



Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco
Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud
Departamento de Química

TRABAJO FINAL DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

**“Análisis de mezclas kerosene-gasoil mediante
espectrofotometría de fluorescencia y análisis de
factores paralelos”**

Alumno: Franco Eduardo Soto

Directora: Dra. Rosmari López

Comodoro Rivadavia – Chubut - Argentina

2026

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de Tesis, Dra. Rosmari López, por el apoyo y motivación constante en la realización de este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, en especial al Departamento de Química, por permitirme el uso de sus instalaciones, equipos y materiales necesarios para el análisis de las muestras y el desarrollo de este trabajo.

A mis padres, por el apoyo constante en cumplir mis sueños.

A mis amigos y compañeros de cursada, los cuales fueron clave para hacer más ameno la vida universitaria.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
ÍNDICE	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Fluorescencia.....	2
1.2. Calibración y tratamientos de datos	5
1.2.1. Análisis de factores paralelos (PARAFAC)	7
1.3. Cifras de mérito analíticas.....	10
1.3.1. Comparación de los valores de concentración obtenidos con valores nominales o dados por métodos de referencia	12
2. OBJETIVOS	13
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	13
3.1. Equipamiento	13
3.2. Reactivos y preparación de muestras	14
3.3. Obtención de las matrices de excitación-emisión	15
3.4. Software	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
4.1. Espectroscopía de absorción	16
4.2. Matrices de excitación-emisión	17
4.3. PARAFAC	19
5. CONCLUSIÓN	25
6. BIBLIOGRAFÍA	27

ABREVIATURAS

EJCR = Región elíptica de confianza conjunta

LOD = Límite de detección

LOQ = Límite de cuantificación

R^2 = Coeficiente de correlación

λ_{emi} = Longitud de onda de emisión

λ_{exc} = Longitud de onda de excitación

MEE = Matriz de excitación-emisión

PAH = Hidrocarburo aromático policíclico

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo y la mayoría de sus derivados, como los combustibles o los aceites lubricantes, consisten en una mezcla compleja de hidrocarburos de diversos pesos moleculares **(1)**. Dependiendo de la fuente del crudo, el proceso de refinación y el procedimiento de destilación, la composición de hidrocarburos puede variar.

La composición química del gasoil es extremadamente compleja, con una gran cantidad de tipos de compuestos, como aromáticos, parafinas, naftenos y oleofinas, mientras que el kerosene es una mezcla de hidrocarburos que incluye constituyentes como el n-dodecano, alquilbencenos y naftalenos y sus derivados (por ejemplo: tetrahidronaftalenos e indano sustituido) **(2, 3)**.

En estudios realizados para comprobar la adulteración de gasoil con kerosene, se han empleado diversos métodos físicos y químicos, entre los cuales se encuentran la destilación bajo normas ASTM, la evaluación de propiedades como la densidad, el punto de inflamación y la viscosidad. Si bien estos procedimientos pueden detectar adulteraciones, presentan limitaciones en términos de precisión y sensibilidad, especialmente cuando se requiere determinar el nivel exacto de adulteración. También se han utilizado métodos como la cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas (GC-MS), HPLC con detector UV-Visible o de fluorescencia, pero requieren mucho tiempo, suelen ser costosos, demandan equipamiento especializado, y requieren un procedimiento de pre-separación antes del análisis, lo que limita su aplicabilidad en situaciones de monitoreo rápido y masivo **(4)**.

Los productos derivados del petróleo como la gasolina, el kerosene, el gasoil y el aceite 2T, entre otros, contienen una gran cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) **(5)**, compuestos que son altamente fluorescentes. Entre los métodos empleados para el análisis de sistemas multifuorofóricos, se encuentran la espectroscopía de fluorescencia sincrónica (EFS) **(3, 6)** y la espectroscopía de fluorescencia total **(7, 8)**. Mediante la aplicación de la espectroscopía de fluorescencia total se obtiene un espectro denominado matriz de excitación-emisión (MEE), en el cual se representan gráficamente las intensidades de emisión de fluorescencia en todas las posibles combinaciones

de longitudes de onda de excitación y emisión, ya sea en un gráfico tridimensional (3D) o en un diagrama de contornos (o curvas de nivel). El análisis de las MEE, permite obtener una “huella digital” característica de cada muestra, lo cual ha permitido la caracterización de combustibles derivados del petróleo **(9, 10, 11)** la identificación y clasificación de distintas muestras de petróleo y la clasificación y caracterización de aceites, entre otros.

La calibración multivariada es una técnica muy útil para la determinación simultánea de analitos en una mezcla, ya que extrae la máxima información de los datos y desarrolla modelos robustos. Por lo tanto, el análisis de mezclas complejas se puede lograr sin ningún método de separación o extracción.

El uso conjunto de la espectroscopía de fluorescencia total y herramientas quimiométricas ha permitido identificar y cuantificar las especies presentes en mezclas complejas, lo que permite una alternativa más rápida y a menor costo que las técnicas tradicionales utilizadas para la cuantificación de especies químicas. En particular, la combinación de las MEE con métodos multivariados, como el análisis de factores paralelo (PARAFAC), ha permitido la determinación de componentes específicos, por ejemplo, la cuantificación de metanol en gasolina y la determinación de la fracción relativa de kerosene en gasoil **(5, 12)**. Esta metodología permite identificar y cuantificar las especies presentes en la mezcla, lo que representa una alternativa a las técnicas que normalmente se utilizan para la cuantificación de componentes.

Se propone evaluar la aplicabilidad de la espectroscopía de fluorescencia total en conjunto con la aplicación de herramientas quimiométricas **(13, 14)** como alternativa para caracterizar mezclas de kerosene-gasoil, de una manera rápida.

1.1. Fluorescencia

Cuando una molécula se irradia con un haz de luz de una determinada longitud de onda (λ_{exc}), los electrones de la molécula pueden absorber esa radiación electromagnética y como consecuencia pasar de un nivel electrónico de menor energía (S_0) a un estado de mayor energía (S_1 o S_2). Para que se produzca dicha absorción, el fotón debe poseer la misma energía que la

diferencia energética que existe entre el estado fundamental S_0 y uno de los estados excitados de la molécula absorbente (15).

En la **Figura 1** se representa el diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente (diagrama de Jablonski), donde se muestran los mecanismos por los cuales la molécula excitada regresa a su estado basal.

La línea horizontal más baja representa el nivel de menor energía (S_0), mientras que las líneas superiores, S_1 , S_2 y T_1 , representan el primer y segundo estado excitado singlete y primer estado excitado triplete, respectivamente, siendo la energía del estado triplete (T_1) menor que la del singlete excitado (S_1).

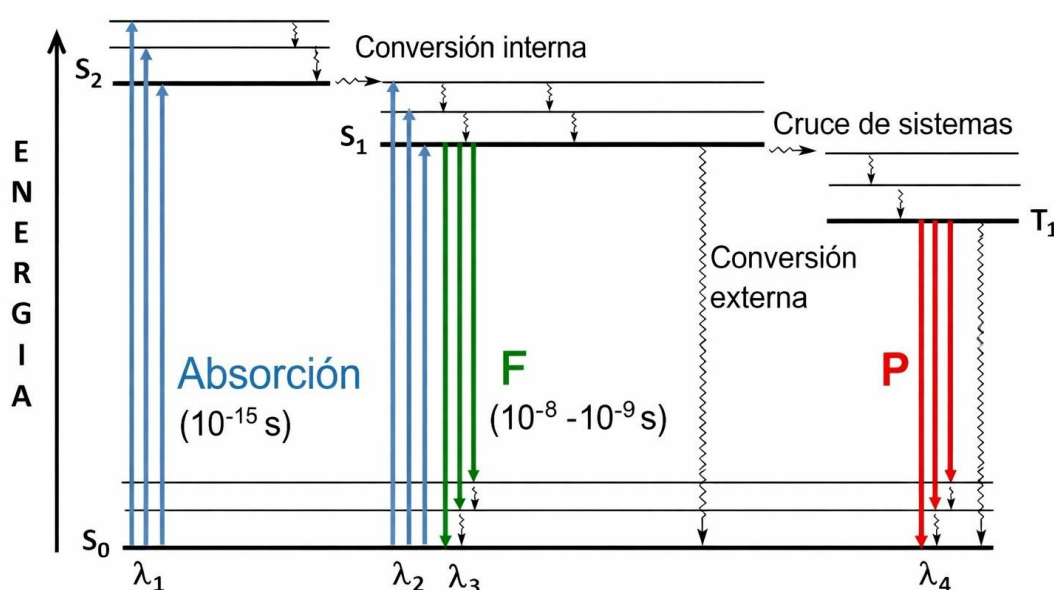


Figura 1. Diagrama de Jablonski. En verde la emisión correspondiente a la fluorescencia y en rojo la correspondiente a la fosforescencia.

Si bien el proceso de absorción de energía por parte de la molécula es extremadamente rápido (aproximadamente 10^{-15} s), la secuencia de los procesos de desactivación suele ser más lenta. Los procesos de desactivación se clasifican en radiantes (fluorescencia y fosforescencia) y no radiantes (relajación vibracional, conversión interna y externa y entrecruzamiento de sistemas).

