

**PREDICCIÓN DEL ANÁLISIS PRÓXIMO DE CARBONES COLOMBIANOS
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR-DR EN LA REGIÓN DEL INFRARROJO
MEDIO UTILIZANDO MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES**

GUSTAVO ARMANDO LOPEZ LOPEZ

**Trabajo de grado para optar al título de
QUIMICO**

DIRECTOR

JOHNY ROBERTO RODRIGUEZ PEREZ

Licenciado en Química M.Sc

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA UNAD
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS TECNOLOGÍAS E INGENIERÍAS ECBTI
PROGRAMA DE QUÍMICA
PEREIRA
2018**

AGRADECIMIENTOS

A continuación quiero reconocer y agradecer inmensamente a las personas que en gran o pequeña medida contribuyeron a la realización y buen término de este trabajo de grado.

Una genuina gratitud al licenciado Johny Roberto Rodríguez por aceptar dirigir este trabajo y en esa medida, por contribuir con valiosos aportes y sugerencias.

También quiero agradecer a la compañía GEMS S.A. en cabeza de sus gerentes Pedro Parra y Paulina Gómez, por esta gran oportunidad, pues pusieron a mi disposición toda la infraestructura de su laboratorio y su colección de carbones... gracias por tanta confianza.

A Fredy Carvajal y demás compañeros de la compañía GEMS S.A. que de muchas maneras contribuyeron con esta causa.

Y finalmente a mi familia cuyo apoyo y paciencia fue igualmente valioso

CONTENIDO

LISTADO DE FIGURAS	6
LISTADO DE TABLAS	8
RESUMEN	9
INTRODUCCION	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
JUSTIFICACION	14
OBJETIVOS.....	15
GENERAL	15
ESPECIFICOS	15
ANTECEDENTES.....	16
1. MARCO TEORICO.....	20
1.1. EL CARBON	20
1.1.1. Generalidades del carbón.....	20
1.1.2. Recursos y usos del carbón.....	20
1.1.3. Clasificación del carbón	21
1.1.4. Estructura Molecular del Carbón.....	23
1.1.5. Análisis próximos del carbón	25
1.1.5.1. Humedad	26
1.1.5.2. Materia volátil	27
1.1.5.3. Ceniza	27
1.1.5.4. Carbono fijo	27
1.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	28
1.2.1. Fundamentos.....	28
1.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	28
1.2.3. Métodos FTIR por reflexión	30
1.2.3.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Difusa y Transformada de Fourier (DRIFTS).....	31
1.2.4. Aplicación de la Espectroscopia Infrarroja en el estudio del carbón	32
1.3. QUIMIOMETRIA.....	32

1.3.1. Métodos de Calibración.....	33
1.3.2. Calibración multivariable.....	34
1.3.2.1. Reducción de variables	35
1.3.2.2. Regresión sobre componentes principales (PCR)	36
1.3.2.3. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)	40
1.3.3. Desarrollo de modelos de calibración multivariable en espectroscopía infrarroja.....	42
1.3.4. Pretratamiento de las señales espectrales	43
2. PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1. TOMA DE MUESTRAS	45
2.1.1. Tratamiento de las muestras	45
2.2. INSTRUMENTACION	45
2.2.1. Análisis Próximo	45
2.2.2. Toma de espectros IR con transformada de Fourier y celda de reflectancia difusa DRIFTS.	47
2.2.3. Repetitividad y reproducibilidad instrumental	48
2.3. TRATAMIENTOS ESPECTRALES	48
2.4. OBTENCION DE LOS MODELOS PREDICTIVOS.....	49
3. RESULTADOS Y ANALISIS	51
3.1. ANALISIS PROXIMALES POR TERMOGRAVIMETRIA	51
3.2. REPETITIVIDAD Y REPRODUCIBILIDAD (RyR) INSTRUMENTAL	52
3.3. REGIONES DE ANALISIS ESPECTRAL	53
3.4. PROCESAMIENTO DE SEÑALES ESPECTRALES	55
3.5. ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PLS)	57
3.5.1. Modelo de predicción para humedad	57
3.5.1.1. Calibración del modelo de humedad	58
3.5.1.2. Validación del modelo de humedad	63
3.5.2. Modelo de predicción para materia volátil.....	65
3.5.2.1. Calibración del modelo para materia volátil.....	65
3.5.2.2. Validación del modelo de materia volátil	70
3.5.3. Modelo de predicción para ceniza.....	71
3.5.3.1. Calibración del modelo para ceniza	73
3.5.3.2. Validación del modelo de ceniza	76

3.6. EVALUACION DE LA PRECISION Y LA EXACTITUD.....	77
4. CONCLUSIONES	82
5. RECOMENDACIONES	84
6. ANEXOS	90

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1. PROCESO DE CARBONIZACIÓN O AVANCE DE RANGO DEL CARBÓN (VAN KREVELEN, 1993).....	21
FIGURA 2. MODELO ESTRUCTURAL PROPUESTO PARA UN CARBÓN BITUMINOSO (SOLOMON P. R., 1981).....	24
FIGURA 3. MODELO ESTRUCTURAL PARA CARBONES DE BAJO RANGO (A: VISTA AÉREA. B: VISTA LATERAL) MEDIO RANGO (C: VISTA AÉREA. D: VISTA LATERAL) Y ALTO RANGO (E: VISTA AÉREA. F: VISTA LATERAL) (SPIRO & KOSKY, 1982).....	25
FIGURA 4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN ESPECTRÓMETRO FTIR Y DE SU INTERFERÓMETRO. SILVERSTEIN, WEBSTER, & KIEMLE (2005).....	29
FIGURA 5. DIFERENTES FENÓMENOS DE REFLEXIÓN (KHOSHHEB, 2012)	30
FIGURA 6. CELDA DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA UN ESPECTRÓMETRO FTIR (SKOOG, HOLLER, & NIEMAN, 2001)	31
FIGURA 7. DIFERENCIA ENTRE LOS MÉTODOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA DE LA COLINEALIDAD. A) ELIMINACIÓN DE ALGUNAS VARIABLES POR SIMPLE SELECCIÓN Y B) REDUCCIÓN DE VARIABLES POR COMBINACIONES LINEALES T1 Y T2 (NAES, ISAKSSON, FEARM, & DAVIES, 2002).....	36
FIGURA 8. MATRIZ DE DATOS ESPECTRALES CON “S” MUESTRAS (ESPECTROS) Y “W” LONGITUDES DE ONDA (LAMUS, 2010)	37
FIGURA 9. PCA CON DOS VARIABLES x_1 Y x_2 DONDE LA COMPONENTE PRINCIPAL 1 (T_1) ES EL NUEVO EJE QUE REPRESENTA LA DIRECCIÓN DE MÁXIMA VARIABILIDAD (HANRAHAN, UDEH, & PATIL, 2005).....	38
FIGURA 10. UN COMPONENTE PRINCIPAL TENIENDO DOS VARIABLES: A) LAS CARGAS (P_1 Y P_2) SON LOS COSENOS DE LOS ÁNGULOS DEL VECTOR DIRECCIÓN. B) LOS PUNTAJES (T_1 Y T_2) SON LAS PROYECCIONES DE LOS PUNTOS DE LAS MUESTRAS (PUNTOS 1-6) SOBRE LA DIRECCIÓN DEL COMPONENTE PRINCIPAL (GELADI & KOWALSKI, 1986).....	39
FIGURA 11. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS OPERACIONES MATRICIALES PARA LA DESCOMPOSICIÓN POR COMPONENTES PRINCIPALES (GELADI & KOWALSKI, 1986).....	39
FIGURA 12. NOTACIÓN MATRICIAL EXTENDIDA PARA LA DESCOMPOSICIÓN POR COMPONENTES PRINCIPALES (GELADI & KOWALSKI, 1986).....	40
FIGURA 13. PRINCIPIOS DEL PLS (BRERETON, 2007).....	42
FIGURA 14. DERIVATIZACIÓN DE UNA SEÑAL ESPECTRAL: A) PICO DE ABSORCIÓN. B) PRIMERA DERIVADA. C) SEGUNDA DERIVADA (STUART, 2004).....	44
FIGURA 15. A) BANDA DE ABSORCIÓN ORIGINAL: B) CON LA PRIMER DERIVADA Y C) CON LA SEGUNDA DERIVADA (STUART, 2004).....	44
FIGURA 16. A) MUESTRAS DE CARBÓN EN SU EMPAQUE DE CAMPO. B) MUESTRA ORIGINAL Y MUESTRA PREPARADA PARA EL ANÁLISIS PRÓXIMO. C) ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE CARBÓN YA PREPARADAS (FOTOS DEL AUTOR).....	46
FIGURA 17. INSTRUMENTO TERMOTERMIGRÁFICO PARA EL ANÁLISIS PRÓXIMO DE CARBONES (FOTO DEL AUTOR).....	46
FIGURA 18. ESQUEMA DEL ANÁLISIS PRÓXIMO CON LA RUTA ANALÍTICA Y LOS PRODUCTOS OBTENIDOS (SAULSBERRY, SCHAFER, & SCHRAUFNAGEL, 1996).....	47
FIGURA 19. ESPECTRÓMETRO IR PRESTIGE-21 CON TRANSFORMADA DE FOURIER. A) VISTA FRONTAL. B) EN CONJUNTO CON SU COMPUTADOR (FOTOS AUTOR).....	47
FIGURA 20. CELDA DE REFLECTANCIA DIFUSA E INCIDENCIA DEL RAYO INFRARROJO. A) VISTA GENERAL. B) RAYO INCIDIENDO SOBRE EL PORTA MUESTRA (FOTOS AUTOR).....	48

FIGURA 21. ESPECTRO FTIR TOMADO CON CELDA DE REFLECTANCIA DIFUSA TÍPICO DE UN CARBÓN. SE MUESTRAN LAS DOS BANDAS DE ABSORCIÓN USADAS EN EL ESTUDIO DE APTITUD INSTRUMENTAL (SOFTWARE IRSOLUTION SHIMADZU).	52
FIGURA 22. ESPECTROS DRIFT DE MUESTRAS CON VALORES EXTREMOS ALTOS Y BAJOS DE HUMEDAD, CENIZA Y MATERIA	54
FIGURA 23. SEÑALES DEL IR MEDIO UTILIZADAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE HUMEDAD, MATERIA VOLÁTIL Y CENIZA (AUTOR).	55
FIGURA 24. ESPECTRO ORIGINAL (A) Y SU DERIVACIÓN DE PRIMER ORDEN (B) PARA UNA MUESTRA DE CARBÓN (SOFTWARE IRSOLUTION SHIMADZU).	56
FIGURA 25. COEFICIENTES ESTANDARIZADOS DE REGRESIÓN PLS PARA EL PRIMER COMPONENTE DEL MODELO DE HUMEDAD (AUTOR).....	57
FIGURA 26. ESPECTRO IR DE UNA MUESTRA CON ALTO CONTENIDO DE HUMEDAD (SEÑAL EN ROJO) OCULTANDO LAS SEÑALES DE TENSIÓN C-H (SEÑAL EN NEGRO) EN LA REGIÓN 2800-3100 CM-1 (SOFTWARE IRSOLUTION SHIMADZU).	58
FIGURA 27. PUNTAJES (SCORES) DE LOS COMPONENTES 1 Y 2 PARA EL MODELO INICIAL DE HUMEDAD (SOFTWARE STATGRAPHICS).	60
FIGURA 28. VALORES PREDICHOS POR EL MODELO INICIAL DE HUMEDAD CONTRA VALORES DE REFERENCIA (SOFTWARE STATGRAPHICS).	61
FIGURA 29. AJUSTE DEL MODELO DEFINITIVO DE PREDICCIÓN PARA HUMEDAD CON LOS RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN EXTERNA (AUTOR).....	65
FIGURA 30. COEFICIENTES ESTANDARIZADOS DE REGRESIÓN PLS DEL PRIMER COMPONENTE PARA EL MODELO DE MATERIA VOLÁTIL (AUTOR).	66
FIGURA 31. PUNTAJES (SCORES) DE LOS COMPONENTES 1 Y 2 PARA EL MODELO INICIAL DE MATERIA VOLÁTIL (SOFTWARE STATGRAPHICS).	67
FIGURA 32. VALORES PREDICHOS POR EL MODELO INICIAL DE MATERIA VOLÁTIL CONTRA VALORES DE REFERENCIA (SOFTWARE STATGRAPHICS).	68
FIGURA 33. GRÁFICO DE ELIPSE DE CONTROL T2 PARA EL MODELO INICIAL DE MATERIA VOLÁTIL (SOFTWARE STATGRAPHICS).....	69
FIGURA 34. AJUSTE DEL MODELO DEFINITIVO DE PREDICCIÓN PARA MATERIA VOLÁTIL (AUTOR)	72
FIGURA 35. COEFICIENTES ESTANDARIZADOS DE REGRESIÓN PLS PARA EL PRIMER COMPONENTE DEL MODELO DE CENIZA (AUTOR).	72
FIGURA 36. PUNTAJES (SCORES) DE LOS COMPONENTES 1 Y 2 PARA EL MODELO INICIAL DE CENIZA (SOFTWARE STATGRAPHICS).	74
FIGURA 37. VALORES PREDICHOS CONTRA VALORES DE REFERENCIA PARA EL MODELO INICIAL DE CENIZA (SOFTWARE STATGRAPHICS).	74
FIGURA 38. AJUSTE DEL MODELO DEFINITIVO DE PREDICCIÓN PARA CENIZA (AUTOR)	78

