} de 401 nm atribuido a la absorción electrónica de la banda Soret para petroporfirinas de Vanadio (Czerszewicz, 2000; Doukkali y col., 2002).

Existen dos tipos de arquitectura que representan a las estructuras complejas de los asfaltenos. Un tipo es el modelo molecular continental o isla, que consiste en un grupo aromático central con una gran cantidad de anillos fusionados unidos a puentes alifáticos (Alshareef y col., 2011; Alvarez y Ruiz, 2013; Davarpanah y col., 2015; Joonaki y col., 2018; Taheri-Shakib y col., 2020). El otro tipo es una estructura de archipiélago, donde los grupos aromáticos diferenciados están unidos mediante puentes alquilo (Trejo y col., 2009; Alvarez y Ruiz, 2013; Forte y Taylor, 2015; Joonaki y col.,



■ Figura 2. Primera derivada de los espectros de UV-Vis de soluciones de asfaltenos utilizando el filtro de suavizado Savitzky-Golay: (a) crudos pesados (b) crudos extrapesados y (c) crudos extrapesados sin suavizar con el filtro de Savitsky-Golay.

Figure 2. First derivative of the UV-Vis spectra of asphaltenes solutions using the Savitzky-Golay filter smoothing: (a) heavy crude oils (b) extra-heavy crude oils, and (c) extra-heavy crude oils unsmoothing with the Savitsky-Golay filter.

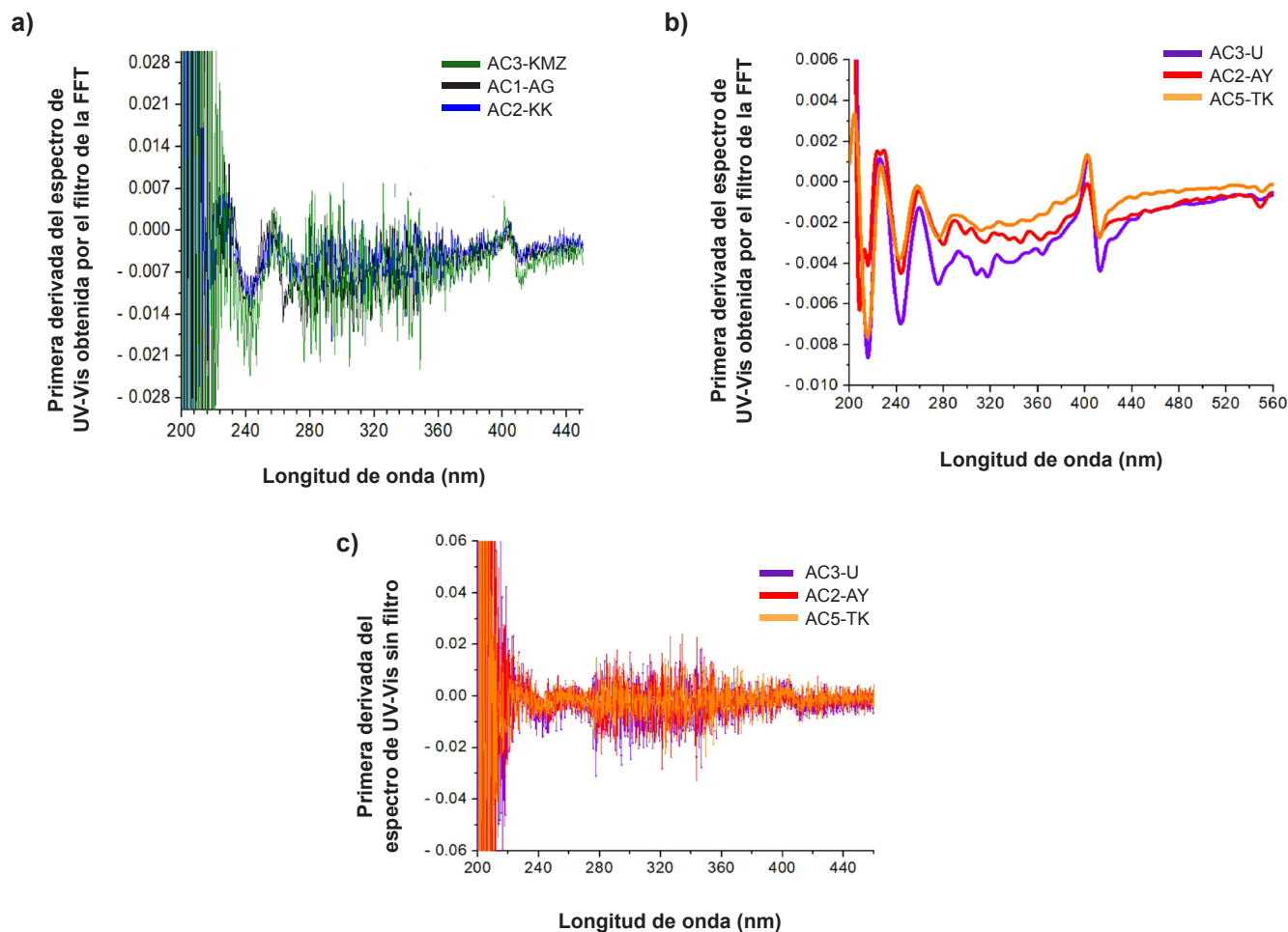
2018). La arquitectura archipiélago es considerada como una de las estructuras moleculares posibles cuando solo están presentes dos PAH.