La conversión interna (CI) describe los procesos en el cual las moléculas pasan a un estado electrónico menor sin emisión de radiación; mientras que el cruce entre sistemas (CES) describe al proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado, dando como resultado el cambio en la multiplicidad de la molécula (15). La conversión externa (CE) es un proceso en el que una molécula

excitada por fluorescencia pierde su energía al colisionar con otras moléculas, como las del disolvente u otros solutos. En este tipo de desactivación, la energía se transfiere en forma de energía cinética a la molécula colisionador, en lugar de ser emitida como luz.

El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida media del estado excitado. Por ello, si la desactivación por fotoluminiscencia (fluorescencia o fosforescencia) es más rápida que los procesos no radiantes, se observará tal emisión. Por el contrario, si la desactivación no radiante tiene una constante de velocidad más favorable, el fenómeno fotoluminiscente no se producirá o será poco intenso.

Dado que la fosforescencia es un proceso cuánticamente prohibido por una de las reglas de selección (cambio en la multiplicidad del spin), es menos probable y tiene un tiempo de vida más largo que la fluorescencia.

Teniendo en cuenta que a bajas concentraciones la intensidad de la luminiscencia es, por lo general, proporcional a la concentración del fluoróforo, ambos fenómenos luminiscentes se emplean frecuentemente con fines analíticos. Específicamente, los métodos analíticos basados en fluorescencia resultan altamente sensibles, sencillos y de bajo costo.

Existen diferentes modos de recoger las señales fluorescentes de un sistema, dando lugar a métodos fluorescentes que se aplican en distintas áreas de la ciencia con propósitos variados.

Las señales más utilizadas son las provenientes de fluorescencia directa y sincrónica. Sin embargo, con el progreso y la difusión de las herramientas quimiométricas, se están utilizando con mayor frecuencia datos de segundo orden originados por las matrices de excitación-emisión.

Las matrices de excitación-emisión se pueden representar a través de una gráfica tridimensional (o curvas de nivel) **(15)**. En forma simultánea, ambas gráficas muestran la señal de fluorescencia como función de las longitudes de onda de excitación y de emisión. La posibilidad de obtener matrices de datos para una muestra a partir de la señal instrumental generada aporta una serie de ventajas adicionales al método analítico, las que se expondrán más adelante.

La intensidad de fluorescencia de un compuesto depende de su naturaleza, su concentración y además es proporcional a la energía radiante del haz de excitación que absorbe el sistema. En efecto, la relación entre la

intensidad de fluorescencia de una solución y la concentración de la especie fluorescente debería ser lineal a bajas concentraciones **(15)**. Cuando la concentración aumenta lo suficiente para que la absorbancia sea mayor que 0,05, la linealidad se pierde. De esta manera, la intensidad de fluorescencia comienza a disminuir debido a la presencia de otras moléculas que puedan absorber la luz de excitación o bien la luz emitida, cuya consecuencia es conocida como efecto de filtro interno **(16)**.

Otros dos factores, responsables también de desplazamientos negativos de la linealidad a elevadas concentraciones, son la auto-atenuación y la auto-absorción. La auto-atenuación resulta de las colisiones entre moléculas excitadas, y la auto-absorción se da cuando la longitud de onda de emisión se solapa con un pico de absorción, disminuyendo así la fluorescencia debido a que la radiación emitida atraviesa la solución y es reabsorbida por otras moléculas fluorescentes **(15, 17, 18)**.

1.2. Calibración y tratamientos de datos

La calibración es una etapa muy importante del desarrollo de un método cuantitativo, ya que determina la relación entre la respuesta analítica y la concentración del analito.

Uno de los métodos de calibrado más ampliamente empleados es la construcción de curvas de calibración univariada, o de orden cero, en las cuales se registra un dato puntual, o sensor, para cada muestra de calibrado. Estos datos se emplean posteriormente para construir una recta que relacione el parámetro instrumental medido con la concentración del analito, mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Es importante tener en cuenta que la calibración univariada es aplicable siempre y cuando se verifique que la respuesta medida es atribuible únicamente al analito de interés.

Sin embargo, las muestras complejas suelen presentar interferencias que no permiten la cuantificación de los analitos empleando una calibración univariada a menos que se recurra a pre-tratamientos de extracción y limpieza.

Para ello se utilizan métodos de calibración multivariada, donde se emplean señales instrumentales utilizando más de una variable predictora (sensor) para la determinación simultánea de analitos con señales solapadas,

aún en presencia de interferentes. La calibración multivariada se puede aplicar a datos de primer, segundo y tercer orden, u órdenes superiores **(19)**, es decir, arreglos de vectores, matrices u arreglos de cuatro vías, respectivamente, como se muestra en la **Figura 2**.

Los datos de segundo orden son generados por instrumentos que permiten obtener una matriz de datos por muestra analizada, de dimensiones $J \times K$. Se pueden obtener empleando un único instrumento que permita registrar matrices de datos, como, por ejemplo, MEE medidas con un espectrofluorómetro o espectros de absorción UV-Vis a lo largo de una cinética de reacción registrados con un espectrofotómetro UV-Vis, o mediante el acoplamiento de dos instrumentos de primer orden, como, por ejemplo, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Cuando los datos de segundo orden para un grupo de muestras se juntan en un único arreglo matricial, el objeto resultante se conoce como arreglo de tres vías (**Figura 2**), de dimensiones $I \times J \times K$ (**Figura 3**).

La utilización de la calibración multivariada permite determinar simultáneamente varios analitos con mayor selectividad, ya que cada nuevo modo de los datos aporta un grado adicional de selectividad parcial; detectar datos que se pueden rechazar (outliers); mejorar la sensibilidad, debido a que se promedia el ruido instrumental en la gran cantidad de datos medidos; y cuantificar analitos calibrados en presencia de interferentes no modelados en la etapa de calibración. Esta última propiedad, llamada ventaja de segundo orden, implica que después de obtener datos de tres o más vías para muestras de analitos puros, sus concentraciones podrán ser determinadas en cualquier muestra futura, sin importar su complejidad, o cuántos interferentes posea **(20)**.

La construcción y aplicación de una calibración multivariada consiste en tres etapas fundamentales:

Calibración: en esta etapa se analiza una serie de muestras de concentración perfectamente conocida de los analitos y los datos multidimensionales registrados se emplean para construir un modelo predictivo.

Validación: se analiza una serie de muestras sintéticas de concentración conocida de los analitos, diferentes a las que conforman el conjunto de muestras de calibración. Se emplea el modelo construido en la etapa de calibración para predecir las concentraciones del conjunto de muestras de validación.

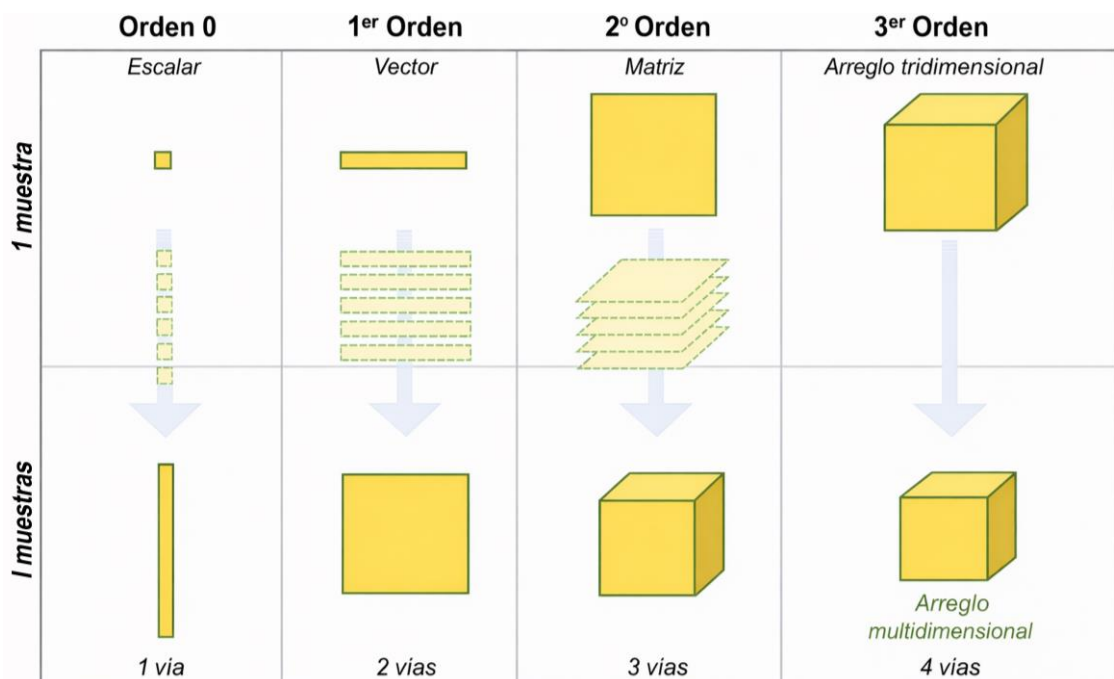


Figura 2. Tipos de arreglos de datos que se utilizan para diferentes calibraciones.