LISTADO DE TABLAS

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE CARBONES POR RANGO	23
TABLA 2. PROPIEDADES DEL CARBÓN Y SUS RESPECTIVOS ANÁLISIS	26
TABLA 3. REGIONES DEL ESPECTRO INFRARROJO.....	28
TABLA 4. RESULTADOS DE ANÁLISIS PROXIMALES POR Y COMPARACIÓN CON DATOS HISTÓRICO	51
TABLA 5. VALORES PROMEDIO DE ANÁLISIS PROXIMALES POR REGIÓN Y COMPARACIÓN CON DATOS HISTÓRICOS.....	51
TABLA 6. ABSORCIONES USADAS EN EL ESTUDIO RYR DE APTITUD INSTRUMENTAL	53
TABLA 7. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS INICIAL PARA HUMEDAD	59
TABLA 8. PREDICCIONES Y RESIDUOS RESULTANTES DE LA VALIDACIÓN CRUZADA EN EL MODELO INICIAL DE HUMEDAD.	61
TABLA 9. MUESTRAS DE APALANCAMIENTO (LEVERAGE) DEL MODELO PLS INICIAL PARA HUMEDAD	62
TABLA 10. COMPARATIVO DE PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS DEFINITIVO E INICIAL PARA HUMEDAD. .	63
TABLA 11. CARACTERIZACIÓN DEL MODELO PREDICTIVO Y DEFINITIVO PARA HUMEDAD	63
TABLA 12. DATOS VALIDACIÓN EXTERNA DEL MODELO DE PREDICCIÓN DEFINITIVO DE HUMEDAD	64
TABLA 13. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS INICIAL PARA MATERIA VOLÁTIL	66
TABLA 14. PREDICCIONES Y RESIDUOS RESULTANTES DE LA VALIDACIÓN CRUZADA EN EL MODELO INICIAL DE MATERIA VOLÁTIL.	68
TABLA 15. MUESTRAS DE APALANCAMIENTO (LEVERAGE) DEL MODELO PLS INICIAL PARA MATERIA VOLÁTIL.	69
TABLA 16. COMPARATIVO DE PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS DEFINITIVO E INICIAL PARA MATERIA VOLÁTIL.	70
TABLA 17. CARACTERIZACIÓN DEL MODELO PREDICTIVO Y DEFINITIVO PARA MATERIA VOLÁTIL	70
TABLA 18. DATOS VALIDACIÓN EXTERNA DEL MODELO DE PREDICCIÓN DEFINITIVO DE MATERIA VOLÁTIL	71
TABLA 19. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS INICIAL PARA CENIZA.....	73
TABLA 20. PREDICCIONES Y RESIDUOS RESULTANTES DE LA VALIDACIÓN CRUZADA EN EL MODELO INICIAL DE CENIZA.	75
TABLA 21. MUESTRAS DE APALANCAMIENTO (LEVERAGE) DEL MODELO PLS INICIAL PARA CENIZA	76
TABLA 22. COMPARATIVO DE PARÁMETROS DE CALIDAD DEL MODELO PLS DEFINITIVO E INICIAL PARA CENIZA.....	77
TABLA 23. CARACTERIZACIÓN DEL MODELO PREDICTIVO Y DEFINITIVO PARA CENIZA.....	77
TABLA 24. DATOS VALIDACIÓN EXTERNA DEL MODELO DE PREDICCIÓN DEFINITIVO DE CENIZA.....	78
TABLA 25. RESULTADOS DE PREDICCIÓN PARA LA MUESTRA 1 (MUESTRA PATRÓN INTERNO)	79

RESUMEN

En este trabajo se desarrollaron tres modelos matemáticos que permiten estimar el contenido de humedad, ceniza, materia volátil y carbono fijo (denominados análisis proximales) en muestras de carbones colombianos mediante espectroscopía infrarroja (IR) en la región media con transformada de Fourier. Las 447 muestras que hicieron parte de este estudio y los resultados de sus análisis proximales, fueron proporcionadas por la empresa GEMS S.A. Para cada uno de los carbones se midió el espectro IR en el intervalo espectral $4000-650\text{ cm}^{-1}$ usando una celda de reflectancia difusa. Las señales espectrales obtenidas fueron luego correlacionadas con los valores proximales para cada uno de los carbones mediante la técnica de calibración multivariada mínimos cuadrados parciales (PLS) obteniéndose así los modelos matemáticos. En la validación de la calidad de los modelos obtenidos, los coeficientes de determinación R^2 de predicción son buenos al encontrarse todos por encima de 0.7. Los errores de predicción RMSEP y RMSEC fueron iguales a 1.98 y 1.31 para la predicción de la humedad, 2.39 y 2.66 para la predicción de la materia volátil y 2.53 y 1.39 para la predicción del contenido de ceniza. Aunque estos parámetros de calidad se encuentran por encima de 1, son susceptibles de ser mejorados utilizando diferentes tratamientos espectrales junto con una clasificación previa de carbones que permita agruparlos en subconjuntos de muestras con mayores características comunes. Por tanto, los modelos desarrollados pueden llegar a tener la misma exactitud y precisión del método instrumental de referencia (termogravimetría), y si se tiene en cuenta que esta metodología es más rápida, menos costosa y presenta impactos ambientales menores, es evidente que su potencial de aplicación es enorme.

INTRODUCCION

Debido a la complejidad del carbón, la conceptualización de este sólido heterogéneo puede abordarse desde distintos puntos de vista, dependiendo del enfoque usado; pero de manera general, el carbón es una roca sedimentaria combustible, compuesta en esencia de restos de plantas litificados (Ward & Suárez-Ruiz, 2008)

El carbón es una de las fuentes de energía más importante. Usualmente se encuentran yacimientos que son el resultado final de efectos acumulativos de descomposición vegetal, depósito y enterramiento por sedimentos, movimientos de la corteza terrestre y procesos erosivos. Estos factores determinan la naturaleza, la calidad y la posición relativa de las vetas de carbón (Van Krevelen, 1993) y debido a una mezcla afortunada de algunos de estos factores, Colombia cuenta con algunas regiones de gran potencial no solo en cantidad sino también en calidad en este recurso. Nuestro país posee las mayores reservas de carbón de América Latina y ocupa uno de los primeros lugares entre los países exportadores de carbón térmico, lo cual, ha ligado el desarrollo económico de muchas regiones con la industria del carbón (Acosta, 2016).

En la industria de producción de carbón existen múltiples ensayos de laboratorio que sirven de sustento a diversos sistemas de caracterización y clasificación de los carbones, a través de los cuales se define el valor económico de estos y sus posibles usos. Uno de estos ensayos es el denominado análisis inmediato o próximo del carbón, que constituye la forma más simple y generalizada de caracterizar una muestra. El análisis próximo del carbón se desarrolló como una manera conveniente y efectiva para estimar los productos obtenidos al calentar el carbón bajo condiciones determinadas. Este grupo de análisis ha sido ampliamente utilizado como base para la caracterización y para determinación del uso industrial carbón, y consiste en la estimación de los parámetros humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo.

La espectroscopía infrarroja (IR) ha sido utilizada históricamente para caracterizar el carbón en cuanto a su estructura y composición, pero en las últimas décadas el interés se ha direccionado hacia la estimación indirecta de propiedades comerciales del carbón como la materia volátil, el carbono fijo, la ceniza, el poder calorífico, el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, el azufre y la reflectancia de la vitrinita. Muchas de estas estimaciones indirectas han sido realizadas mediante técnicas espectroscópicas, especialmente la espectroscopía IR, demostrándose así la viabilidad de estas metodologías en nuevas aplicaciones.

Las estimaciones indirectas de propiedades del carbón mediante espectroscopía IR, han sido posible gracias a uso de técnicas multivariadas de calibración como la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), pues estas técnicas buscan correlaciones entre las señales espectrales en el IR y los valores de las propiedades de los carbones, lo conlleva a la obtención de ecuaciones que hagan predicciones a partir de nuevas muestras. El empleo de estas metodologías indirectas de estimación de parámetros comerciales del carbón, ha venido en auge debido a que el desarrollo conseguido otorga a estas metodologías una exactitud y precisión comparables y en muchos casos superiores a las de métodos instrumentales utilizados actualmente.

En este sentido, el propósito de este trabajo consiste en el desarrollo de modelos de predicción para la estimación del análisis proximal del carbón. Para la construcción de este modelo predictivo se cuenta con un conjunto de 447 muestras de calibración provenientes de zonas carboníferas de todo Colombia como: Cundinamarca, Valle del Cauca, Neiva, Norte de Santander, Santander, Boyacá, Antioquia, Cesar, Casanare, Córdoba y Guajira. Esta propuesta comprende en primera instancia, la toma del espectro en el infrarrojo medio de cada una de las muestras de carbón, luego el uso de la técnica PLS de calibración multivariable sobre las señales espectrales, para finalmente obtener modelos predictivos que puedan utilizarse en forma rutinaria sobre muestras nuevas y competir con las técnicas instrumentales modernas pero con mayor rapidez y menor costo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La minería de carbón en Santander y otras regiones es muy incipiente aún y se explota en forma artesanal (Tavera & Bolaños, 2010). Aunque Santander no ha sido clasificado aún como distrito minero, debe atenderse su posible desarrollo con base en los proyectos de exploración actuales, pues de acuerdo con estudios realizados principalmente por Ingeominas, el recurso carbonífero es significativo para el crecimiento industrial del departamento, dado el potencial de reservas, así como la calidad de algunas de estas (Arévalo & Hernández, 2006).

La dinámica de la economía exige de todas las industrias un grado alto de compromiso con la calidad y oportunidad de sus productos y como proceso de apoyo en las líneas de producción de estas industrias, los laboratorios de análisis químicos requieren de métodos analíticos exactos, precisos y rápidos, bondades mínimas que todo laboratorio de control de calidad de la producción requiere. En la explotación del carbón existen muchas pruebas de laboratorio que sirven para caracterizar y clasificar el carbón, a través de las cuales se define el valor económico de este y sus posibles usos.

Para analizar el carbón se tienen mediciones químicas bien establecidas por la Organización Internacional para la Estandarización (ISO) y la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), sin embargo estas no satisfacen completamente las necesidades de la industria del carbón debido a que en muchos casos los resultados solo pueden ser obtenidos horas o días después del muestreo y son realizados a través de metodologías tradicionales o utilizando instrumentos modernos más confiables pero con costos iniciales y de operación más altos lo que conlleva al encarecimiento de los ensayos.

La expansión del uso del carbón ha hecho necesaria la creación de nuevos métodos para su análisis con objeto de correlacionar su composición y propiedades, con su comportamiento (Krishnaiah, Lawrence, & Dhanuskodi, 2012). En este sentido, muchos trabajos han sido enfocados hacia la correlación de propiedades del carbón con medidas analíticas de fácil obtención y/o de menor costo, entre ellas la espectroscopía infrarroja. Los espectrofotómetros son instrumentos modernos de análisis relativamente económicos que cuentan con maneras muy simples de tomar espectros de carbones como las celdas de reflectancia difusa (DRIFT) y sumado a esto, actualmente se tienen herramientas estadísticas multivariadas que permiten correlacionar grandes conjuntos de variables como las absorbancias de un espectro infrarrojo con propiedades importantes del carbón como los análisis proximales.