Los resultados obtenidos en los espectros de orden cero mostraron la generación de señales originadas a partir de compuestos cromóforos específicos presentes en las muestras (Figura 1), y que, considerando los valores de absorbancia de cada una, podrían estar en mayor proporción en el siguiente orden AC3-KMZ > AC1-AG > AC2-KK > AC3-U > AC2-AY > AC5-TK (Trejo y col., 2009; Davarpanah y col., 2015; Joonaki y col., 2018); integrando sis-

temas conformados por un anillo aromático con 2, 3 o hasta 4 anillos fusionados, separados por al menos un enlace covalente (Payzant y col., 1991; Strausz y col., 1992; Ruiz y col., 2007; Alshareef y col., 2011; Chen y col., 2018; Menkiti y col., 2022), lo que sugiere la posible presencia de arquitectura tipo archipiélago en todos los asfaltenos analizados.

Espectros de primera derivada y filtro FFT

La Figura (3a) muestra los espectros de asfaltenos de crudos pesados, en los que no es posible identificar la composición, debido al ruido observado en las señales, a diferencia de



■ Figura 3. Primera derivada de los espectros de UV-Vis de soluciones de asfaltenos utilizando filtro de suavizado transformada rápida de Fourier a partir de (a) crudos pesados, (b) crudos extrapesados y (c) crudos extrapesados sin suavizar con el filtro de FFT.

Figure 3. First derivative of the UV-Vis spectra of asphaltenes solutions using fast Fourier transform filter smoothing from (a) heavy crude oils, (b) extra-heavy crude oils, and (c) extra-heavy crude oils with the FFT filter unsmoothing.

los espectros de la primera derivada suavizados con el filtro Savitzky-Golay, en los que se generaron espectros bien definidos (Figura 2a). La FFT se considera una herramienta eficiente y precisa para filtrar, integrar y diferenciar datos de series temporales (Elsonbaty y col., 2020; Xuan y Hoang, 2022).

Los espectros de asfaltenos de crudos extrapesados (Figura 3b) se generaron sin ruido, con señales nítidas. En ellos se observan 8 señales asociadas a diferentes tipos de compuestos: a 225 nm para los de benceno (Dixon y col., 2005); a 259 nm, 270 nm, 278 nm, 290 nm y 301 nm para naftaleno y sus derivados (Sa-

rowha y col., 1997; Dixon y col., 2005; Chen y col., 2018); de 314 nm a 349 nm para los cromóforos aromáticos lineales de tres anillos y para la mayoría de los cromóforos compactos de cuatro anillos (Evdokimov y col., 2017); y a 401 nm puede ser atribuido a la banda de absorción electrónica de Soret de las petroporfirinas de vanadio (Czernuszewicz, 2000; Doukkali y col., 2002). La Figura 3c representa el espectro que se obtiene de los crudos extrapesados al aplicar la primera derivada pero sin utilizar el filtro FFT como se muestra en la Figura 3b; esto permite apreciar nuevamente la importancia del suavizado.