Posteriormente, se realiza una comparación estadística de los valores nominales y predichos de dichas concentraciones para determinar si la calibración construida es suficientemente exacta y precisa.

Predicción de las muestras: una vez validado el método, se lo puede utilizar para cuantificar a los analitos calibrados en muestras reales de concentraciones desconocidas.

El procesamiento de datos de segundo orden requiere el uso de algoritmos avanzados. Si los datos son trilineales, es decir que cada especie química se define en las diferentes matrices de datos por el mismo perfil espectral y de concentración, se pueden aplicar algoritmos trilineales, como PARAFAC (análisis paralelo de factores) o métodos basados en variables latentes como U-PLS (cuadrados mínimos parciales desdoblados) y N-PLS (cuadrados mínimos parciales multidimensionales) (21).

1.2.1. Análisis de factores paralelos (PARAFAC)

En PARAFAC, los datos de segundo orden correspondientes a las I_{cal} matrices de calibración ($X_{i,cal}$) y la matriz de la muestra desconocida (X_u), se

apilan para construir un arreglo de tres vías $\underline{X}$, con dimensiones $[(I_{cal} + 1) \times J \times K]$ (Figura 3). De esta manera, se agrega al sistema información sobre las posibles interferencias presentes en la muestra, aunque sin necesidad de identificarlas o conocer su concentración.

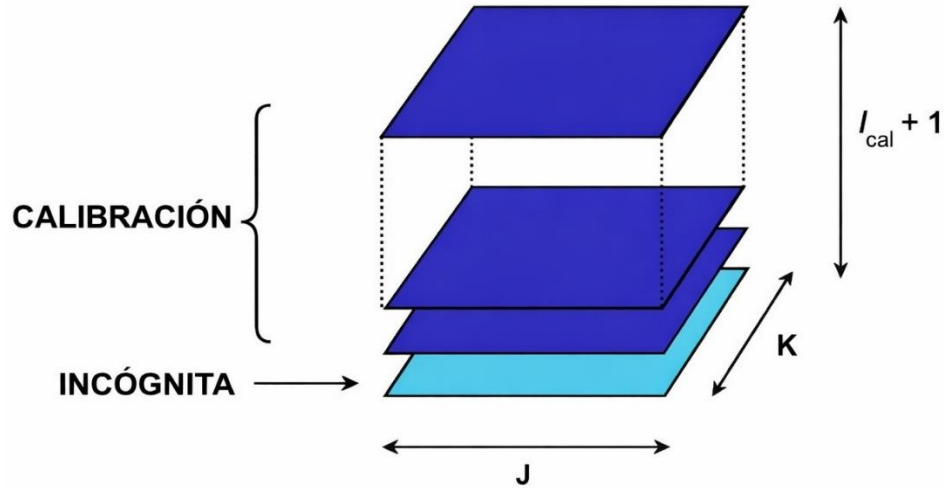


Figura 3. Arreglo de tres vías $\underline{X}$ formado por el apilamiento de las I matrices de calibración y la matriz de la muestra incógnita, de dimensiones $(I_{cal} + 1) \times J \times K$.

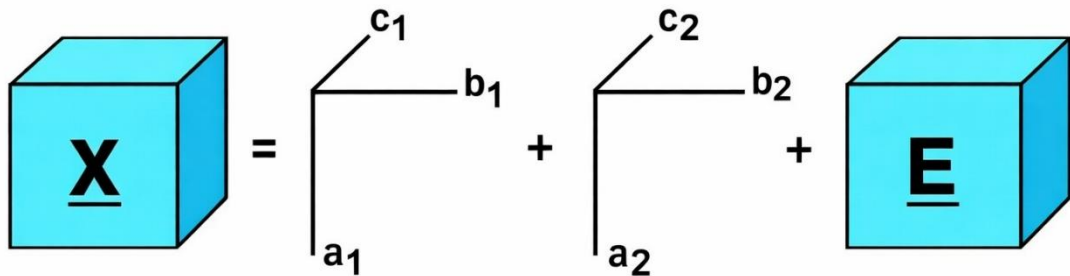


Figura 4. Representación gráfica de un modelo PARAFAC de dos componentes.

Si el arreglo $\underline{X}$ sigue un comportamiento trilineal, el modelo PARAFAC estará dado por tres matrices A, B y C con elementos a_n , b_n , y c_n , que contienen la concentración relativa $[(I_{cal}+1) \times 1]$, los perfiles en un sentido $(J \times 1)$ y los perfiles en el otro sentido $(K \times 1)$, respectivamente para cada uno de los n componentes que la conforman. En fluorescencia, J corresponde a los perfiles de emisión mientras que K a los perfiles de excitación (22). El modelo PARAFAC, puede expresarse como:

$$X_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + \underline{E}_{ijk} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde N es el número total de componentes (que contribuyen a la señal) y $\underline{E}$ es una hipermatriz que contiene los residuos no ajustados por el modelo. La **Ecuación 1** se representa gráficamente en la **Figura 4** para un sistema con dos componentes.

La deconvolución de $\underline{X}$ por medio de la **Ecuación 1**, permite obtener los perfiles espectrales (B y C) y de concentración (A) de los componentes individuales de las ($I_{cal} + 1$) muestras. Esto es posible aún si los componentes son químicamente desconocidos, constituyendo la base de la ventaja de segundo orden.

Para obtener las concentraciones absolutas de un analito es necesario realizar una calibración adecuada, preparando un juego de estándares de composición conocida. La descomposición se realiza para las I muestras de calibración más la muestra incógnita a través del arreglo de tres vías ($I_{cal}+1$) x J x K, obteniéndose los valores relativos de A mediante la descomposición del arreglo de datos de tres vías. Una vez realizado el ajuste, la concentración de la muestra desconocida se puede obtener mediante una curva de calibración pseudounivariada, para lo cual se realiza una regresión entre los primeros I elementos de a_n en función de las concentraciones conocidas de los estándares de calibración y para el analito n:

$$k = y^+ \cdot |a_{1n}| \dots |a_{In}| \quad \text{Ecuación 2}$$

en donde el signo + implica realizar la pseudoinversa.

Finalmente, la conversión de concentraciones relativas a absolutas de la muestra desconocida n se realiza a partir del último elemento de la columna, a_n [$a_{(I+1)n}$], y la pendiente de la curva de calibración k:

$$y_u = \frac{a_{(I+1)n}}{k} \quad \text{Ecuación 3}$$

Dado que la descomposición por PARAFAC incluye tanto a las muestras de calibración como a la muestra incógnita, la información de las

concentraciones de los estándares se adiciona posteriormente en el paso de la calibración pseudounivariada.

1.3. Cifras de mérito analíticas

Las cifras de mérito son parámetros numéricos que permiten caracterizar el desempeño de un sistema y además comparar sus propiedades analíticas con las provistas por otro método.

La sensibilidad (SEN) es un parámetro clave, a partir del cual es posible estimar otras cifras de mérito, como la sensibilidad analítica, la selectividad y los límites de detección (LOD: Limit of detection) y cuantificación (LOQ: Limit of quantitation).

La SEN se define como el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la cantidad medida (por ejemplo, una concentración de analito). En la calibración univariada, la SEN para un constituyente dado corresponde a la pendiente de la recta de calibrado **(14)**, que suele ser constante a bajas concentraciones. De forma análoga, para el modelo de calibración PARAFAC, la sensibilidad se puede calcular como la pendiente del gráfico de calibración pseudounivariada, con una expresión matemática más compleja. En este caso, la estrategia más utilizada para estimar la SEN considera la propagación de la incertidumbre de la señal instrumental y de la concentración predicha, permitiendo condensar todas las posibles expresiones de SEN en una única expresión matemática general que contempla los diferentes grados de complejidad que puedan tener los datos de acuerdo con el modelo quimiométrico empleado **(23)**:

$$SEN = S_n \left\{ g_n^T \left[Z_{cal}^T (I - Z_{unx} Z_{unx}^+) Z_{cal} \right]^{-1} g_n \right\}^{-1/2} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde el subíndice n identifica al analito de interés, S_n es la pendiente del gráfico de calibración pseudounivariada obtenido por PARAFAC, la matriz Z_{cal} contiene los perfiles en ambos modos de los constituyentes presentes en el conjunto de muestras de calibración, el vector g_n selecciona el analito de interés de la lista de constituyentes presentes en el conjunto de calibración y la matriz $(I - Z_{unx} Z_{unx}^+)$

hace referencia a los perfiles de los componentes inesperados, siendo la manifestación matemática de la ventaja de segundo orden, inherente a las metodologías de calibración de segundo orden y de orden superior. Esta matriz funciona filtrando la matriz de calibración Z_{cal} de la contribución de los posibles interferentes.