Con las herramientas indicadas, cabe preguntarse, ¿se pueden predecir los valores de los análisis proximales en carbones colombianos a partir de sus espectros infrarrojos?

JUSTIFICACION

El espectro infrarrojo de un carbón contiene mucha información y el poder usar la totalidad de este espectro, en lugar de solo unas pocas señales muy conocidas, ha motivado el uso y desarrollo de métodos de calibración multivariados como los mínimos cuadrados parciales (PLS) que pueden correlacionar cientos de variables (señales espectrales) con propiedades de interés del carbón para generar estimaciones rápidas, confiables, exactas y precisas, (Bona & Andrés, 2008). De acuerdo con lo anterior, la espectroscopía infrarroja se ha venido considerando como una alternativa con gran potencial para reemplazar los métodos tradicionales menos confiables, con mayor consumo de tiempo y otros que son más sofisticados, pero mucho más costosos.

Las empresas medianas y pequeñas que extraen carbón generalmente no cuentan con laboratorios propios para la realización de los análisis de control de calidad y en la región la oferta es muy baja, pues son pocos los laboratorios independientes que ofrecen estos servicios, de modo que una oferta adicional podría ser bien recibida.

Teniendo en cuenta que es posible alcanzar una confiabilidad igual o mayor a las técnicas instrumentales modernas, pero con mayor rapidez, menores costos y menor impacto ambiental, en este trabajo se quiere estandarizar un método para predecir el análisis proximal de carbones colombianos, a partir de sus espectros infrarrojos usando regresión por mínimos cuadrados parciales.

OBJETIVOS

GENERAL

Desarrollar modelos matemático-estadísticos por mínimos cuadrados parciales (PLS), para predecir el análisis próximo en muestras de carbón de varias zonas productoras de Colombia usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y celda de reflectancia difusa (DRIFTS).

ESPECÍFICOS

- Estandarizar un método de preparación y toma de espectros DRIFTS para muestras de carbón.
- Construir una biblioteca espectral con 447 carbones colombianos de varias regiones productoras usando DRIFTS.
- Elaborar modelos de predicción mediante PLS para los parámetros humedad, materia volátil y ceniza.
- Analizar la correlación entre las predicciones de los análisis proximales y los valores de referencia de carbones colombianos para evaluar la calidad del modelo estadístico.

ANTECEDENTES

Los antecedentes de este trabajo están relacionados con el uso de la espectroscopía infrarroja para el análisis del carbón, y fueron Suzuki y Gresham (1976) quienes evidenciaron que mediante el uso de espectrómetros FTIR y celdas de reflectancia difusa, se podían obtener espectros infrarrojos de muy buena calidad para muestras sólidas como el carbón. A partir de ese momento, en trabajos posteriores muchos esfuerzos fueron direccionados hacia la manipulación de señales espectrales para obtener información analítica adicional acerca de los carbones.

Luego Fuller et al. (1982) usando la técnica DRIFTS obtuvieron espectros con una alta sensibilidad para muestras de carbón pulverizadas y con una aceptable precisión al momento de cuantificar, de manera que en alrededor de 15 minutos se pudo determinar el rango de carbones individuales y la composición de mezclas de carbón. También se pudo estimar el grado de oxidación de las muestras de carbón usando la segunda derivada de estos espectros y evitando así la aplicación de rutinas de substracción espectral, las cuales requieren de muestras estándar de referencia que no siempre están disponibles.

La instrumentación química como muchas otras áreas, se ha potencializado mediante la interacción con los programas computacionales. Fue también con la intención de estimar la composición de las mezclas de carbón, que Fredericks et al. (1987) desarrollaron un método de análisis rápido mediante el tratamiento de datos espectrales en la región IR con un programa de cómputo llamado CIRCOM (Caracterización de materiales por infrarrojo computarizado). Usando 67 muestras de carbón coque procedente de una siderúrgica, se diseñaron mezclas de calibración de dos, tres y cuatro componentes, cuya exactitud fue verificada mediante petrografía. Los espectros fueron obtenidos mediante un espectrómetro Nicolet 10-MXE FTIR equipado con un accesorio de reflectancia difusa Harrick DRA-3CM en el intervalo de número de onda de 2100-300 cm^{-1} . Este intervalo se usó porque contiene la mayor parte de las absorciones debidas a los materiales orgánicos y minerales presentes en el carbón. El programa CIRCOM procesó las señales espectrales y derivó las relaciones entre las señales espectrales y las proporciones de las mezclas, basado en el análisis de factores. Las ecuaciones encontradas fueron luego usadas para estimar las proporciones en 35 mezclas desconocidas y el promedio del cuadrado de las diferencias (1,78%) fue aceptable para este tipo de control. Una de las grandes ventajas de esta propuesta fue la rapidez del análisis y la simplicidad en la preparación de la muestra.

Posteriormente, el interés se direccionó hacia la estimación indirecta de propiedades comerciales del carbón como la materia volátil, el carbono fijo, la ceniza, el poder calorífico, el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, el azufre y la reflectancia de la vitrinita. Principalmente mediante métodos de la ASTM, Alciaturi et al. (1996) analizaron propiedades comerciales de 55 muestras de carbón bituminoso. Estos resultados fueron correlacionados mediante regresión lineal múltiple y componentes principales con la segunda derivada de los espectros DRIFTS. En este estudio se obtuvieron correlaciones mayores a 0,9 para la materia volátil, el carbono fijo, la ceniza, el carbono, hidrógeno y la reflectancia de la vitrinita.

En la misma dirección, Bona y Andrés (2007) usaron 142 muestras provenientes de diferentes minas y centrales eléctricas, y con un tamaño de partícula para quemadores de carbón, se establecieron correlaciones entre parámetros comerciales del carbón como la humedad, materia volátil, el carbono fijo, la ceniza, el poder calorífico, el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, con los correspondientes datos espectrales en la región NIR obtenidos con un espectrómetro ATI Mattson Infinity FTIR y celda de reflectancia difusa. El pretratamiento de estos espectros y las técnicas multivariadas como el PLS y análisis por componentes principales (PCA) fueron realizadas con el software Unscrambler v9.1 de CAMO, mientras que el análisis jerárquico con clusters (HCA) y el análisis discriminante lineal (LDA) fueron ejecutados con el software SPSS v12.0. Las predicciones obtenidas presentaron una exactitud y precisión con un nivel comparable a aquellas obtenidas con los analizadores en línea comerciales.

Los mismos parámetros anteriores fueron estimados por Bona y Andrés, (2008a) mediante métodos estandarizados de ISO y ASTM en 142 muestras de carbón de diferentes proveedores. Los espectros IR en la región media fueron tomados con un espectrómetro ATI Mattson Infinity FTIR mediante dos técnicas de adquisición: transmisión y reflectancia difusa. Con la primera, los espectros fueron obtenidos mediante pastilla de bromuro de potasio con 16 escaneos en el rango 400-4000 cm^{-1} , y por reflectancia difusa se usaron 128 escaneos en el rango 500-4000 cm^{-1} . Se estudió el uso de diferentes unidades y pretratamientos para reducir efectos extraños como diferentes grados de aspereza en las superficies, tamaño de partícula y diferentes pesos. Todas las señales espectrales fueron centradas antes de la corrección de la línea base, la normalización y la corrección de la dispersión multiplicativa. Las correlaciones entre la información espectral y los valores de las propiedades a predecir, fueron estudiadas a través de técnicas multivariadas con el software CAMO v9.1 de CAMO, mientras que los análisis HCA y LDA fueron implementados mediante el software SPSS v12.0. Con este trabajo se concluyó

que aquellos parámetros relacionados con la materia orgánica presentaron errores relativos de alrededor del 2% para algunos clusters, resultados comparables con los obtenidos con los analizadores en línea comerciales.

Siguiendo la línea de investigación anterior, Bona & Andrés (2008b) estudiaron la influencia de diferentes técnicas de adquisición de los espectros (transmisión, DRIFTS y Reflectancia Total Atenuada ATR) en la región MIR, para la predicción del análisis proximal, el poder calorífico y el análisis elemental usando las mismas 142 muestras del párrafo anterior desde lignitos hasta antracitas. Los espectros fueron obtenidos usando un espectrómetro ATI Mattson Infinity FTIR usando pastillas de bromuro de potasio (para transmisión) en el rango 400-4000 cm^{-1} con 16 escaneos y celdas de reflectancia difusa usando bromuro de potasio como blanco en el rango 500-4000 cm^{-1} con 128 escaneos. Todas las señales espectrales fueron centradas antes de la corrección de la línea base, la normalización y la corrección de la dispersión multiplicativa. Las correlaciones entre la información espectral y los valores de las propiedades a predecir, fueron estudiadas a través de técnicas multivariadas con el software CAMO v9.1 de CAMO, mientras que los análisis HCA y LDA fueron implementados mediante el software SPSS v12.0. La colinealidad evidenciada conllevó la aplicación de PLS mientras en forma simultánea se evaluaron también los efectos de varios pretratamientos espectrales. Por otro lado, el PCA reveló una relación entre los componentes principales y la composición del carbón tanto para las técnicas de transmisión como para las de reflexión. Aunque los mejores resultados predictivos se evidenciaron para aquellos parámetros relacionados con la materia orgánica, también fue posible caracterizar las muestras de carbón específicamente en cuanto a la presencia o ausencia del mineral caolinita.

En cuanto a los estudios realizados en Colombia respecto a predicciones de propiedades fisicoquímicas del carbón a partir de información espectral en la región del infrarrojo, usando cinco muestras provenientes de diferentes regiones, Orrego et al. (2010) tomaron espectros infrarrojos usando un espectrómetro Shimadzu IR-Prestige 21 con una celda de reflectancia total atenuada (ATR) con reflexión simple y ángulo incidente de 45°, 64 escaneos con una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo 650-4000 cm^{-1} . El resultado de este trabajo fue la determinación de algunos parámetros estructurales como la relación metileno/metilo (CH_2/CH_3), factor de aromaticidad, relación hidrógeno alifático/hidrógeno aromático a partir de los datos espectrales y el análisis elemental de los carbones estudiados. Adicionalmente se evidenciaron ventajas económicas y en oportunidad de la FTIR-ATR sobre la FTIR convencional. Este trabajo se centró en la región espectral del infrarrojo medio de 3000 a 2800 cm^{-1} y

de 912 a 670 cm^{-1} , pues allí se pueden apreciar características estructurales diferenciadoras entre carbones.

1. MARCO TEORICO

1.1. EL CARBON

1.1.1. Generalidades del carbón

El carbón es una roca sedimentaria combustible, compuesta en esencia de restos litificados de plantas. Estos restos de plantas fueron originalmente depositados en un ambiente pantanoso para formar el sedimento esponjoso y suave llamado turba, el cual posteriormente debido procesos químicos y físicos provocados por la compactación y las elevadas temperaturas, el enterramiento prolongado a profundidades de hasta varios kilómetros y por periodos de hasta varios millones de años, ha dejado de ser una turba para convertirse en carbón a través de un proceso denominado carbonización o avance de rango (Ward & Suárez-Ruiz, 2008) como se esquematiza en la figura 1. Durante esta carbonización se generan cambios en la estructura básica molecular, esencialmente la reducción del contenido de oxígeno e hidrógeno lo que conlleva a la aparición de los distintos tipos de carbón como la hulla, lignito, sub bituminoso, bituminoso, antracita y por último el grafito, donde se tiene solo el esqueleto de carbón sin la presencia de heteroátomos (Mazumder, 2012).

La gran complejidad que muestra el carbón se debe a la amplia variedad de factores que determinan su calidad, entre ellos se encuentran: las plantas, los restos de plantas y otros organismos como las bacterias que habitan en la turba, los procesos biológicos y químicos, el grado de preservación del material vegetal, la geometría y la localización de la turba, el material mineral acumulado en las plantas o introducido en alguna etapa tardía y la carbonización. El carbón está compuesto por una mezcla compleja de compuestos inorgánicos y orgánicos, estos últimos constituidos por elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cantidades en trazas de otros elementos. Estos compuestos orgánicos producen calor cuando el carbón es quemado, también pueden ser convertidos en combustibles sintéticos o pueden ser usados para producir sustancias químicas orgánicas (Schweinfurth, 2009).