Segunda derivada

La Figura 4 muestra los espectros de la segunda derivada de las soluciones estudiadas. En la Figura 4a se observan los espectros de los asfaltenos extraídos de crudos pesados suavizados con el filtro Savitsky-Golay, y en la Figura 4b los del grupo de crudos extrapesados suavizados con el filtro FFT. En ambas figuras es posible observar que la señal no mejora respecto a la obtenida con la primera derivada y el filtro correspondiente (Figura 2a y 3b, respectivamente).

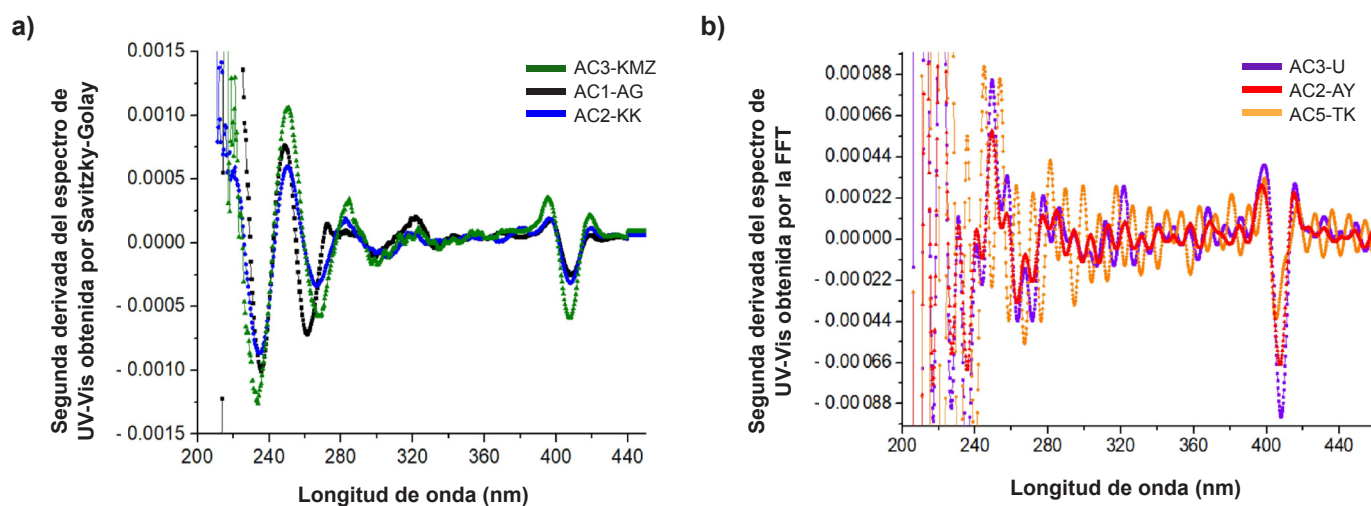
Absorción en el espectro visible

La Figura 5 muestra espectros de asfaltenos de crudos extrapesados, en el rango de 504 nm a 574 nm. En la Figura 5a, se observa que los espectros de orden cero, presentaron escasa definición de señales. En tanto que en la Figura 5b se aprecia en los espectros de primera derivada la presencia de bandas Q entre 532 nm y 571 nm, que son las bandas β y α , respectivamente, correspondientes a la presencia de petroporfirinas de vanadio. Las bandas Q para el níquel son detectadas alrededor de 520 nm y 550 nm (El-Sabagh, 1998; Valencia, 2023). La transferencia de carga metal-ligando es de naturaleza electrónica. Esta transferencia es realizada a través de un electrón

ubicado en el orbital de un ion metálico, que luego es transferido a otro orbital de menor energía de otra especie (López y López, 1993; Owen, 2000). Dicho fenómeno puede ser observado en los compuestos de porfirina. En las porfirinas, los metales complejos están unidos por coordinación divalente (El-Sabagh, 1998, Czernuszewicz, 2000).