Otro parámetro de interés que puede calcularse a partir de SEN es la selectividad (SEL), definida como la capacidad de un método para cuantificar a un analito dado en la presencia de compuestos interferentes. La expresión matemática corresponde a la relación adimensional entre dos valores de sensibilidad para un analito: la sensibilidad en una mezcla y la sensibilidad cuando todos los demás componentes están ausentes, según la siguiente ecuación:

$$SEL_n = SEN_n(\text{mezcla})/SEN_n(\text{puro}) \quad \textbf{Ecuación 5}$$

Por otro lado, los LOD y LOQ también pueden ser estimados a partir de la SEN. El LOD de un analito en una muestra, se define como la concentración mínima que el método puede detectar de forma fiable. Considerando un 95% de confianza el LOD está dado por:

$$LOD_n = 3,3. (SEN_n^{-2} \cdot \sigma_x^2 + h_0 \cdot SEN_n^{-2} \cdot \sigma_x^2 + h_0 \cdot \sigma_{y_{cal}}^2)^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{Ecuación 6}$$

donde σ_x^2 y $\sigma_{y_{cal}}^2$ corresponden a las varianzas en la señal instrumental y en las concentraciones de calibrado, respectivamente, y h_0 es el apalancamiento de una muestra blanco, es decir la "distancia" de la muestra incógnita al centro de la calibración.

El LOQ es la concentración mínima de analito que puede estimarse con un error relativo inferior al 10 %. Por lo tanto, la expresión correspondiente es:

$$LOQ_n = 10. (SEN_n^{-2} \cdot \sigma_x^2 + h_0 \cdot SEN_n^{-2} \cdot \sigma_x^2 + h_0 \cdot \sigma_{y_{cal}}^2)^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{Ecuación 7}$$

Otro parámetro de interés a la hora de evaluar el desempeño analítico de un método es el RMSEP, o error cuadrático medio en la predicción **(23)**. Este

parámetro permite verificar la concordancia entre las concentraciones de los analitos en muestras conocidas (valores nominales) y las predichas por medio del método analítico empleado. En calibración multivariada el RMSEP se considera un indicador de la exactitud y capacidad predictiva del modelo quimiométrico propuesto. Se calcula como:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde $\hat{y}_i$ e y_i son, respectivamente, los valores predicho y nominal para un analito dado en la muestra i , y n es el número total de muestras de prueba. El RMSEP se expresa en unidades de concentración, por lo que, para una mejor comparación con los valores de referencia, se suele calcular el error relativo de predicción (REP%), calculado como:

$$\text{REP (\%)} = \frac{100 \times \text{RMSEP}}{\bar{y}_{cal}} \quad \text{Ecuación 9}$$

siendo $\bar{y}_{cal}$ la concentración media de la curva de calibración. Los valores de REP (%) se suelen clasificar de la siguiente manera: excelentes (menos del 2%), buenos (2-5%), razonables (5-10%) y malos (más del 10%) **(23)**.

1.3.1. Comparación de los valores de concentración obtenidos con valores nominales o dados por métodos de referencia

Para evaluar la exactitud y precisión de un método analítico se requiere de analizar una serie de muestras test de concentraciones conocidas (ya sea a partir de un método analítico de referencia o con los valores nominales, si se dispone de ellos). Una vez predichas las concentraciones de las muestras, existen dos posibilidades: si las concentraciones de los analitos en las muestras estudiadas se encuentran distribuidas en aproximadamente todo el rango de calibrado, se debe aplicar el test de la región elíptica de confianza conjunta (EJCR) **(24)**. En caso contrario, se debe emplear el test t de comparación de medias por parejas.

En este estudio se realizó la prueba EJCR que consiste en graficar la región elíptica de confianza (95%) conjunta entre la pendiente y la ordenada al origen obtenidas en las regresiones nominal vs predicho, y comprobar si el punto ideal, pendiente igual a 1 y ordenada igual a 0, está incluido en dicha región. Si dicho punto se encuentra dentro de la elipse, puede concluirse que el método es exacto. Además, el tamaño de la elipse, que está controlado por el desvío estándar de la regresión, da una idea de la precisión del método analítico que se está analizando.

2. OBJETIVOS

Objetivo General

- Evaluar la aplicabilidad de la espectroscopía de fluorescencia total, combinada con el análisis de factores paralelos (PARAFAC), para la caracterización y cuantificación de kerosene en mezclas kerosene-gasoil.

Objetivos específicos

- Emplear la espectroscopía de fluorescencia total (matrices de excitación-emisión) para la caracterización de las mezclas kerosene-gasoil.
- Aplicar un modelo basado en el análisis de factores paralelos a los datos de fluorescencia total para la resolución de las mezclas y la cuantificación de kerosene.
- Evaluar el desempeño analítico de la metodología propuesta mediante parámetros de validación y cifras de mérito.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. Equipamiento

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción UV-Vis Agilent 8453 E. Este equipo básicamente se compone de una lámpara de deuterio y una de tungsteno

como fuentes de radiación y un detector de fotodiodos, que permiten realizar barridos espectrales entre 190 y 1100 nm con una resolución espectral de 1 nm.

El concepto de los instrumentos multicanal es atractivo por la velocidad potencial a la cual se pueden obtener los espectros, así como por la posibilidad de utilizarlos en las determinaciones de sistemas multicomponentes **(15)**. Al poseer una configuración de haz simple, se midió el blanco antes de la muestra, realizándose las lecturas seguidas entre sí para trabajar con mayor precisión **(25)**. El equipo posee los programas adecuados para registrar y almacenar los espectros. El análisis de los espectros de absorción nos permitió estimar concentraciones y fijar la absorbancia de las soluciones a determinada longitud de onda.

Para las medidas de fluorescencia se utilizó un espectrofluorómetro Jasco FP-6200, que posee una lámpara de xenón (Xe) de 150 W (cuya estabilidad es controlada mediante un fotodiodo de silicio de referencia **(26)** y un tubo fotomultiplicador como detector. Se empleó la geometría convencional de 90° **(27)**. El espectrofluorómetro consta de monocromadores de excitación y de emisión holográficos, que se hallan optimizados para una sensibilidad máxima en la región UV. El ancho de banda espectral utilizado fue de 5 nm en ambos monocromadores. El rango de longitud de onda operacional del equipo es de 220 nm a 750 nm **(26)**.

Para todas las medidas de absorción y fluorescencia, se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico con tapón de teflón, de caras paralelas. Todas las medidas se registraron a temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

3.2. Reactivos y preparación de muestras

El gasoil y el kerosene fueron adquiridos en la estación de servicio YPF Belvedere (Ruta Nacional 3, Km 1845), situada en la ciudad de Comodoro Rivadavia, Chubut. Para la preparación de las soluciones se empleó n-hexano provisto por Emsure® (Calidad Análisis A.C.S).

Se prepararon mezclas con diferentes fracciones relativas de kerosene (en %v/v) en gasoil, agregando volúmenes apropiados de kerosene a un matraz de 5 mL y llevando a volumen final con gasoil. Posteriormente, para cada mezcla se prepararon 2 diluciones. Para la dilución 1 se tomaron 5 µL de la mezcla

correspondiente y se colocaron en un matraz de 5 mL llevando a volumen final con n-hexano. La dilución 2 se preparó colocando 2 mL de n-hexano en la celda de cuarzo y se agregaron 25 μ L de la dilución 1.

Para este estudio se preparó y utilizó un conjunto de calibración de 7 muestras y un conjunto de predicción de 4 muestras. En todos los casos, las soluciones se prepararon en el momento. Todos los ensayos se realizaron por cuadruplicado.

La composición de las muestras utilizadas para la etapa de calibración y la etapa de validación se muestran en la **Tabla I**.

Tabla I. Composición porcentual de las mezclas kerosene-gasoil utilizadas en el conjunto de datos de calibración y de validación del método analítico.

n°de muestras de calibración	% kerosene	% gasoil	n°de muestras de validación	% kerosene	% gasoil
1	0	100	1	20	80
2	10	90	2	40	60
3	30	70	3	60	40
4	50	50	4	80	20
5	70	30			
6	90	10			
7	100	0			

3.3. Obtención de las matrices de excitación-emisión

En este trabajo se emplearon modelos de calibrado de segundo orden. Los datos analizados fueron matrices de excitación-emisión que constituyeron arreglos de I matrices de dimensiones J x K, siendo I el número de muestras analizadas y J y K el número de sensores registrados en los dos modos instrumentales.

Los parámetros para obtener las matrices de excitación-emisión, fueron: rango de longitud de onda de emisión de 260 a 500 nm con un incremento de 1

nm, rango de longitud de onda de excitación desde 250 a 450 nm con un incremento de 10 nm y un $\Delta\lambda$ de 5 nm, a una velocidad de 8000 nm min⁻¹.

Se obtuvieron las matrices de excitación-emisión para cada una de las mezclas y sus diluciones. Se registraron las matrices de excitación-emisión para el blanco (disolvente n-hexano) en cada día de medición, con el fin de poder realizar la resta de la señal del blanco a cada señal de la muestra. Se utilizó una rutina empleando el programa Matlab para eliminar las señales correspondientes a la dispersión Rayleigh y Raman de las matrices de excitación-emisión.