1.1.2. Recursos y usos del carbón

El carbón es la segunda fuente de energía después del petróleo, en satisfacer las necesidades energéticas del planeta. Los estimados indican que un exceso de 5 billones de toneladas se requerirá en el año 2050 solo para generar electricidad (Speight, 2013). De acuerdo con los niveles actuales de consumo y producción, las reservas globales de carbón, las cuales son mayores que las de los restantes combustibles fósiles, serán suficientes para satisfacer la demanda mundial durante los siguientes 200 años.

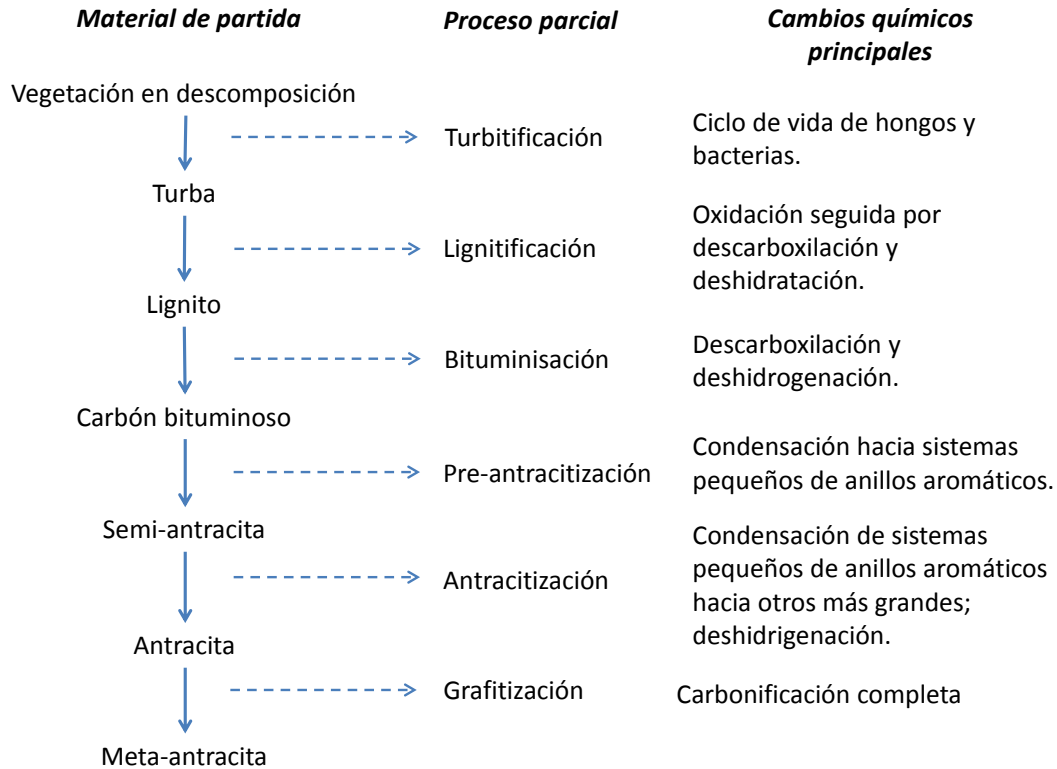


Figura 1. Proceso de carbonización o avance de rango del carbón (Van Krevelen, 1993).

En Colombia los reportes indican que se tienen reservas recuperables de 6.8 billones de toneladas métricas de carbón, de las cuales más de 94 % son antracita y carbón bituminoso, y alrededor del 92% de la producción nacional de carbón es exportada. El norte de Colombia posee la mayoría de reservas en los departamentos de la Guajira y Cesar (Tewalt, Finkelman, Torres & Simoni, 2006).

El carbón es incinerado para producir energía y es materia prima para obtener acero. También es fuente importante de sustancias químicas usadas para la producción de medicamentos, fertilizantes, pesticidas entre otros productos (Speight, 2013). Históricamente Colombia ha dependido de la energía hidroeléctrica, la cual en 2003 generó el 76.4% de la capacidad de generación instalada y que en tiempos recientes ha estado amenazada por racionamientos debido a fuertes sequías. Debido a esto, Colombia ha impulsado el desarrollo de una mayor capacidad de generación de energía no hidroeléctrica en base al carbón, gas y energía térmica (Tewalt, Finkelman, Torres, & Simoni, 2006).

1.1.3. Clasificación del carbón

Los cambios generados en el carbón durante su evolución térmica requieren que el carbón sea clasificado en una escala o “ranking”, con objeto de utilizar mejores procesos de conversión dependientes del uso industrial. Siguiendo la ruta de

evolución del carbón, las formas obtenidas por este material en las etapas de cambios metamórficos son clasificadas por Mazumder (2012) como se indica a continuación:

Carbón antracítico: Estos carbones son duros, tienen poca porosidad, reactividad y bajo contenido de materia volátil. El carbono fijo presente puede alcanzar valores de 92-98%, presenta un brillo semimetálico, enciende con dificultad y arde con llama corta y sin humo.

Carbón semibituminoso: Tiene alto porcentaje de materia volátil (mayor al 16%) y un carbono fijo de 89 a 91%, sus propiedades lo ubican entre un carbón antracítico y uno bituminoso.

Carbón bituminoso: Es una variedad de carbón negro oscuro relativamente suave que tiene un 15-20% de materia volátil y un 65-85% de carbono fijo. Debido a su alta volatilidad durante la quema, este presenta llamas largas, tiene alta reactividad y alto contenido de vitreno, presenta colores desde el café hasta el negro y se quema con una llama ahumada.

Lignito o carbón café: Este carbón es fácilmente desmenuzable y tiene una apariencia negra o café mate. Su contenido de volátiles se encuentra entre 35 y 40%, el carbono fijo en 47%, el contenido de hidrógeno es alto al igual que su reactividad.

Turba: Estos son los carbones del rango más bajo de la serie, en los que aún se preserva una similitud estructural con el material vegetal (lignina y celulosa), su humedad al igual que su contenido de oxígeno e hidrógeno son muy altos, pero el poder calorífico y el carbono fijo son mucho menores que en el carbón bituminoso.

Los sistemas de clasificación del carbón están basados en diferentes tipos de pruebas, principalmente el análisis próximo y último son las herramientas más usadas, pues proveen las cantidades relativas de humedad, materia volátil, ceniza, carbono fijo, y el porcentaje de los principales elementos químicos presentes en el carbón, que son parámetros cualificables y cuantificables en todas las especies de carbón (Melendez, 2001; Van Krevelen, 1993).

De los diferentes sistemas de clasificación usados hasta ahora, el propuesto en la tabla 1 por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales en la norma ASTM D 388-98a (ASTM- American Society for Testing and Materials, 1998) es el más usado. Este sistema realiza la clasificación de acuerdo con el rango de los carbones y con base en el análisis próximo, el poder calorífico y la tendencia de aglomeración. Los carbones que muestran un contenido de carbono fijo mayor a 69% son clasificados por sus valores de materia volátil y carbono fijo, los carbones de menor rango son diferenciados de acuerdo con su poder calorífico y las características de aglomeración se usan para diferenciar carbones que tengan un rango similar (Melendez, 2001).

Tabla 1. Clasificación de carbones por rango

CLASE	Límites de Carbono Fijo (%m ¹) bslmm	Límites de Materia Volátil (%m) bslmm ²	Límites de Poder Calorífico (Btu/lb) bhlmm ³	Carácter Aglomerante
Antracíticos				
Meta antracita	≥ 98	≤ 2	...	No Aglomerante
Antracita	92-98	2-8	...	
Semiantracita	86-92	8-14	...	
Bituminoso				
Bituminoso Bajo volátil	78-86	14-22	...	Comúnmente Aglomerante
Bituminoso Medio volátil	69-78	22-31	...	
Bituminoso Alto volátil A	< 69	> 31	≥ 14000	
Bituminoso Alto volátil B	13000-14000	
Bituminoso Alto volátil C	11500-13000	
			10500-11500	Aglomerante
Subbituminoso				
Subbituminoso A	10500-11500	No Aglomerante
Subbituminoso B	9500-10500	
Subbituminoso C	8300-9500	
Lignítico				
Lignito A	6300-8300	No Aglomerante
Lignito B	< 6300	

1. %m: porcentaje en masa

2. bslmm: Base seca libre de material mineral

3. bhlmm: Base húmeda libre de material mineral

Fuente: ASTM- American Society for Testing Materials (1998)

1.1.4. Estructura Molecular del Carbón

El carbón en su estructura molecular se representa como una red macromolecular con estructuras aromáticas e hidroaromáticas de diferentes dimensiones, que se enlazan de forma covalente (puentes éter, metileno, etileno, etc.) y no covalente (puentes de hidrógeno) (Larsen, Green, & Kovac, 1985; Derbyshire, 1991), que se incrementa progresivamente con el aumento del rango del carbón, concediendo de este modo, una estabilidad térmica progresiva. En las últimas décadas se ha tratado de encontrar una correlación entre el carbono, el oxígeno y el nitrógeno (los constituyentes mayoritarios del carbón) con objeto de establecer la estructura

del carbón. El objetivo de estas correlaciones era básicamente encontrar una conexión entre los diferentes rangos del carbón y su contenido de carbono (Mazumder, 2012).

La estructura molecular propuesta por Solomon P. R. (1981) para un carbón bituminoso (Figura 2) comprende unidades aromáticas e hidroaromáticas con un tamaño de tres a cinco anillos que se unen por entrecruzamientos covalentes y no covalentes. Esta propuesta tiene en cuenta la presencia de entrecruzamientos poco estables cuyo rompimiento durante el proceso de pirolisis genera gases y alquitranes.

Spiro & Kosky (1982) establecen modelos tridimensionales para carbones de todos los rangos como se muestra en la figura 3. Las unidades aromáticas e hidroaromáticas de los carbones de bajo rango (figuras 3a y 3b) aparecen al azar debido a la gran cantidad de entrecruzamientos, lo que a su vez genera una estructura porosa con la gran mayoría de átomos internos expuestos como superficie. Los carbones de rango intermedio (figuras 3c y 3d) presentan menor porosidad y mayor ordenamiento de las unidades aromáticas e hidroaromáticas, debido a un menor número de entrecruzamientos. Por otro lado, los carbones de rango alto (figuras 3e y 3f) presentan un mejor ordenamiento gracias a la presencia dominante de estructuras gráficas.

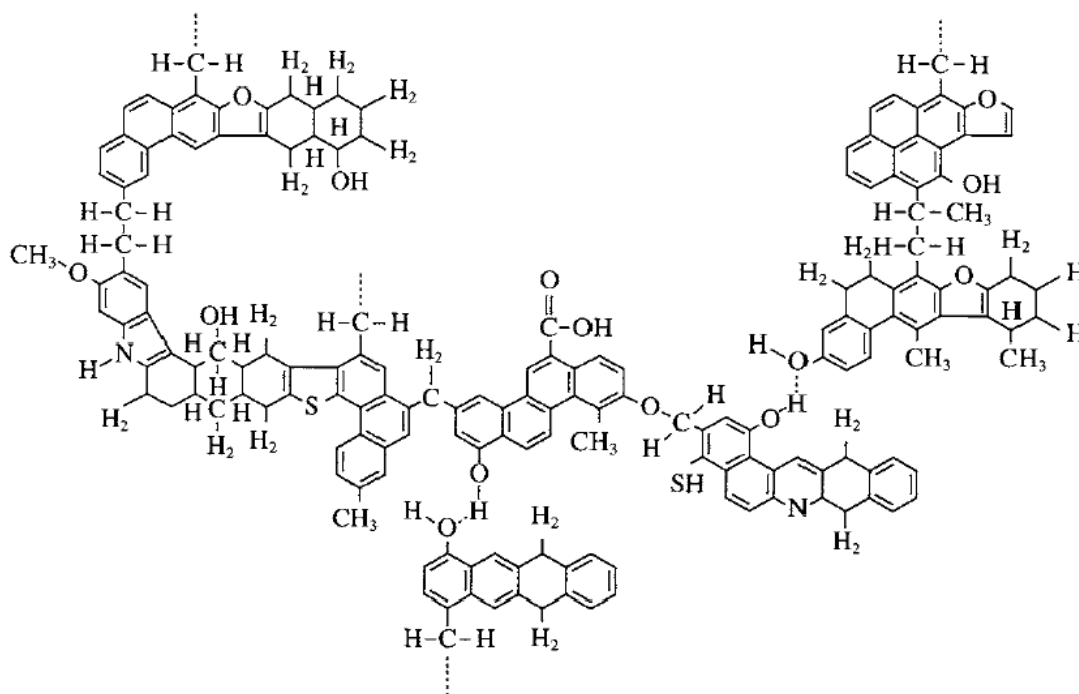


Figura 2. Modelo estructural propuesto para un carbón bituminoso (Solomon P. R., 1981)