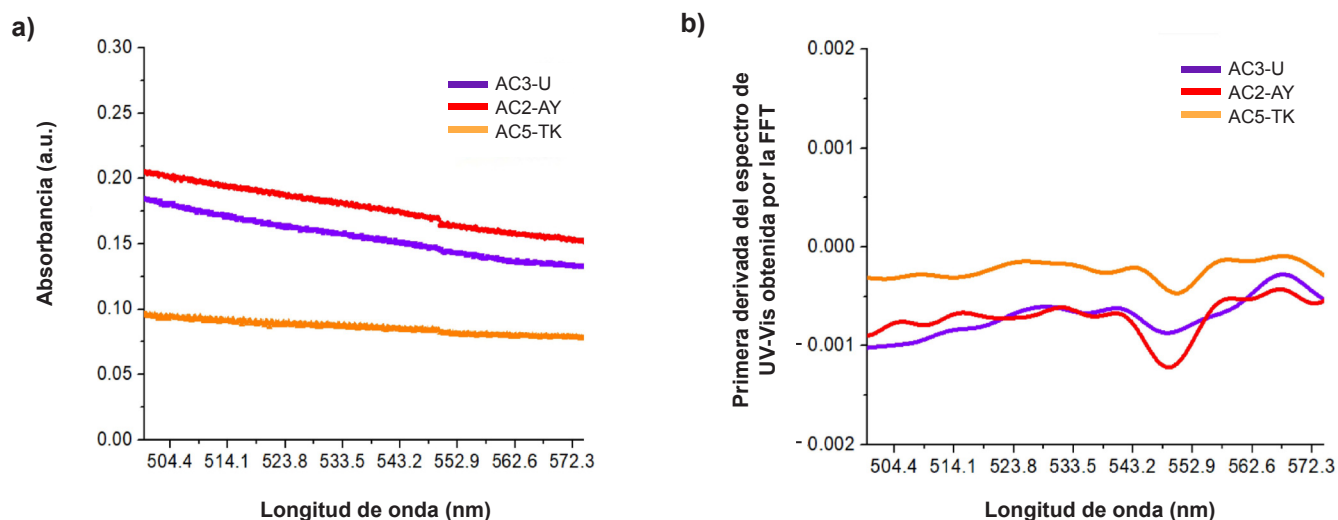
Microscopía electrónico de barrido (SEM)

En la Figura 6 se muestran las micrografías SEM, que permiten apreciar la morfología de las estructuras encontradas en los 6 tipos de asfaltenos estudiados. Existen tres factores principales que afectan la morfología de estos compuestos: el proceso de precipitación (incluido el solvente utilizado), la composición y estructura, y la precipitación de las muestras para la obtención de imágenes microscópicas. En la Figura (6a) se observa que la muestra AC1-AG contiene sólidos de morfología laminar con pequeños aglomerados en la superficie, que corresponden a resinas. En las micrografías para AC2-KK y AC3-KMZ (Figuras 6b y 6c, respectivamente) es posible visualizar sólidos blandos, escamosos con aglomerados precipitados. En sus superficies puede observarse la presencia de poros y cavidades, lo que podría deberse a la fracción resinosa del ma-



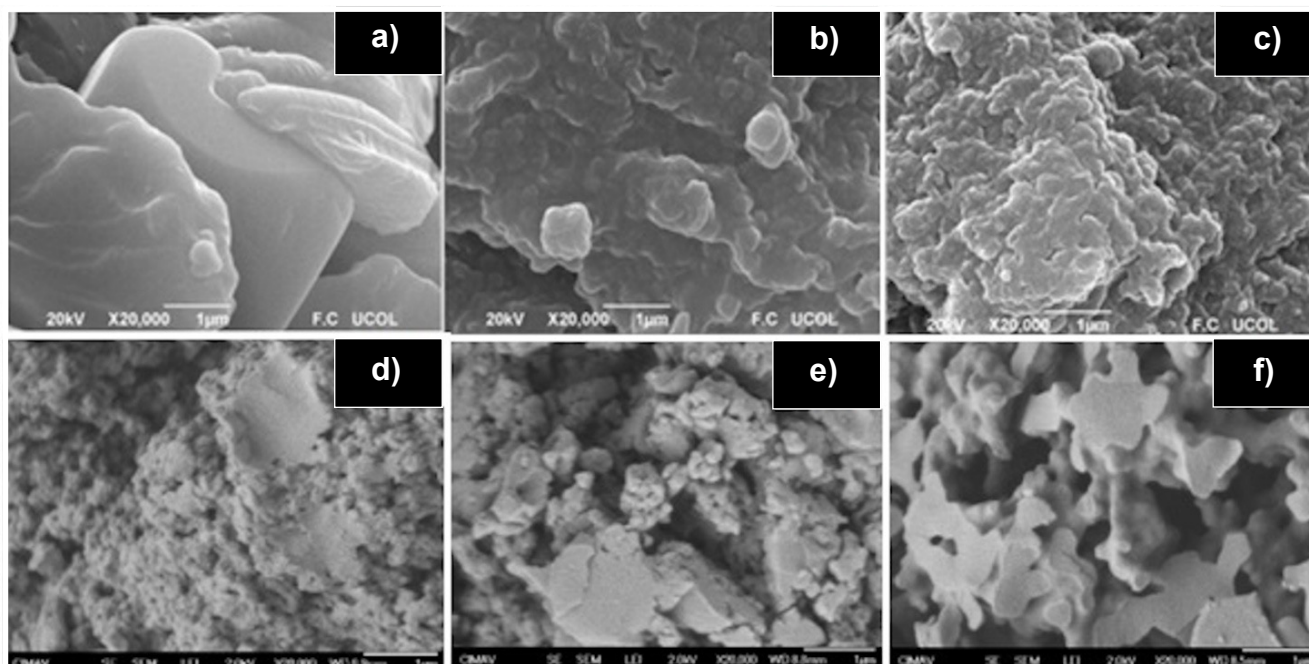
■ Figura 4. Segunda derivada de espectros de soluciones de asfaltenos usando (a) filtro Savitzky-Golay en crudos pesados (b) filtro de transformada rápida de Fourier en crudos extrapesados.