Todas las matrices de excitación-emisión resultantes se guardaron en formato ASCII y se transfirieron a una computadora para su posterior análisis mediante el algoritmo quimiométrico.

3.4. Software

Los espectros de absorción se graficaron mediante el software SciDAVis 2.3.0 de código abierto.

La rutina EJCR.m y el algoritmo PARAFAC se aplicaron mediante el software MATLAB versión 8.3.0.532 (R2014a). El algoritmo PARAFAC se utilizó mediante la interfaz gráfica del paquete MVC2 (Multivariate Calibration for Second Order), disponible en la página web de la Comunidad MATLAB (28), desarrollada por Olivieri (13).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Espectroscopía de absorción

Para la preparación de las mezclas de calibrado y de validación, la dilución elegida fue tal que las absorbancias de las diluciones más concentradas no superaron el valor de 0,06 de absorbancia en el rango de excitación elegido para la obtención de las matrices de excitación-emisión. Esto permitió establecer las condiciones experimentales adecuadas, para evitar efectos de filtro interno y asegurar la linealidad de la respuesta fluorescente. En la **Figura 5** se muestran los espectros de absorción de las mezclas kerosene-gasoil en n-hexano (dilución 2) para el conjunto de muestras de calibración. Se observa que hay una

absorción significativa de luz en el rango de longitud de onda de 250 a 300 nm. Resultados similares fueron reportados por Otremba y Baszanowska (29), quienes observaron que los espectros de absorción de soluciones de gasoil en n-hexano para diferentes concentraciones mostraban cambios en el rango de longitud de onda entre 240 y 350 nm, reportando un máximo en 270 nm. Asimismo, reportaron que la absorbancia para longitudes de onda superiores a 350 nm es prácticamente despreciable, lo cual es consistente con la baja absorción de estos sistemas en la región del visible (29).

Por otro lado, con la adición creciente de kerosene el máximo situado alrededor de 255 nm para las mezclas entre 0 y 30 % V/V se desplaza hacia longitudes de onda mayores con un máximo en 267 nm en el rango de 50 a 100 %V/V. Además, la intensidad de absorbancia disminuye.

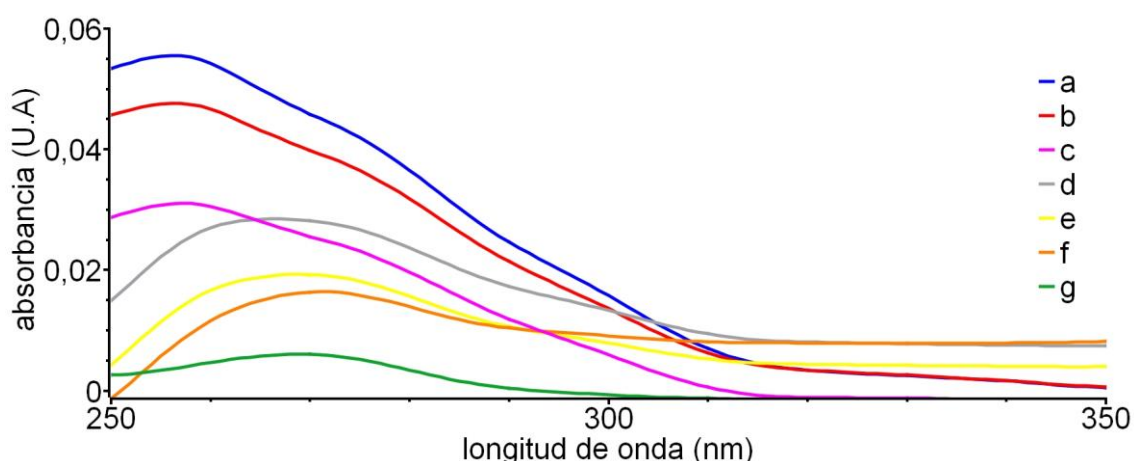


Figura 5. Espectros de absorción de las mezclas kerosene-gasoil, utilizadas en la calibración: 0 (a), 10 (b), 30 (c), 50 (d), 70 (e), 90 (f) y 100 (g) %V/V.

4.2. Matrices de excitación-emisión

Las curvas de nivel de las matrices de excitación-emisión de gasoil y kerosene en n-hexano (dilución 2) se muestran en la **Figura 6.A** y **Figura 6.B**, respectivamente. La intensidad máxima de fluorescencia para el gasoil se observa con emisión alrededor de 311 nm y excitación alrededor de 260 nm mientras que para el kerosene la máxima intensidad de fluorescencia se observa alrededor de 270 nm para la excitación y 289 nm y 324 nm para la emisión. El perfil del kerosene en n-hexano se extiende dentro de un rango más corto,

mientras que el perfil para el gasoil en n-hexano se extiende hacia el rango de menor energía, lo que concuerda con lo reportado por otros autores para muestras puras. Este resultado estaría dado por la presencia de muchos compuestos aromáticos policíclicos de miembros superiores en el gasoil (18).

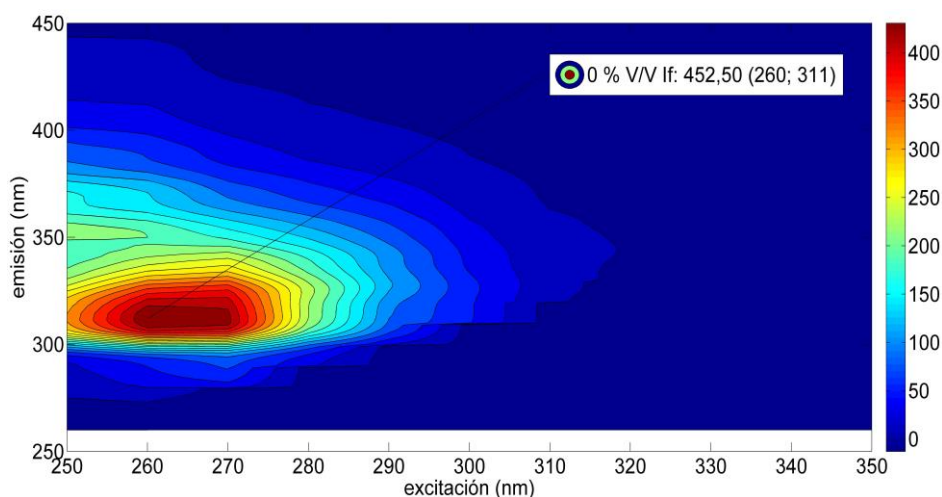


Figura 6.A. Curvas de nivel de gasoil en n-hexano

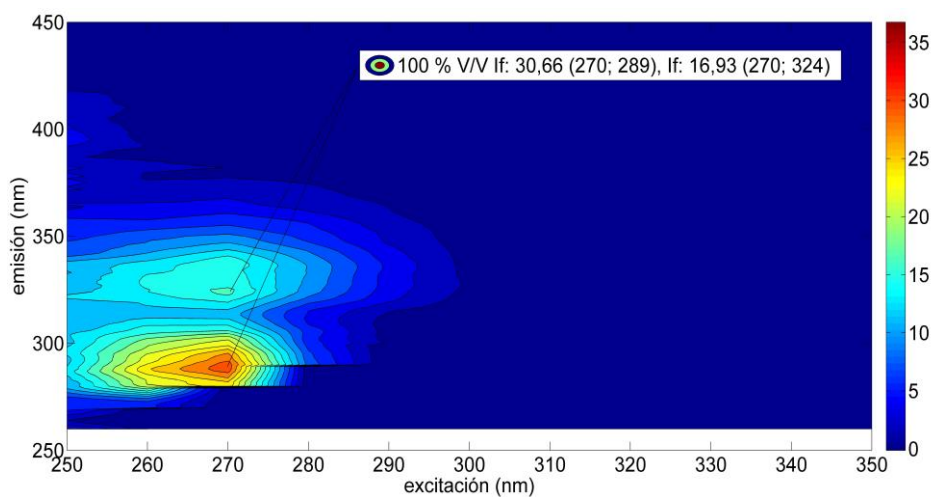


Figura 6.B. Curvas de nivel de kerosene en n-hexano

En el rango de 0 a 90 % V/V de kerosene en gasoil, el máximo espectral permanece prácticamente en la misma posición para la excitación y emisión (Figura 7). Esto indicaría que los hidrocarburos presentes en el kerosene no afectan mucho al cambio en la posición del par de longitudes de onda para la excitación y emisión del gasoil, en las condiciones estudiadas. Mishra y

Digambara reportaron el mismo comportamiento para mezclas kerosene-gasoil en el rango de 2 a 30% V/V (18).