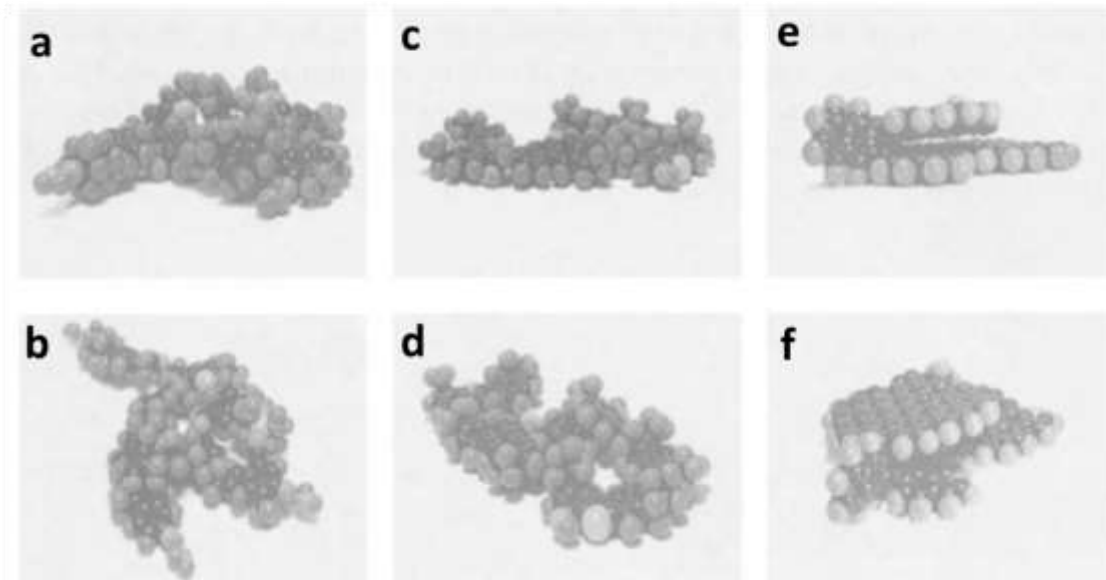


Figura 3. Modelo estructural para carbones de bajo rango (a: vista aérea. b: vista lateral) medio rango (c: vista aérea. d: vista lateral) y alto rango (e: vista aérea. f: vista lateral) (Spiro & Kosky, 1982).

1.1.5. Análisis próximos del carbón

Los parámetros químicos básicos del carbón, están determinados por el análisis próximo y por el análisis último. Adicionalmente a las propiedades químicas, el uso efectivo del carbón requiere el conocimiento de algunas propiedades físicas como: densidad, dureza, resistencia a la pulverización, índice de abrasión y distribución de tamaño de partícula (Ward & Suárez-Ruiz, 2008). Por su parte, Gupta (2007), establece en la tabla 2 un compendio de propiedades del carbón y sus respectivos análisis.

El análisis próximo del carbón entrega información en relación a características globales del carbón mediante la estimación del contenido de humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo, a partir de métodos estandarizados. Se debe tener en cuenta que el carbón no presenta ceniza, sin embargo, la materia inorgánica en el carbón se expresa en forma de ceniza. Esto permite realizar una predicción aproximada del comportamiento del carbón durante su preparación y conversión (Gupta, 2007). Este análisis se encuentra entre los primeros parámetros usados para evaluar la calidad del carbón, de hecho, el resultado de la humedad es usado para calcular los resultados en base seca de los restantes parámetros analíticos, el contenido de ceniza es de utilidad para el cálculo por diferencia, de la cantidad de oxígeno en el análisis último, el balance de materia y el destino de las cargas de ceniza en sistemas de calderas industriales. El valor de la materia volátil es un indicador de la producción de coque en el proceso de carbonización, entregando información adicional sobre las características de combustión del material, estableciendo una base para la compra y venta del carbón.

Tabla 2. *Propiedades del carbón y sus respectivos análisis*

PROPIEDADES	ANALISIS RESPECTIVO
Químicas	Análisis Próximo, análisis último y análisis de ceniza.
Físicas	Densidad, gravedad específica, estructura de poro, área superficial, reflectividad
Mecánicas	Friabilidad de dureza/abrasividad, resistencia a la pulverización, índice de pulverización
Térmicas	Poder calorífico, valor calorífico, conductividad térmica, plástico, índice de aglomeración, índice de inflamación libre
Eléctricas	Resistividad eléctrica, constante dieléctrica, susceptibilidad magnética

Fuente: Gupta (2007)

La materia mineral no es medida directamente, pero puede ser obtenida por fórmulas empíricas, ya sea a partir del rendimiento de la ceniza mineral o de información derivada del análisis último. Las variables en el análisis próximo son medidas en porcentaje en peso y según Speight (2013) son calculadas en bases diferentes. A continuación, se explicarán los análisis próximos con mayor detalle.

1.1.5.1. Humedad

El contenido de humedad es uno de los resultados más importantes del análisis próximo del carbón debido a que este siempre se extrae húmedo, la humedad contenida en el interior del carbón se conoce como humedad inherente y es objeto de análisis. No obstante, la humedad en el carbón puede presentarse en cuatro maneras diferentes:

- Humedad superficial: agua contenida en la superficie del carbón
- Humedad higroscópica: agua contenida por acción capilar dentro de las microfracturas del carbón.
- Humedad de descomposición: agua contenida dentro de sustancias orgánicas descompuestas.
- Humedad mineral: Es el agua que hace parte de la estructura de los cristales de silicato hidratados como por ejemplo la arcilla.

Como resultado de estas formas, la medida cuantitativa del agua es un tanto compleja debido a la presencia del agua en más de una forma dentro de la matriz del carbón (Allardice & Evans, 1978). En Termogravimetría, la humedad puede ser determinada como la pérdida de peso cuando el carbón es calentado a varias temperaturas con atmósfera y presión variable (Speight, 2013).

1.1.5.2. Materia volátil

La materia volátil en el carbón hace referencia a los componentes del carbón (exceptuando la humedad), que son liberados a altas temperaturas en ausencia de aire. La materia volátil obtenida durante la pirolisis del carbón consiste principalmente de gases combustibles como hidrogeno, monóxido de carbono, metano entre otros hidrocarburos, alquitrán y gases no combustibles como dióxido de carbono. Por su parte, el agua que pueda evaporarse por calentamiento ligeramente por encima de la temperatura de ebullición del agua no se tiene en cuenta como materia volátil, mientras que el agua formada como parte del proceso de descomposición térmica, si es incluido.

La determinación del contenido de materia volátil en el carbón es importante porque esta hace parte integral de los sistemas de clasificación del carbón y forma la base para evaluar la idoneidad del carbón en quema y carbonización. Los métodos para la determinación de la materia volátil consisten en el calentamiento a una temperatura predeterminada en un crisol tapado de una muestra de carbón previamente pesada. La pérdida de peso (excluyendo la perdida debida al agua) es el contenido de materia volátil y se expresa como porcentaje en peso (Given & Yarzab, 1978).

1.1.5.3. Ceniza

El contenido de ceniza (más correctamente, la ceniza producida) en el carbón es el residuo no combustible, usualmente óxidos de metal, que permanece después de la quema del carbón y representa la masa de materia mineral después de la eliminación del carbono, oxígeno, azufre y agua durante la combustión (Allardice & Evans, 1978).

La ceniza es cuantitativa y cualitativamente diferente de la materia mineral originalmente presente en el carbón debido a varios cambios que ocurren, entre ellos, deshidratación de los silicatos, la pérdida de dióxido de carbono de los carbonatos, la oxidación de la pirita de hierro a óxido de hierro, y el anclaje de óxidos de azufre por medio de bases como calcio o magnesio. De hecho, las condiciones de incineración determinan la magnitud de los cambios en el peso y por tanto es esencial que los procedimientos estandarizados sean rigurosamente seguidos para asegurar la reproducibilidad (Speight, 2013).

1.1.5.4. Carbono fijo

Es el carbono encontrado en el material remanente después de que la materia volátil es expulsada. Esto es diferente del contenido de carbono en el análisis último, porque una proporción de carbono se pierde como hidrocarburos con la materia volátil. El valor del carbono fijo es obtenido al restar de 100 los porcentajes del contenido de humedad, materia volátil y ceniza. En caso de que el residuo de la quema del carbón tuviera ceniza mineral, la producción de carbono fijo

representaría la producción aproximada de coque del carbón bajo las condiciones estándares del ensayo analítico (Zimmerman, 1979).

Al ser la espectroscopía infrarroja parte de la metodología propuesta en este trabajo, a continuación se expondrán algunos aspectos importantes de esta técnica analítica.

1.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

1.2.1. Fundamentos

La absorción de radiación infrarroja (IR) por parte de una molécula se presenta cuando la frecuencia de la energía absorbida coincide con la frecuencia de vibración molecular. Debido a que la radiación infrarroja no es muy energética, la radiación IR se presenta principalmente en especies moleculares que exhiben pequeñas diferencias de energía entre los diferentes estados vibracionales y rotacionales (Skoog, Holler, & Nieman, 2001). En la tabla 3 se muestran los intervalos espectrales pertenecientes a las tres regiones en las que se divide la radiación infrarroja (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

Tabla 3. *Regiones del espectro infrarrojo*

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Fuente: Skoog, Holler, & Nieman (2001)

Cada una de tres regiones del espectro infrarrojo (IR) tiene diferentes aplicaciones, pero adicionalmente, en la región media las bandas de absorción han sido atribuidas a grupos químicos particulares, generando así información específica usada para análisis cualitativos y cuantitativos. Inicialmente los espectrómetros del IR medio aún eran de tipo dispersivo e incluían redes de difracción, pero posteriormente entraron en escena los instrumentos del tipo de transformada de Fourier que hicieron del IR medio una región muy útil en el estudio microscópico de superficies y análisis de sólidos, además del análisis orgánico cualitativo y estructural, considerados como tradicionales.

1.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

El principio de funcionamiento de un instrumento FTIR es como se observa en la figura 4, donde la radiación IR proveniente de la fuente, colisiona con el divisor de haz y es parcialmente dirigido hacia dos espejos. Uno de los espejos es fijo

mientras que el otro se mueve a una velocidad constante durante la adquisición de los datos, los rayos IR son reflejados por los espejos, luego se recombinan en el divisor de haz para atravesar la celda que contiene la muestra y llegar al detector. Después de que los dos rayos reflejados son recombinados, estos viajan diferentes longitudes y su recombinación genera interferencias constructivas y destructivas generándose de esta manera un interferograma. Después que los rayos recombinados han pasado a través de la muestra, el detector graba la transformada de Fourier de la muestra.

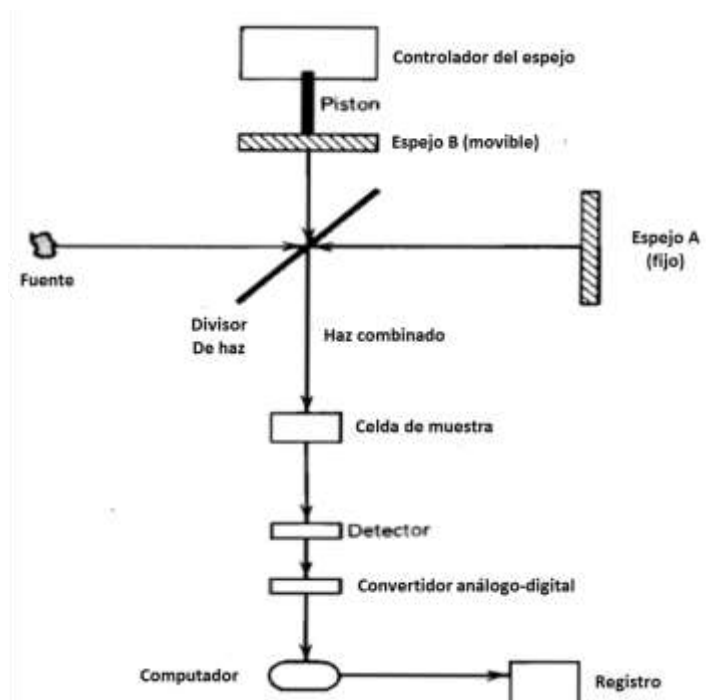


Figura 4. Representación esquemática de un espectrómetro FTIR y de su interferómetro. Silverstein, Webster, & Kiemle (2005).