Figure 4. Second derivative of asphaltene solution spectra using (a) Savitzky-Golay filter in heavy crude oils (b) fast Fourier transform filter in extra-heavy crude oils.



■ Figura 5. Análisis de asfaltenos de crudos extrapesados en el espectro visible (504 nm a 574 nm), (a) espectros de orden cero y (b) espectros de primera derivada usando un filtro de transformada rápida de Fourier (El-Sabagh y col., 1998).

Figure 5. Analysis of asphaltenes from extra-heavy crude oils in the visible spectrum (504 nm to 574 nm), (a) zero-order spectra, and (b) first derivative spectra using a fast Fourier transform filter (El-Sabagh y col., 1998).



■ Figura 6. Micrografías de asfaltenos (a) AC1-AG, (b) AC2-KK, (c) AC3-KMZ, (d) AC2-AY, (e) AC3-U y (f) AC5-TK.

Figure 6. Micrographs of asphaltenes (a) AC1-AG, (b) AC2-KK, (c) AC3-KMZ, (d) AC2-AY, (e) AC3-U and (f) AC5-TK.

terial. Al eliminar este material resinoso, se forman cavidades y poros.

Las Figuras 6d (AC2-AY) y 6e (AC3-U) muestran la presencia de una gran cantidad de aglomerados de asfaltenos, probablemente debido a la polaridad y el alto contenido aromático presente (Trejo y col., 2009; Alshareef y col., 2011; Davarpanah y col., 2015; Joonaki y col., 2018). Se aprecian sus superficies lisas con un pequeño número de poros. En la Figura 6f (AC5-TK) se observan agregados de asfaltenos y la presencia de partículas de cera, que tienen forma de colmena, característicos de la arquitectura tipo archipiélago (Alvarez y Ruiz, 2013; Taheri-Shakib y col., 2020). Esto concuerda con la información generada a partir del uso de la primera y segunda derivada, en combinación con la aplicación de filtros, a los espectros UV-Vis, confirmando la utilidad de la técnica de análisis propuesta.

CONCLUSIONES

Las soluciones de asfaltenos generaron espectros de orden cero con tres señales poco definidas en el rango de 200 nm a 450 nm. La alta composición aromática dio origen a gran cantidad de datos que fueron visualizados como agrupamientos y que alteraron la relación señal-ruido. La aplicación de la primera y segunda derivada mejoró la relación señal-ruido incrementando la calidad de los espectros. El uso

de filtros en los espectros derivados mejoró aún más dicha relación. El filtro Savitsky-Golay permitió obtener espectros más definidos al analizar los asfaltenos de crudos pesados, pero no fue adecuado para crudos extrapesados; en estos últimos, se obtuvieron mejores resultados con el uso del filtro FFT. La presencia de cromóforos en las muestras de orden cero conformados por uno a cuatro anillos fusionados, separados por al menos un enlace covalente, indican la presencia de una arquitectura del tipo archipiélago, que fue sugerida también por las imágenes SEM de los asfaltenos precipitados. Estas imágenes mostraron también diferencias morfológicas de los asfaltenos extraídos de crudos pesados y extrapesados. La espectroscopía derivada resultó un método técnicamente viable para analizar la composición de las soluciones de asfaltenos, a partir de la espectroscopía UV-Vis.