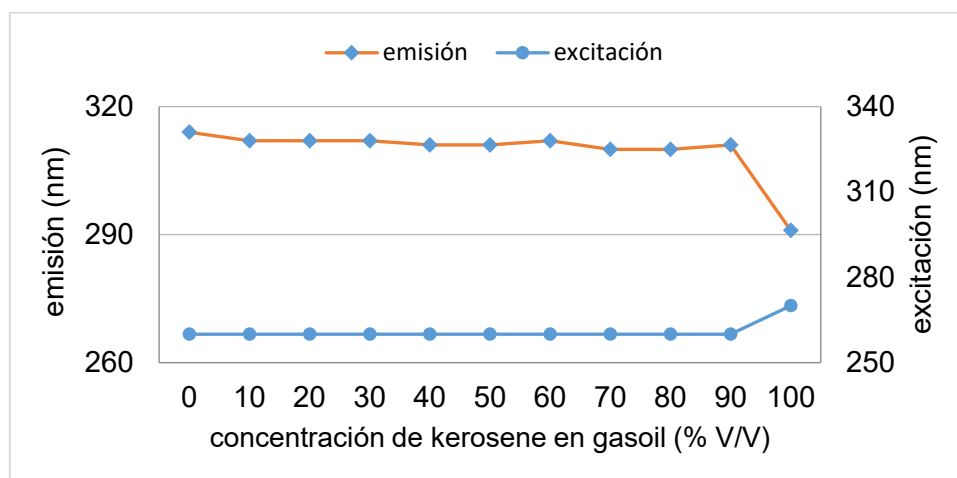


Figura 7. Variación del máximo de excitación y emisión respecto de la composición porcentual de las mezclas kerosene-gasoil.

En la **Figura 8** se muestran las curvas de nivel de varias mezclas kerosene-gasoil en n-hexano. Si bien las curvas de nivel para el gasoil y el kerosene en n-hexano se ven diferentes, la identificación y discriminación de las muestras de gasoil adulterado con kerosene en n-hexano es muy difícil, ya que sus características espectrales no muestran una variación significativa. Por otro lado, los resultados indican que la intensidad de fluorescencia disminuye con el aumento en la concentración de kerosene en las mezclas. Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de emplear herramientas quimiométricas, como el análisis de factores paralelos, para la resolución de las contribuciones individuales y la cuantificación de los componentes en las mezclas estudiadas.

4.3. PARAFAC

Los datos se organizaron en una matriz de tres vías ($7 \times 22 \times 241$), compuesta por 7 muestras de calibración, 22 longitudes de onda de excitación y 241 longitudes de onda de emisión.

Los pasos más importantes para realizar un análisis PARAFAC de manera adecuada son: la selección del modo de inicialización, la elección del número de

componentes, la aplicación de restricciones adecuadas durante la fase de ajuste de mínimos cuadrados y la identificación de los componentes.

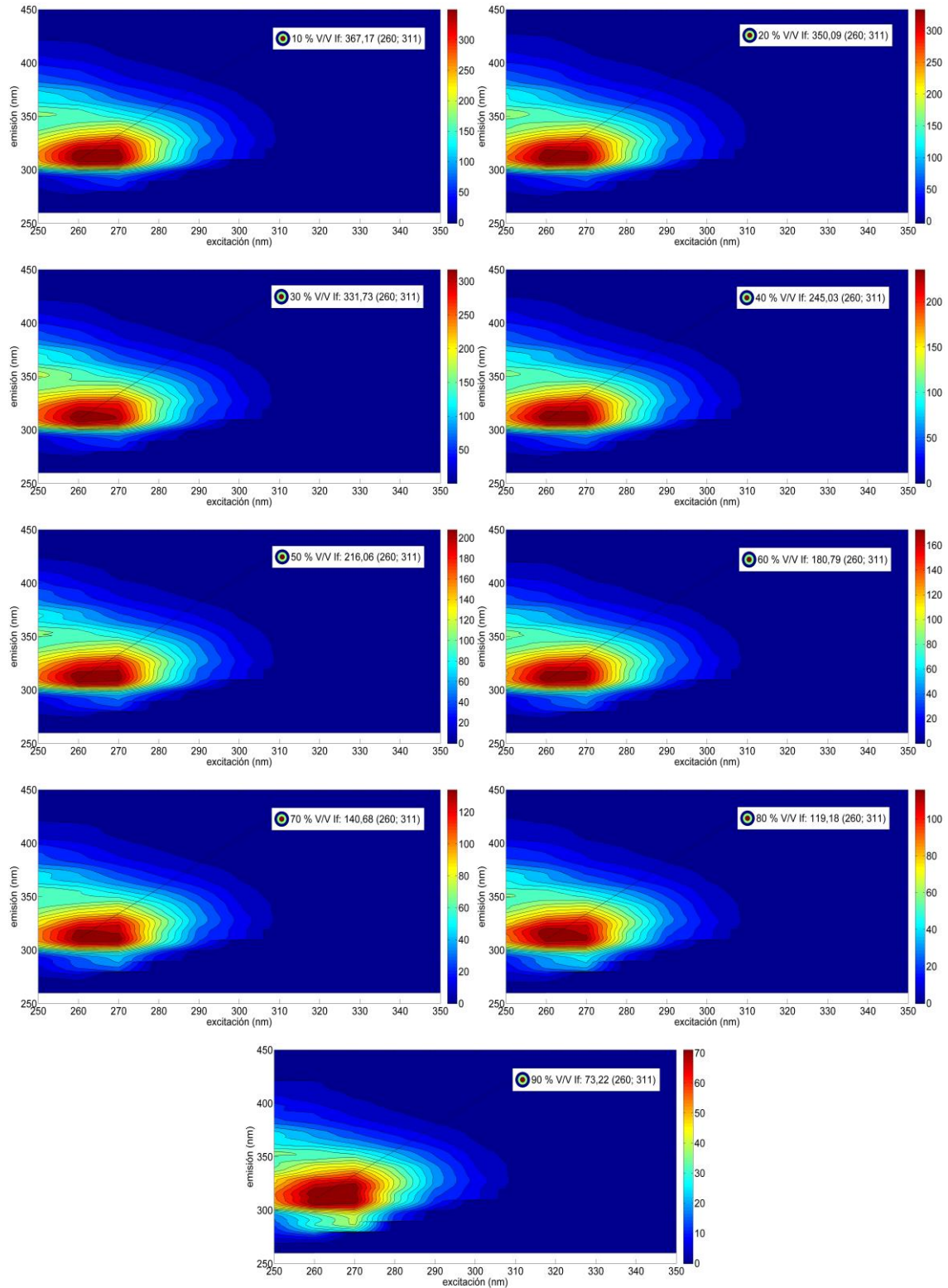


Figura 8. Curvas de nivel de mezclas de kerosene-gasoil.

Se seleccionó como modo de inicialización el modelo que brinda el mejor ajuste luego de realizar una serie de pequeñas ejecuciones a partir de valores DTLTD (descomposición trilineal directa) y varios conjuntos aleatorios de cargas (loadings).

Para evitar elementos negativos en los perfiles, se aplicó la restricción de no-negatividad en los tres modos (A, B y C), lo que permite recuperar perfiles de componentes físicamente reconocibles. Este tipo de restricción obliga a que las puntuaciones y/o perfiles recuperados sean cero o positivos. Además, con el objetivo de focalizar aquellas longitudes de onda en las cuales la señal debida al analito de interés es mayor, se seleccionaron regiones de trabajo de excitación entre 250 y 350 nm y de emisión entre 270 y 440 nm para correr el algoritmo.

Para la estimación del número de componentes (**Figura 9**) a medida que aumenta el número, el valor de la varianza explicada (%) sufre un incremento, sin embargo, no se observa una diferencia significativa entre el porcentaje de ajuste de 3 a 5 componentes. Por lo tanto, este método por sí solo no fue suficiente para la determinación del número de componentes. Se utilizó una herramienta más concluyente, como el diagnóstico de la consistencia del núcleo, para este propósito (**5, 23, 31**). Se ha sugerido que el número correcto de componentes se alcanza cuando la consistencia del núcleo no llega a caer por debajo de un valor de 60% (**23**).

Evalutando los resultados presentados en la **Figura 9**, este valor corresponde al número de componentes igual a 2. Xuegang y col. también aplicaron un modelo de 2 componentes para resolver mezclas de kerosene-gasoil en tetracloruro de carbono, basándose en la metodología de la consistencia del núcleo (**31**). Cuando se usan más de 3 componentes, en general se observa que el valor de la consistencia del núcleo se vuelve muy bajo, lo que indica que el modelo está sobreajustado o es inestable (**23**). En base a este análisis se estableció que el modelo PARAFAC de 2 componentes es confiable, con un valor de consistencia del modelo superior a 60 y un valor del 98,8 % para la variabilidad presente en los datos.

A partir de este modelo, se pudo obtener la proporción de cada componente en cada muestra, así como también los perfiles de excitación y emisión que los caracterizan.

Los espectros de emisión y excitación obtenidos mediante la aplicación del modelo PARAFAC de 2 componentes, se representan en la **Figura 10**. El componente 1 (color azul) corresponde al gasoil con un máximo de emisión en 311 nm y un máximo de excitación en 270 nm, mientras que el componente 2 (color verde), corresponde al kerosene con máximos de emisión en 311 y 350 nm y un máximo de excitación en 270 nm. En todos los casos los perfiles de calibración en modo emisión y en modo excitación luego de aplicar el modelado PARAFAC, fueron coherentes con los componentes del gasoil y kerosene.