La información obtenida es entonces procesada por un ordenador que realiza una transformada de Fourier adicional para convertir de nuevo el interferograma del dominio del tiempo en una forma más familiar, la del dominio de la frecuencia, para finalmente generar un espectro IR completo (Simonescu, 2012; Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Existen numerosas ventajas al trabajar con espectrometros FTIR, algunas de ellas son: evitar el uso de monocromador, paso del rango completo de radiación a través de la muestra simultáneamente, alta resolución ($\leq 0.001 \text{ cm}^{-1}$), resultados fácilmente manipulables por la transformación análogo a digital y la posibilidad de combinar los diferentes escaneos para la obtención de promedios aleatorios de las absorciones que generen espectros de mejor calidad. Por tanto, estos instrumentos pueden unirse con cromatografos y ordenadores que puedan contener información espectral de muestras o solventes puros, para que estas señales puedan ser luego restadas de los espectros IR, por ejemplo mezclas

problema (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Aparte de la espectroscopia IR convencional donde se mide la luz transmitida de la muestra, la espectroscopia IR por reflexión fue desarrollada usando las teorías de la reflexión de la luz con objeto de facilitar la toma de espectros en muestras que con los métodos de transmisión se hacían complejas.

1.2.3. Métodos FTIR por reflexión

En las técnicas de la espectroscopia de reflexión, las propiedades de absorción de una muestra pueden ser extraídas a partir de la luz reflejada. Las técnicas de reflectancia pueden ser usadas para muestras que son difíciles de analizar por los métodos convencionales de transmisión. Las técnicas de reflectancia pueden ser divididas en dos categorías: reflexión interna y reflexión externa. En el método de reflexión interna, se estudia la interacción de la radiación electromagnética sobre la interface entre la muestra y un medio con alto índice de refracción. Por otro lado, las técnicas de reflexión externa se originan por la radiación reflejada desde la superficie de la muestra. Esta última enmarca dos tipos diferentes de reflexión: especular y difusa. La primera es asociada con la reflexión en superficies lisas y la segunda se relaciona con la reflexión en superficies rugosas (Khoshhesab, 2012). Estos tipos de reflexión representan en la figura 5.

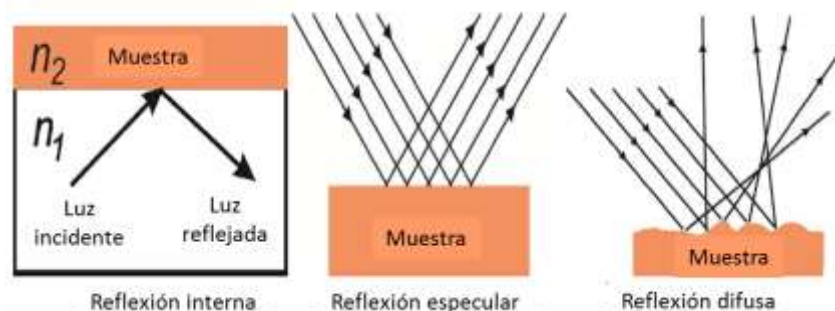


Figura 5. Diferentes fenómenos de reflexión (Khoshhesab, 2012)

En adición a los métodos tradicionales FTIR por transmisión, las técnicas modernas de reflectancia son ampliamente usadas hoy en varios campos, entre las técnicas modernas se encuentran la Reflexión Total Atenuada FTIR (ATR-FTIR) y la Reflectancia Difusa FTIR (DRIFTS). La elección del método depende de algunos factores como: la información buscada, tipo de muestra y tiempo requerido para la preparación de la muestra (Simonescu, 2012). En este trabajo se usó la técnica DRIFTS porque es una técnica óptima para la adquisición de espectros IR directamente sobre muestras pulverizadas y altamente reflectivas como los carbones y al menor tiempo de análisis debido a la poca preparación requerida.

1.2.3.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Difusa y Transformada de Fourier (DRIFTS).

La reflexión difusa se presenta cuando la radiación IR interacciona con la superficie de un polvo muy fino. En estas muestras se establece una reflexión especular en cada superficie plana, sin embargo, al tener muchas de estas superficies aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones.

Los instrumentos FTIR disponen de celdas que se colocan en los compartimentos de las cubetas para realizar las medidas de reflectancia difusa. En la figura 6 se muestra el esquema de una celda de reflectancia difusa. El haz colimado que procede del interferómetro se refleja mediante dos espejos planos sobre un paraboloide P_1 fuera del eje, que enfoca la radiación sobre un pequeño recipiente "S" con la muestra. La radiación reflejada por la muestra en todas las direcciones, se reúne con un espejo elipsoidal E y se dirige, mediante un segundo paraboloide P_2 , sobre el detector D (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

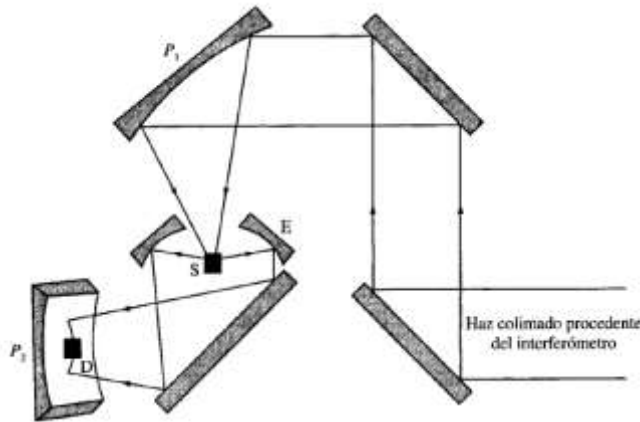


Figura 6. Celda de reflectancia difusa para un espectrómetro FTIR (Skoog, Holler, & Nieman, 2001)

Algunos de los factores que influyen la calidad espectral en la reflectancia difusa son los siguientes (Pike Technologies, 2017):

Tamaño de partícula: La reducción del tamaño de partícula de la muestra reduce la contribución de la reflexión de la superficie. Las partículas pequeñas mejoran la calidad del espectro exhibiendo anchos de banda angostos y una mejor intensidad relativa.

Índice de refracción: Sus efectos se evidencian en contribución a la reflexión especular. Este efecto puede ser reducido significativamente mediante la dilución de la muestra.

Homogeneidad: Las muestras deben ser uniformemente mezcladas, si estas muestras no se encuentran bien mezcladas, se puede perder reproducibilidad y se dificulta la cuantificación.

Empaquetado: La profundidad requerida en la muestra depende de la cantidad de dispersión de la muestra. La profundidad mínima requerida es de alrededor de 1.5 mm. La muestra no debe compactarse pero si empacarse uniformemente para maximizar la penetración del rayo infrarrojo y minimizar las distorsiones espectrales.

1.2.4. Aplicación de la Espectroscopia Infrarroja en el estudio del carbón

El método por espectroscopia IR con reflectancia difusa ha sido usado y ha mostrado muchas ventajas en comparación con las limitantes de la técnica de absorción por transmisión. La espectroscopia IR en general y en particular la reflectancia difusa se ha convertido en una herramienta de análisis investigativo que entrega información química y estructural de los carbones y otros materiales relacionados (Fuller & Smyrl, 1985; Painter & Snyder, 1980).

Gracias a las ventajas que ofrece la FTIR sobre los instrumentos dispersivos, se hizo posible la caracterización de carbones, esencialmente porque ahora los detectores pueden recibir una mayor energía, lo que antes era una gran limitante en estudios de carbón. Esto acoplado con un sistema computarizado interno y calibrado, generó un mejor espectro, que puede ser manipulable de muchas maneras para ser analizado. Sin embargo, los resultados más significativos se obtienen cuando se aplican rutinas como la sustracción espectral y el ajuste de curvas por mínimos cuadrados (Painter & Snyder, 1980). Debido a estas y otras ventajas, se incrementó el uso de la FTIR en la investigación en el campo de los carbones.

1.3. QUIMIOMETRIA

El mundo que nos rodea es inherentemente multivariado y en este contexto cobra importancia la quimiometría al tratar con múltiples mediciones en simultánea (Gemperline P. J., 2006). La quimiometría hace referencia a la aplicación de la estadística multivariada, el modelamiento matemático y la computación en la Química, especialmente en la Química Analítica. Debido a la complejidad de las señales espectrales de la región infrarrojo, es imprescindible el uso de técnicas quimiométricas que permitan interpretar, entender y modelar grandes conjuntos de datos. Los mayores aportes de la quimiometría se han dado en: validación, pruebas de significancia, optimización de medidas químicas y procedimientos experimentales, extracción de información química a partir de datos analíticos y calibración. Este último aspecto fue el abordado en este trabajo y por ende a continuación se tratarán aspectos importantes de las calibraciones.

1.3.1. Métodos de Calibración

Calibración es la medición de la respuesta instrumental de un método analítico para concentraciones conocidas de un analito, usando procedimientos de validación y construcción de modelos. Estas medidas junto con los niveles predeterminados de analito, son lo que comprende una calibración. Esta calibración es entonces usada para desarrollar un modelo matemático que relacione la cantidad de muestra con las cantidades medidas por el instrumento (Hanrahan, Udeh, & Patil, 2005).

De acuerdo con Naes, Isaksson, Fearm, & Davies (2002), los problemas más importantes originados en un proceso de calibración son: 1) La falta de selectividad, 2) la colinealidad, 3) la falta de linealidad, 4) la selección de los datos para la calibración y 5) los valores atípicos.

El primer problema es el más básico. En la espectroscopía por ejemplo, es difícil encontrar longitudes de onda selectivas para las moléculas constitutivas de la muestra. Este problema de la selectividad, podría resolverse usando varias longitudes de onda en la ecuación de la calibración.

En cuanto a la colinealidad (problema 2), esta se presenta si entre las variables se encuentra una alta correlación, sea lineal o de otro tipo. Las técnicas estándar de regresión basadas en la estimación por mínimos cuadrados, entregan coeficientes de regresión y predicciones que no son estables, ni confiables cuando son usadas con variables colineales, y por tanto se deben usar otros métodos. Para solucionar este problema entre variables, existen varias técnicas de calibración como la regresión por componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

El tercer problema (falta de linealidad), tiene relación con la búsqueda de un modelo óptimo para relacionar los datos espectrales u otra medida instrumental no costosa, con los datos de referencia. Usualmente un modelo lineal es suficiente, pero en algunos casos las alternativas no lineales pueden otorgar mejores resultados.

En cuanto a la selección de los datos para la calibración (cuarto problema), el modelo matemático contiene constantes desconocidas y parámetros que necesitan estimarse usando la información del conjunto de muestras de calibración. La calidad de la calibración que se construya depende del número de muestras que se usen en la calibración y la forma de selección. Estas muestras deben abarcar el rango de variabilidad deseado tanto como sea posible, con el ánimo de obtener un predictor que sea usado con confianza para las muestras desconocidas.

El último problema enmarca los errores o variabilidad inesperada sobre algunos datos en particular, denominados, muestras discrepantes o valores atípicos. Estos valores son observaciones o variables que de alguna manera son diferentes del

resto de datos, tal vez debido a errores instrumentales o porque las muestras son de una población diferente a la esperada, los valores atípicos pueden derivar en datos erróneos si no se utilizan métodos adecuados para detectarlos.

La calibración univariable aún es la más tradicional y en ella se usa una medida instrumental simple para determinar un solo analito. Sin embargo, las técnicas univariadas son muy sensibles a la presencia de valores atípicos dentro de los datos usados en el ajuste de un modelo en particular bajo condiciones experimentales normales. Los problemas de selectividad e interferencias también limitan la efectividad de los métodos de calibración univariable causando algún grado de no linealidad. Además estas técnicas univariadas no son adecuadas en un alto grado para los múltiples datos recogidos por la instrumentación de alto rendimiento y sensibilidad que actualmente se usa en las ciencias analíticas. Estos grandes conjuntos de datos a menudo contienen grandes cantidades de información, pero con objeto de extraer e interpretar correctamente esta información, se hacen necesarios métodos analíticos que incorporen una aproximación multivariada (Hanrahan, Udeh, & Patil, 2005).