AGRADECIMIENTOS

S. Padrón-Ortega agradece a CONACyT-México (CVU. 740202) por la beca de posgrado otorgada. Asimismo, los autores agradecen el financiamiento brindado por el Tecnológico Nacional de México con el proyecto No. 14772.22-P.

DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declararon no tener conflictos de intereses de ningún tipo.

REFERENCIAS

- Alshareef, A., Scherer, A., Tan, X., Azyat, K., Stryker, J., Tykwinski, R., and Gray, M. (2011). Formation of archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels*. 25(5): 2130-2136.
- Alvarez, F. and Ruiz, Y. (2013). Island versus archipelago architecture for asphaltenes: Polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy & Fuels*. 27(4): 1791-1808.
- Banda, E., Gallardo, N., Martínez, R., Páramo, U., and Mendoza, A. (2020). Derivative UV-Vis spectroscopy of asphaltenes solutions for the determination of the composition. *Petroleum Science and Technology*. 38(8): 666-671.
- Banda, E., Padrón, S., Gallardo, N., Rivera, J., Páramo, U., Díaz, N., and Mendoza, A. (2016). Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization. *Petroleum Science and Technology*. 34(8): 732-738.
- Chen, G., Lin, J., Hu, W., Cheng, C., Gu, X., Du, W., ..., and Qu, C. (2018). Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior. *Fuel*. 218: 213-217.
- Czernuszewicz, R. S. (2000). Geochemistry of porphyrins: Biological, industrial and environmental aspects. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 4(4): 426-431.
- Davarpanah, L., Vahabzadeh, F., and Dermanaki,

- A. (2015). Structural study of asphaltenes from Iranian heavy crude oil. *Oil Gas Science and Technology*. 70(6):1035-1049.
- Dixon, J., Taniguchi, M., and Lindsey, J. (2005). PhotochemCAD 2: A refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations. *Photochemistry and Photobiology*. 81(1): 212-213.
- Doukkali, A., Saoiabi, A., Zrineh, A., Hamad, M., Ferhat, M., Barbe, J. M., and Guillard, R. (2002). Separation and identification of petroporphyrins extracted from the oil shales of Tarfaya: geochemical study. *Fuel*. 81(4): 467-472.
- Dubrovkin, J. (2020). *Derivative Spectroscopy*. (First edition). Reino Unido: Ed. Cambridge Scholars Publishing. 456 Pp.
- Elmasry, M. S., Hassan, W. S., Merey, H. A., and Nour, I. M. (2021). Simple mathematical data processing method for the determination of sever overlapped spectra of linagliptin and empagliflozin in their pure forms and pharmaceutical formulation: Fourier self deconvoluted method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 254: 119609.
- El-Sabagh, S. M. (1998). Occurrence and distribution of vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Fuel Processing Technology*. 57(1): 65-78.
- Elsonbaty, A., Serag, A., Abdulwahab, S., Hassan, W. S., and Eissa, M. S. (2020). Analysis of quinary therapy targeting multiple cardiovascular diseases using UV spectrophotometry and chemometric tools. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 238: 118415.
- Evdokimov, I., Fesan, A., and Losev, A. (2017). Asphaltenes: Absorbers and scatterers at near-ultra-violet-visible-near-infrared wavelengths. *Energy & Fuels*. 31(4): 3878-3884.
- Forte, E. and Taylor, S. E. (2015). Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*. 217: 1-12.
- Granville, W. (2009). Derivación. En P. F. Smith y W. Raymond-Longley (Eds.), *Cálculo diferencial e integral* (pp. 25-32). México, DF.: Limusa.
- Hassanzadeh, M. and Abdouss, M. (2022). A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 208: 109611.
- Joonaki, E., Buckman, J., Burgass, R., and Tohidi, B. (2018). Exploration of the difference in molecular structure of n-C7 and CO₂ induced asphaltenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 57(26): 8810-8818.
- Kauppinen, J. and Partanen, J. (2001). *Fourier Transforms in Spectroscopy*. EUA: Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. 14 Pp.
- Li, R., Huang, Q., Zhang, D., Zhu, X., Shan, J., and Wang, J. (2020). An aging theory-based mathematic model for estimating the wax content of wax deposits using the Fick's second law. *AIChE Journal*. 66(4): e16892.
- Li, X., Wang, L., Lu, H., Wang, N., Wang, B., and Huang, Z. (2021). Using a switchable water to improve sustainable extraction for oil sands by low-concentration surfactant solution. *Journal of Cleaner Production*. 292: 126045.
- López, M. L. y López, P. L. (1993). Una introducción a la espectrometría de derivadas. *Educación Química*. 4(3): 160-170.
- Menkiti, N. D., Isanbor, C., Ayejuyo, O., Doamekpor, L. K., and Twum, E. O. (2022). Time-dependent multivariate and spectroscopic characterisation of oil residue in Niger Delta soil. *RSC Advances*. 12(20): 12258-12271.
- Nunez-Mendez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Munoz, S. F., Leon, P. A., and Leon, A. Y. (2021). Effect of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of a Colombian crude oil. *Energy & Fuels*. 35(6): 5231-5240.
- Owen, T. (2000). *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*. Principios y aplicaciones de espectroscopia UV-visible. Berlin, Alemania: Agilet Technology. 2-28 Pp.
- Payzant, J. D., Lown, E. M., and Strausz, O. P. (1991). Structural units of Athabasca asphaltene: The aromatics with a linear carbon framework. *Energy & Fuels*. 5(3): 445-453.
- Ruiz, Y., Wu, X., and Mullins, O. (2007). Electronic absorption edge of crude oils and asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy. *Energy & Fuels*. 21(2): 944-952.
- Sakthivel, S., Gardas, R. L., and Sangwai, J. S. (2016). Spectroscopic investigations to understand the enhanced dissolution of heavy crude oil in the presence of lactam, alkyl ammonium and hydroxyl ammonium based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 221: 323-332.