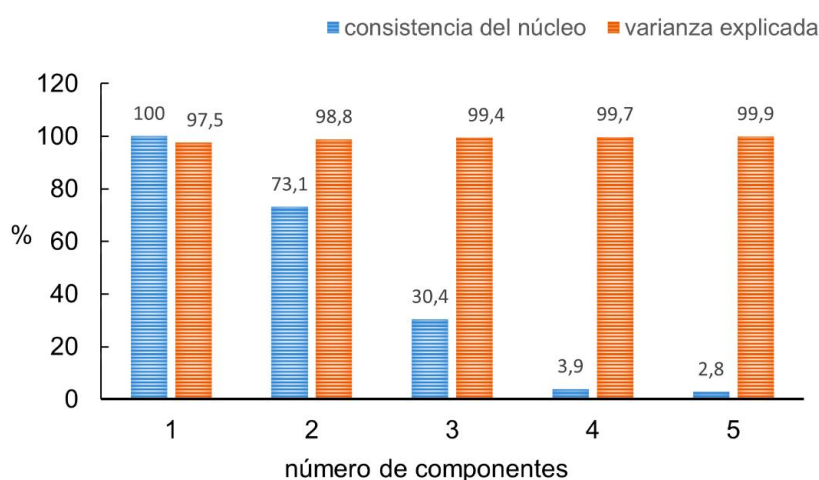


Figura 9. Número de componentes estimados, varianza explicada (%) y valor de consistencia del núcleo (%) en los modelos obtenidos para una mezcla kerosene-gasoil 50%V/V en n-hexano.

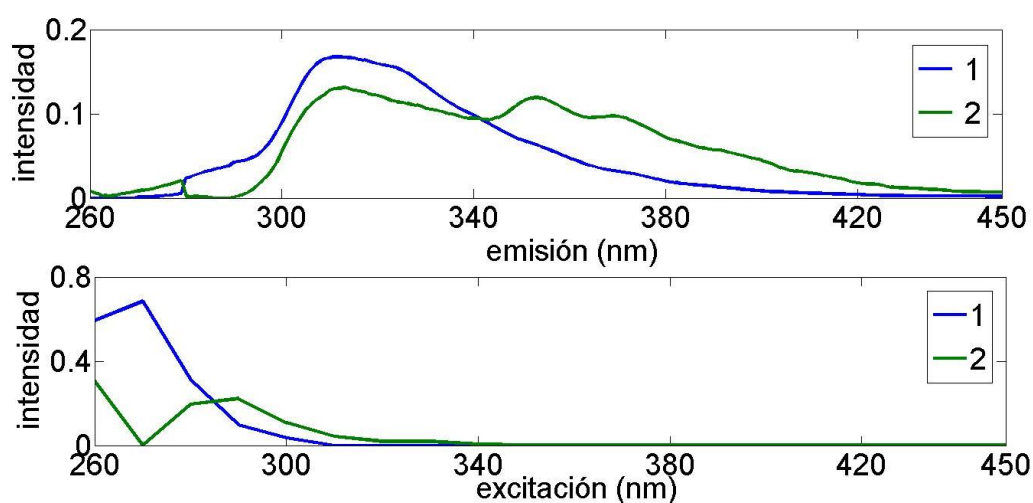


Figura 10. Espectros de emisión (parte superior) y espectros de excitación (parte Inferior) predichos por PARAFAC utilizando un modelo de 2 componentes.

La capacidad predictiva del modelo desarrollado se comprobó mediante el análisis de un conjunto de 4 muestras de validación. Los resultados se presentan en la **Tabla II**. El sesgo, la varianza, el RMSEP y el REP obtenidos fueron -1,39, 1,25, 1,69 y 3,39 % de la fracción relativa de kerosene (en % v/v en n-hexano), respectivamente, lo que indica la confiabilidad y robustez del modelo. El valor de RMSEP obtenido se considera un valor bajo y comparable con el valor obtenido en otros trabajos donde se analizan combustibles derivados del petróleo adulterados con kerosene mediante PARAFAC y MEE (**5, 30**), indicando un buen nivel de precisión.

Tabla II. Valores nominales y valores predichos de la fracción relativa de kerosene presente en las muestras de validación, utilizando el modelo PARAFAC de 2 componentes. a: promedio de 3 réplicas.

Concentración nominal de kerosene en gasoil (%V/V en n-hexano)	Concentración predicha de kerosene en gasoil (%V/V en n-hexano) ^a	Desvío estándar (DS)	Error de predicción
20	18,38	2,70	-1,62
40	38,94	4,40	-1,06
60	59,89	1,19	-0,11
80	77,21	1,63	-2,79

La **Figura 11** exhibe la curva de calibración pseudounivariante para las muestras de validación con el correspondiente gráfico de distribución de los errores. La distribución del error al azar permite trabajar con el modelo PARAFAC para la calibración de estas muestras.

Además, la rutina de PARAFAC proporcionó las cifras de mérito analíticas, entre ellas la sensibilidad, la sensibilidad analítica, la selectividad, el LOD y el LOQ con valores aproximados de 4,09 ($\text{lf} \times (\%V/V)^{-1}$), 0,91 ($\%V/V$)⁻¹, 0,95, 7,24 %V/V y 17,96 %V/V, respectivamente. Para estimar el LOD se necesitan las incertidumbres en las señales de calibración y en las concentraciones, por lo que en este caso se utilizaron valores predeterminados basados en el ajuste por mínimos cuadrados (**28**). Analizando los valores

presentados, se observa que las cifras de mérito para la calibración de mezclas kerosene-gasoil resultan adecuadas, indicando el correcto modelado de las señales generadas por las distintas concentraciones de las soluciones de calibrado desde el punto de vista de la sensibilidad, el LOD y el LOQ. Además, el valor para la bondad del ajuste R^2 igual a 0,99032 permite trabajar con el modelo PARAFAC para la calibración de mezclas de kerosene-gasoil.

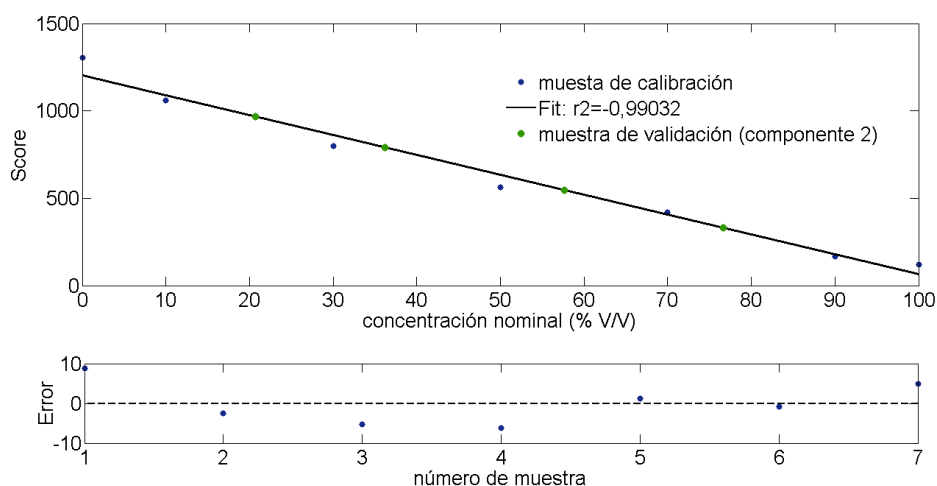


Figura 11. Curva de calibración pseudounivariante y distribución de los errores para las muestras de validación usando un modelo de 2 componentes por PARAFAC.

Para establecer la exactitud del método, se analizaron los datos de la **Tabla II** mediante la prueba de la elipse. Dado que los niveles de concentración se analizaron por triplicado, el análisis de exactitud se realizó mediante el método WLS (mínimos cuadrados ponderados). En la **Figura 12.A** se presenta la curva de regresión lineal obtenida al enfrentar las concentraciones predichas versus las concentraciones de referencia para las muestras de validación, teniendo en cuenta el desvío estándar. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9982 y los valores para la pendiente y la ordenada al origen fueron de $0,97 \pm 0,19$ (DS = 0,45) y $0,44 \pm 12,19$ (DS = 2,82) (%V/V), respectivamente. En la **Figura 12.B** se presenta la región elíptica de confianza conjunta, donde puede observarse que el punto ideal (1, 0) se encuentra dentro de la elipse para el algoritmo evaluado. Esto indica que el método planteado permite obtener predicciones satisfactorias en cuanto a exactitud.