1.3.2. Calibración multivariable

La calibración multivariable ha sido históricamente la piedra angular de la qimiometría aplicada a la Química Analítica (Brereton, 2000). El fin de la calibración multivariable es relacionar dos tipos de medidas sobre una muestra: una fácil, rápida y/o de menor costo con otra complicada de obtener, cara o que requiere mucho tiempo. Partiendo de lo anterior, se espera predecir la medida compleja a partir de la medida sencilla. Uno de los beneficios de la calibración multivariable es que la manipulación de muchas señales al mismo tiempo permite detectar muestras discrepantes o con valores atípicos durante la construcción del modelo de predicción, lo cual no es posible realizarlo en la calibración univariable, pero la principal ventaja es que no requiere medidas selectivas y por tanto, la muestra bajo estudio puede contener además del analito, otros componentes que contribuyan con las señales instrumentales o en este caso con los picos de los espectros (Ferré, 2006; Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

Cuando los picos de un espectro se superponen debido a diferentes absorbentes, no es posible usar la absorción a una sola de estas longitudes de onda para predecir la concentración de uno de los compuestos absorbentes. Este problema es a menudo denominado "selectividad". Para afrontar esta dificultad, a menudo es beneficioso combinar información de varias o todas las variables espectrales (Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

Una calibración puede tener dos enfoques, uno clásico o directo y uno inverso como lo muestran los modelos univariados directo (ecuación 1) e inverso (ecuación 2). En calibración multivariable se prefiere usar el modelo inverso por los motivos que se exponen a continuación.

$$x = b_0 + b_1 c \quad \text{Ecuación 1}$$

$$c = a_0 + a_1 x \quad \text{Ecuación 2}$$

El método clásico presenta algunas dificultades: la primera es que el objetivo de una calibración es predecir “c” a partir de “x” y no al revés como lo plantea este método. La segunda, más obvia y sería dificultad, es que la fuente de error más grande, es a menudo la preparación de la muestra más que la reproducibilidad instrumental, por tanto la medición de la concentración es probablemente menos certera que la señal de un instrumento de alto rendimiento y este método asume que todo el error se encuentra en la respuesta instrumental. Por otro lado, el enfoque inverso asume que los errores son originados en la preparación de las muestras, lo cual es un método es más racional (Brereton, 2007).

Desde el enfoque multivariable, en las ecuaciones 1 y 2 podrían participar todas las longitudes de onda w_1, w_2, \dots, w_j de un espectro, de manera que la ecuación 1 daría lugar al modelo multivariable clásico mientras que la ecuación 2 generaría el modelo multivariable inverso que se muestra en la ecuación 3.

$$c = a_0 + a_1 w_1 + a_2 w_2 + \dots + a_j w_j \quad \text{Ecuación 3}$$

El modelo multivariable más común es el lineal, donde la concentración “c” se predice multiplicando cada absorbancia “w” del espectro por un coeficiente “a” en forma aditiva. Ambos modelos, el clásico y el inverso pueden predecir la concentración de un analito a partir del espectro de la muestra, la diferencia radica en los datos requeridos para construir el modelo; mientras para el modelo clásico se debe conocer la concentración de todos los componentes que absorben en las muestras, para el modelo inverso es suficiente con la concentración del analito de interés.

Para el cálculo de los coeficientes (a_0, a_1, \dots, a_j) de la ecuación 3, se cuenta con varias técnicas, las más utilizadas son la regresión sobre componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) (Ferré, 2006).

1.3.2.1. Reducción de variables

La Quimiometría tiene dos aproximaciones muy populares para resolver el problema de la colinealidad, las que usan la regresión lineal múltiple (MLR) para algunas variables seleccionadas cuidadosamente, y los métodos que hacen una regresión de “c” sobre unas pocas combinaciones lineales (componentes o factores) de las variables “w” iniciales, como se aprecia en la figura 7. En la primera aproximación (figura 7a), algunas de las variables (w_1 y w_3) son eliminadas antes de la regresión, lo que usualmente resulta en una ecuación de calibración más estable y confiable, basada en las variables remanentes que ahora presentan una menor colinealidad. En la segunda aproximación (figura 7b),

todas las variables son usadas en la regresión, pero las flechas indican que las variables que explican mejor la relación buscada son comprimidas en unas pocas combinaciones lineales (t) de las variables iniciales antes de realizar la regresión. Lo anterior corresponde al principio de los métodos PCR y PLS, los cuales aprovechan la correlación elevada que existe entre las variables espectrales y las sustituyen por un menor número de nuevas variables no correlacionadas entre sí. Esta reducción de variables es indispensable para una mejor interpretación de los datos (Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

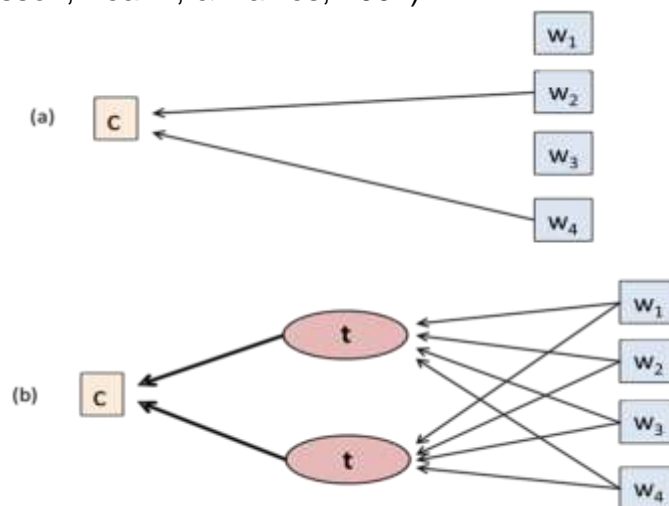


Figura 7. Diferencia entre los métodos para solucionar el problema de la colinealidad. a) Eliminación de algunas variables por simple selección y b) reducción de variables por combinaciones lineales t1 y t2 (Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

1.3.2.2. Regresión sobre componentes principales (PCR)

A causa de la gran cantidad de información que puede obtenerse por medio de las actuales técnicas de análisis químico, se han construido métodos matemáticos para reducir grandes volúmenes de datos en un número pequeño de variables, con objeto de mejorar la interpretación sin pérdidas importantes de información. El método PCR está basado sobre el concepto básico del análisis de componentes principales (PCA). Este último es un método de calibración multivariada que se desarrolla en dos etapas que son, la compresión de la matriz de datos “X” en variables latentes o componentes principales por un PCA y la regresión de los nuevos datos por MLR. El PCA transforma matemáticamente las variables con posible correlación en un número pequeño de variables no correlacionadas llamadas “Componentes Principales” (Hanrahan, Udeh, & Patil, 2005).

La creación de métodos de calibración multivariable para ser aplicados a técnicas espectroscópicas de análisis instrumental tiene su origen en el álgebra matricial. Si “S” espectros de calibración son medidos a “W” discretas longitudes de onda, es factible elaborar una matriz de datos espectrales “X” de dimensiones SxW que represente un espectro por fila, tal como se muestra en la figura 8. Lo anterior

originales, no presentan correlación entre ellas (ausencia de colinealidad). Los componentes principales son seleccionados de modo que T_1 , condense la mayor parte de la variabilidad existente en el conjunto de datos, el segundo componente T_2 se elige de manera que sea ortogonal al primero y que recoja la máxima variabilidad una vez restada la del primer componente T_1 , y así sucesivamente. Por tanto, cuando se establece una correlación significativa, el número de componentes a usar será mucho menor que el número de variables iniciales (Miller & Miller, 2002).

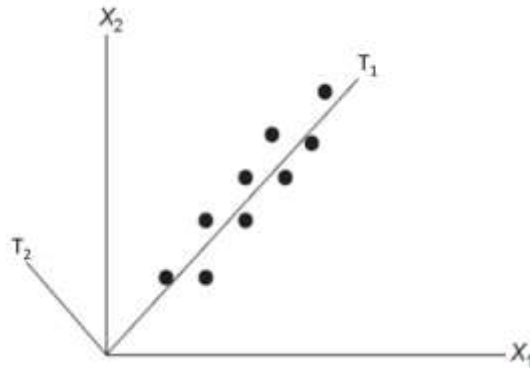


Figura 9. PCA con dos variables x_1 y x_2 donde la componente principal 1 (T_1) es el nuevo eje que representa la dirección de máxima variabilidad (Hanrahan, Udeh, & Patil, 2005).

Puesto que los puntajes tienen correspondencia con los espectros originales, se puede calcular un modelo como el de la ecuación 3, pero con puntajes en lugar de señales espectrales como se muestra en la ecuación 5, donde los coeficientes “P” son denominados “cargas” o loadings.

$$c = P_0 + P_1T_1 + P_2T_2 + \dots + P_nT_m \quad \text{ecuación 5}$$

Al ser menor el número de puntajes respecto de las señales espectrales ($m < n$), se genera la reducción de datos traducida en el cálculo de un menor número de coeficientes. Para establecer desde el punto de vista matemático este cambio de base, se definen las cargas P y los puntajes T . Las cargas son los cosenos de los ángulos que forman los componentes principales (nuevos ejes) con los originales (ver figura 10A) y los puntajes son las coordenadas de las muestras en los nuevos ejes (ver figura 10B).

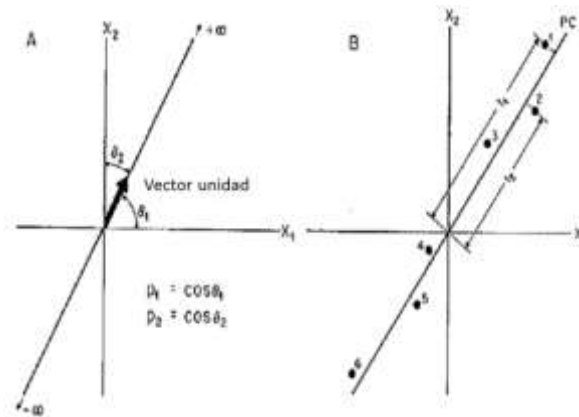


Figura 10. Un componente principal teniendo dos variables: A) Las cargas (p_1 y p_2) son los cosenos de los ángulos del vector dirección. B) Los puntajes (t_1 y t_2) son las proyecciones de los puntos de las muestras (puntos 1-6) sobre la dirección del componente principal (Geladi & Kowalski, 1986).

Matemáticamente, la matriz de datos espectrales “X” se descompone en el producto de la matriz de puntajes T por la matriz de cargas P, más una matriz “E” de residuos de dimensión $S \times W$, de acuerdo con la ecuación matricial 6 y su representación gráfica en el esquema de la figura 11.

$$X = TP^t + E \quad \text{Ecuación 6}$$

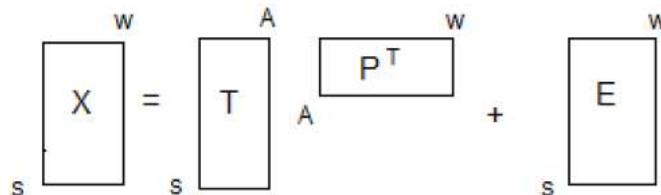


Figura 11. Representación gráfica de las operaciones matriciales para la descomposición por componentes principales (Geladi & Kowalski, 1986).

La matriz T tiene información correspondiente a las relaciones entre muestras y se encuentra formada por S filas que representan el número de muestras, y A columnas, que corresponden al número de componentes principales. La matriz P revela la relación existente entre variables originales y está construida con A filas y W columnas. El conjunto de componentes principales se puede observar más claramente si se representa el producto TP^t como la suma de A términos de la forma $T_a P_a^t$, que corresponde a cada una de las A columnas de las matrices T y P como se muestra en la ecuación 7. La representación extendida de esta descomposición por componentes principales se muestra en la figura 12.

$$X = T_1 P_1^t + T_2 P_2^t + \dots + T_A P_A^t + E \quad \text{Ecuación 7}$$

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

Figura 12. Notación matricial extendida para la descomposición por componentes principales (Geladi & Kowalski, 1986).