Sarowha, S. L. S., Sharma, B. K., Sharma, C. D., and Bhagat, S. D. (1997). Characterization of petroleum heavy distillates using HPLC and spectroscopic methods. *Energy & Fuels*. 11(3): 566-569.

Strausz, O. P., Mojelsky, T. W., and Lown, E. M. (1992). The molecular structure of asphaltene: An unfolding story. *Fuel*. 71(12): 1355-1362.

Taheri-Shakib, J., Saadati, N., Esfandiarian, A., Ahmad-Hosseini, S., and Rajabi-Kochi, M. (2020). Characterizing the wax-asphaltene interaction and surface morphology using analytical spectroscopy and microscopy techniques. *Journal of Molecular Liquids*. 302: 112506.

Tambe, S., Jain, D., and Amin, P. (2021). Simultaneous determination of dorzolamide and timolol by first-order derivative UV spectroscopy in simulated biological fluid for in vitro drug release testing. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 255: 119682.

Thomas, O. and Causse, J. (2017). From spectra to qualitative and quantitative results. In O. Thomas and C. Burgess (Eds.), *UV-visible spectrophotometry of waters and wastewater* (pp. 37-72). Amsterdam, PB: Elsevier.

Thomas, O. and Cerda, V. (2007). From spectra to qualitative and quantitative results. In O. Thomas and C. Burgess (Eds.), *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (pp. 24-28). Amsterdam, PB: Elsevier.

Thomas, O. and Theraulaz, F. (2007). Aggregate organic constituents. In O. Thomas and C. Burgess (Eds.), *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (pp. 89-114). Amsterdam, PB: Elsevier.

Tissot, B. and Welte, D. (1978). Classification of Crude Oils. In B. Tissot and D. Welte (Eds.), *Petroleum formation and occurrence* (pp. 370-377). New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Trejo, F., Ancheyta, J., and Rana, M. S. (2009). Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM. *Energy & Fuels*. 23(1): 429-439.

Valencia, D. (2023). Chemical bonding and aromaticity analyses of petroporphyrins with vanadium or nickel. *Fuel*. 333: 126344.

Xu, J. and Liu, H. (2015). The growth and development of asphaltene aggregates in toluene solution. *Petroleum Science and Technology*. 33(23-24): 1916-1922.

Xuan, D. T. and Hoang V. D. (2022). Application

of Fourier transform-based algorithms to resolve spectral overlapping for UV spectrophotometric coassay of spiramycin and metronidazole in tablets. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 277: 121253.