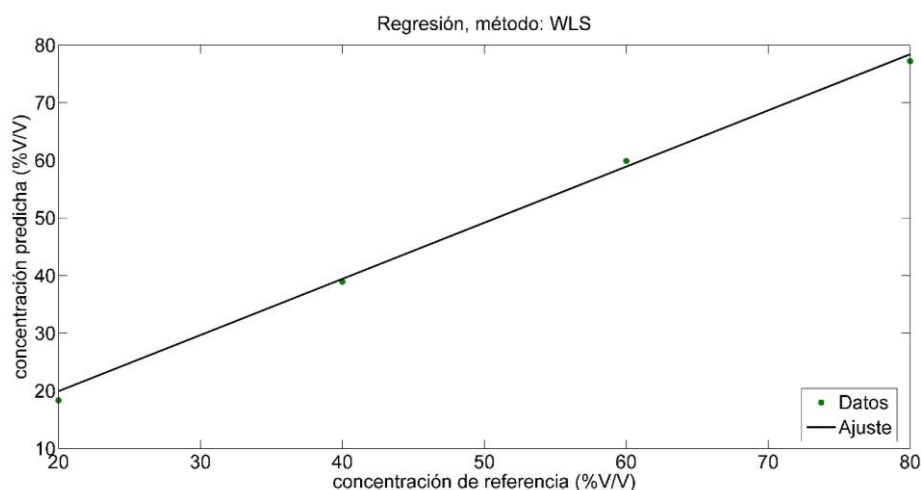


Figura 12.A. Concentraciones de referencia versus concentraciones predichas.

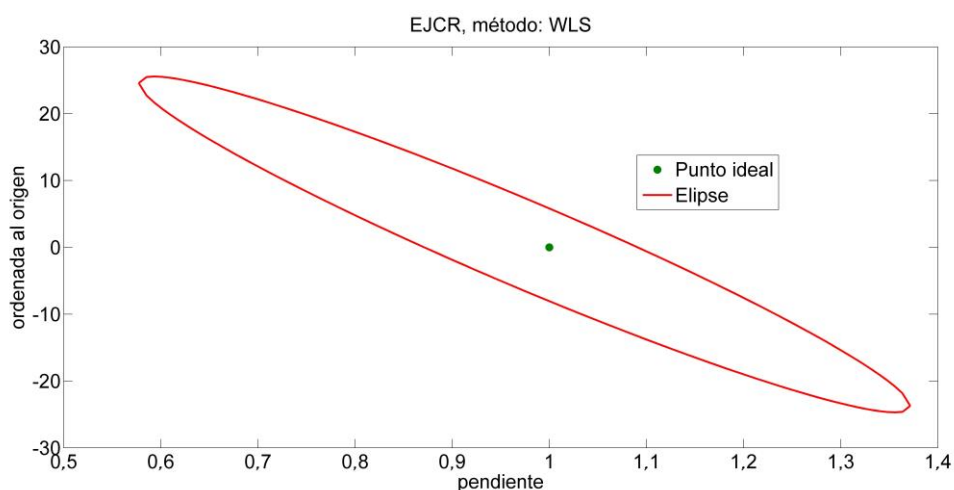


Figura 12.B. Región elíptica de confianza conjunta

5. CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se evaluó la aplicabilidad de la espectroscopía de fluorescencia total, combinada con el análisis de factores paralelos, para la caracterización y cuantificación de kerosene en mezclas kerosene-gasol.

El análisis de las matrices de excitación-emisión permitió caracterizar el comportamiento espectral de las mezclas estudiadas y evidenciar una disminución de la intensidad de fluorescencia a medida que aumentó el contenido de kerosene, lo que justificó el empleo de herramientas quimiométricas para la resolución de las mezclas estudiadas. En este contexto, el modelo PARAFAC de dos componentes describió adecuadamente la estructura

de los datos experimentales, permitiendo la resolución de las contribuciones espectrales de los componentes presentes en la mezcla, recuperando perfiles coherentes con los componentes puros y explicando el 98,8 % de la variabilidad total. Asimismo, la metodología presentó un desempeño analítico satisfactorio, con valores bajos de error ($RMSEP = 1,69\%$ V/V y $REP = 3,39\%$), una adecuada capacidad predictiva y resultados de validación estadística que respaldan su exactitud. En conjunto, los resultados obtenidos permitieron validar la metodología propuesta para la cuantificación de kerosene en mezclas kerosene-gasoil dentro del rango estudiado.

En este sentido, la metodología propuesta constituye una alternativa analítica confiable para la caracterización y cuantificación de kerosene en mezclas kerosene-gasoil, ofreciendo ventajas como rapidez, menor costo operativo y ausencia de etapas previas de separación.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Baszanowska, E. y Otremba, Z. 2017. Fluorometric index for sensing oil in the sea environment. *Sensors (MDPI)*, **17**: 1-8.
2. Speight, J. G. 2015. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. Wiley.
3. Insausti, M. y Fernandez Band, B. S. 2015. Single excitation–emission fluorescence spectrum (EEF) for determination of cetane improver in diesel fuel. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **140**: 416-420.
4. Digambara, P. y Mishra, A. K. 2001. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorometric method. *Talanta*, **55**: 143-153.
5. Dyvya, O. y Mishra, A. K. 2007. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: A comparative study. *Analytica Chimica Acta*, **592**: 82-90.
6. Lloyd, J. B. F. Synchronized Excitation of Fluorescence Emission Spectra. 1971, *Nature Physical Science*, **231**: 64-65.
7. Rho, J. H. y Stuart, J. L. 1978. Excitation-emission matrix fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions. *Analytical Chemistry*, **50**: 620-625.
8. Senga, Y. y Minamin, S. 1991. Excitation-Emission Matrix Scanning Spectrofluorometer. *Applied Spectroscopy*, **45**: 1721-1725.
9. Patra, D. y Mishra, A. K. 2001. Excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence to check adulteration of petrol by kerosene. *Applied spectroscopy*, **55**: 338–342.
10. Patra, D., Sireesha, L. K. y Mishra, A. K. 2001. Characterization and investigation of polycyclic aromatic compounds present in petrol, diesel, kerosene and 2T oil using excitation emission matrix fluorescence. *Indian of Journal of Chemistry*, **40**: 374-379.
11. Mbogning Feudjio, W., Mbese Kongbonga, G. Y., Kogniwali-Gredibert, S. B., Ghalila, H., Wang-Yang, P., Majdi, Y. y Nsangou, M., 2021. Characterization of engine lubricants by fluorescence spectroscopy and chemometrics. *Spectrochimica Acta*, **252**: 1-9.
12. Wang, S., Cheng, Q., Yuan, Y., Wang, C. y Ma, S. 2019. Determination of adulterated gasoline using fluorescence emission-excitation matrices and multivariate calibration. *Spectrochimica Acta*, **210**: 260-265.
13. Olivieri, A. C., Wu, H. L. y Yu, R. Q. 2009. MVC2: A MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **96**: 246-251.

14. Olivieri, A. C. y Goicoechea, H. C. 2007. *La calibración en química analítica*. Universidad Nacional del Litoral.
15. Skoog, D. A., Holler, J. F. y Crouch, S. R. 2008. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning.
16. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. F. y Crouch, S. R. 2015. *Fundamentos de química analítica*.
17. Sinski, F. J. y Exner, J. 2007. Concentration Dependence in the Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures by Front-Surface Fluorescence Analysis. *Applied Spectroscopy*, **61**: 970-977.
18. Digambara, P. y Mishra, A. K. 2001. Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, **454**: 209-215.
19. Escandar, G. M., Faber, N. M., Goicoechea, H. C., Muñoz de la Peña, A.; Olivieri, A. C. y Poppi, R. J. 2007, Second and third-order multivariate calibration: data, algorithms and applications. *Trends in Analytical Chemistry*, **26**: 752-765.
20. Olivieri, A. C. 2008. Analytical advantages of multivariate data processing. One, two, three, infinity. *Analytical Chemistry*, **80**: 5713-5720.
21. Bro, R. 1998. Multi-way analysis in the food industry: Models, algorithms, and applications. PhD Tesis. Universidad de Amsterdam, 1-307.
22. Bro, R. 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **38**: 149-171.
23. Olivieri, A. C. y Escandar, G. M. 2000. *Practical three-way calibration*. Elsevier.
24. González, A. G., Herrador, M. A. y Asuero, A. G. 1999. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, **48**: 729-736
25. Agilent Technologies Company. 2002. Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System Operator's manual. Agilent Technologies.
26. Jasco Company. 2001. Fluorescence Spectrophotometer FP-6000 Series Spectrofluorometer.
27. Sharma, A. y Schulman, S. G. 1999. *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. Wiley.
28. Olivieri, A. 2026. Matlab Help Center. Obtenido de Mathworks: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/134352-second-order-multivariate-calibration-gui>
29. Otremba, Z. y Baszanowska, E. 2017. Engine fuel characterization through ultraviolet absorption spectra. *Kones powertrain and transport*, **24**: 15-19.

30. Divya, O. y Mishra, A. K. 2008. Chemometric study of excitation–emission matrix fluorescence Data: Quantitative Analysis of Petrol–Kerosene Mixtures. *Applied spectroscopy*, **62**: 753-758.
31. Xuegang, L., Xiuling, L. y Zhang, Y. 2013. Aplication of PARAFAC method in petroleum organic measurement and analysis. *Advanced Materials Research*, **753**: 2269-2272.