Debido a la ortogonalidad, los A componentes principales representan información diferente. Los primeros representan las fuentes de variabilidad más importantes, mientras que los últimos refieren variaciones causadas por el ruido, por tanto, esto hace probable representar la matriz de datos originales con un número pequeño de componentes principales A, menor que el número de variables originales W. La matriz E posee la información que no fue recogida por los A componentes principales (Wold H. , 1966).

Un punto crítico del PCA es la elección del número de componentes que contienen la información útil de la matriz de datos. El modo más común de elegirlos es mediante un gráfico de la varianza explicada en función del número de componentes, donde se elige el menor número de componentes a partir del cual no se observe un incremento notable en la variabilidad acumulada. Una vez establecido el número de componentes, el análisis de los gráficos de puntuaciones y cargas aporta información sobre el sistema. Las puntuaciones sirven para ver variaciones en los datos sobre un menor número de dimensiones. El gráfico de dispersión de componentes (generalmente componente 1 vs. Componente 2) muestra la relación que existe entre las muestras, mostrando la presencia de clústers, outliers, etc. Las cargas son útiles para establecer las variables originales más importantes, y cuando su valor es cercano a 1, indica que esa variable contribuye notablemente a la variabilidad explicada por ese componente, mientras que de forma contraria, cuando el valor es próximo a 0, el componente y la variable serán ortogonales, mostrando que la variable suma muy poco a la varianza explicada por ese componente. El análisis visual de las cargas es usado para identificar los intervalos espectrales, y por consiguiente los compuestos químicos más relevantes en el conjunto de datos (Castillo, 2007).

1.3.2.3. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

A diferencia de la MLR, la PLS no requiere de un modelo exacto de todos los componentes en los datos. Los modelos por PLS pueden ser muy robustos siempre y cuando las futuras muestras contengan las mismas características que los datos originales, pero las predicciones son esencialmente estadísticas.

Un principio orientador de la PLS es que el modelado de la información de la concentración “c”, es tan importante como el modelamiento de la información espectral “X”. Uno de los inconvenientes de la PCR es que los componentes son calculados exclusivamente en el bloque “X” sin tomar en cuenta el bloque “c”. En

PLS los componentes se obtienen usando simultáneamente los datos “X” y “c”, encontrando una variable que maximice el producto de los datos espectrales (X) modelados y las concentraciones (c) modeladas, a menudo llamado covarianza. En otras palabras, PLS asume la existencia de errores de igual importancia en ambos bloques, y esto tiene sentido, pues las concentraciones usadas para la calibración están sujetas a error (dilución, pesaje, etc.) tanto como por ejemplo los espectros o cromatogramas. La MLR y la PCR asumen que toda la fuente de error se encuentra en los datos medidos y que la concentración del conjunto de muestras de calibración se conoce con exactitud.

A pesar de contar con varios algoritmos, los principios generales del PLS son sencillos y se representan esquemáticamente en la figura 13. Para comenzar, en lugar de modelar solo las variables “X”, se construyen dos modelos que se muestran en las ecuaciones 6 y 7.

$$X = TP + E \quad \text{Ecuación 6}$$

$$c = Tq + f \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde “X” representa las mediciones experimentales, en este caso los espectros, y “c” las concentraciones. Las A columnas de la matriz T pueden ser imaginadas como un pequeño conjunto de variables latentes (componentes principales) responsables de la variación sistemática en X y c. La matriz P y el vector “q” son llamados cargas y describen como las variables en T se relacionan con los datos originales en las matrices X y c. La matriz E y el vector “f” son llamados residuales y representan el ruido o variabilidad irrelevante en X y c respectivamente. Durante la estimación de los parámetros de los modelos, PCR y PLS usan criterios diferentes para el cálculo de la matriz T de puntajes. Los cálculos restantes son idénticos; las cargas en P y “q” son estimadas por regresión de X y c sobre T, y las matrices de residuales son obtenidas por la sustracción de las versiones estimadas de TP^t y Tq a partir de X y c respectivamente. En PLS existe otra matriz “G” denominada “pesos” o “weights”, cuya existencia es consecuencia del algoritmo PLS y tiene analogías con la matriz P (Brereton, 2000).

La dirección del primer componente PLS se obtiene usando el criterio de maximización de la covarianza y es llamado g_1 . Este es un vector de longitud unitaria y es a menudo llamado “primer vector de peso de carga”. Las puntuaciones a lo largo de este nuevo eje son calculadas como $t_1 = Xg_1$. Todas las variables en X son pues sometidas a una regresión sobre t_1 para obtener el vector de carga g_1 . El coeficiente de regresión q_1 es obtenido de forma similar por regresión de c sobre t_1 . El producto de t_1 y p_1 es luego restado de X y el producto de t_1 y q_1 se resta de c. La dirección del segundo componente se obtiene de la misma manera que se hizo para el primero, pero usando los datos residuales después de la sustracción del primer componente, en lugar de usar los datos originales. El proceso continúa de igual manera hasta que el número deseado de componentes A sea extraído.

Es importante anotar que los pesos de carga “G” no son iguales a las cargas P. Sin embargo, para PCR solo se requiere un conjunto de cargas. Puede verse que los vectores columna de los pesos de carga del PLS son ortogonales entre ellos, mientras que los vectores de cargas “p” no lo son. Las columnas de la matriz de puntajes T del PLS son ortogonales. La matriz P y el vector “q” pueden por tanto, como en PCR, ser obtenidos por regresión de X y c sobre la matriz final de puntuaciones T en PLS (Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \xrightarrow{J} \\ \boxed{X} \\ \downarrow I \end{array} = \begin{array}{c} \xrightarrow{A} \\ \boxed{T} \\ \downarrow I \end{array} \cdot \begin{array}{c} \xrightarrow{J} \\ \boxed{P} \\ \downarrow A \end{array} + \begin{array}{c} \xrightarrow{J} \\ \boxed{E} \\ \downarrow I \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \xrightarrow{1} \\ \boxed{c} \\ \downarrow I \end{array} = \begin{array}{c} \xrightarrow{A} \\ \boxed{T} \\ \downarrow I \end{array} \cdot \begin{array}{c} \xrightarrow{1} \\ \boxed{q} \\ \downarrow A \end{array} + \begin{array}{c} \xrightarrow{1} \\ \boxed{f} \\ \downarrow I \end{array}
 \end{array}$$

Figura 13. Principios del PLS (Breton, 2007)

1.3.3. Desarrollo de modelos de calibración multivariable en espectroscopía infrarroja.

Los modelos de calibración multivariable relacionan n variables experimentales con propiedades conocidas de las muestras de calibración. El objetivo del modelo de calibración es predecir la propiedad medida, pero en nuevas muestras. Para la construcción del modelo de calibración se sugiere seguir las siguientes etapas (Sociedad Americana de pruebas y materiales ASTM, 2005; Castillo, 2007):

Selección de muestras para calibración: se debe contar con un número suficiente de muestras para construir y validar el modelo, las cuales deben ser representativas de todo el rango de valores del parámetro a estudiar.

Caracterización de las muestras de calibración: estimación de la propiedad a modelar mediante una metodología analítica precisa y exacta, pues la calidad del modelo de calibración dependerá de estos datos de referencia.

Toma de espectros infrarrojo: son los datos analíticos primarios y la materia prima para la construcción del modelo de calibración. Esta etapa consta de la preparación de muestras y el establecimiento de las condiciones experimentales de adquisición de datos espectrales.

Cálculo del modelo matemático: En esta etapa se realiza el pretratamiento de la señal espectral y la aplicación de técnicas de regresión.

Validación del modelo de calibración: se realiza mediante comparación estadística de las predicciones del modelo con los datos de referencia para un grupo particular de muestras. Cuando estas muestras son las mismas con las que se construyó el modelo, se estaría realizando una validación cruzada, pero cuando las muestras usadas son diferentes, se estaría realizando una validación externa.

Implementación del modelo sobre muestras desconocidas: predicción del modelo como herramienta de análisis de rutina. Esta etapa incluye la evaluación continua del desempeño del método.

1.3.4. Pretratamiento de las señales espectrales

El pretratamiento de señales espectrales facilita del proceso de calibración porque elimina parte de la información espectral irrelevante. Esto también es importante para la interpretación espectral (Naes, Isaksson, Fearn, & Davies, 2002).

Primera y segunda derivada

El objetivo de la derivación espectral es aislar bandas de absorción, aplanar la línea base y corregir los efectos de desplazamiento por dispersión en forma simultánea. La primera derivada remueve la línea base aditiva, corrigiendo las variaciones de la línea base y también mejora la resolución. La segunda derivada es usada para manejar los efectos de dispersión y genera picos negativos por cada banda y hombro en el espectro de absorción. La figura 14 muestra un pico de absorción sencillo y su primera y segunda derivada. Las ventajas de la derivatización se aprecian mejor en espectros complejos y la figura 15 muestra como esta técnica puede ser usada para resolver y localizar picos (Stuart, 2004).

A pesar de ser una técnica sencilla y rápida, su mayor desventaja es que la interpretación del espectro derivado es más compleja que la del espectro original. Además, el uso de derivadas incrementa el ruido y por ende disminuye el valor de la relación señal/ruido en el espectro. Ambas, la primera y segunda derivada se obtienen mediante la aplicación del método de diferenciación de Savitzky–Golay (Andrés & Bona, 2005).

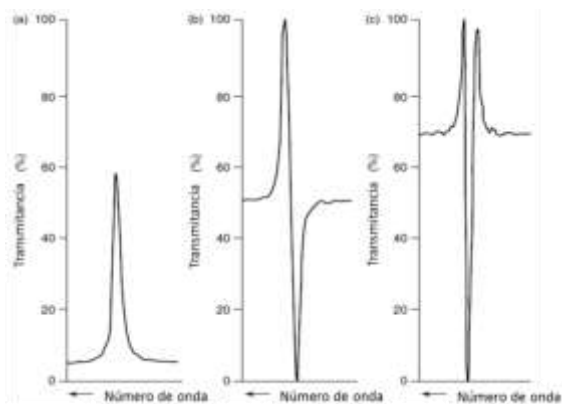


Figura 14. Derivatización de una señal espectral: a) Pico de absorción. b) primera derivada. c) Segunda derivada (Stuart, 2004).

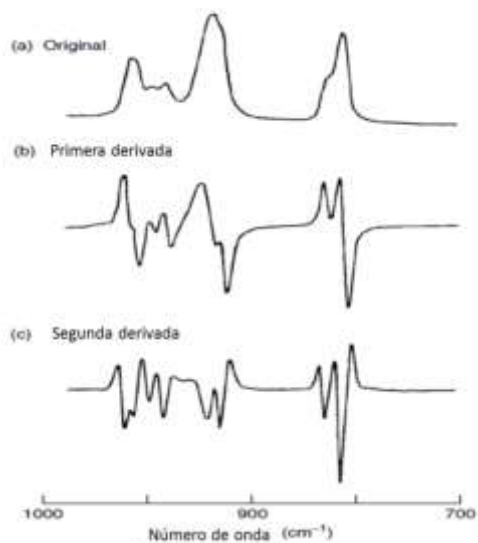


Figura 15. a) Banda de absorción original: b) con la primer derivada y c) con la segunda derivada (Stuart, 2004).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de carbón y sus valores de análisis proximales fueron proporcionadas por la compañía GEMS S.A. en el marco de un proyecto realizado por esta misma empresa en el año 2013. En el proyecto mencionado se recolectaron 447 muestras de carbón (ver anexo 1) provenientes de zonas productoras de Colombia como Cundinamarca, Valle del Cauca, Neiva, Norte de Santander, Santander, Boyacá, Antioquia, Cesar, Casanare, Córdoba y Guajira. Esta colección cuenta con carbones en el rango de los lignitos hasta los semiantracíticos, aunque no se cuenta con la caracterización individual en este aspecto.

2.1.1. Tratamiento de las muestras

Las muestras fueron preparadas de acuerdo con los procedimientos establecidos en la norma ASTM D2013 por la American Society for Testing Materials (ASTM D2013/D2013M, 2012), donde cada una de las muestras fue retirada de su empaque de campo (ver figura 16a) y extendida en una lámina plástica situada sobre una superficie plana y completamente limpia, posteriormente fue triturada para reducir su tamaño y luego cuarteada hasta obtener 500 g. A partir de esta submuestra se obtuvo otra de menor tamaño para el análisis próximo (ver figura 16b), la cual fue pulverizada en un pulverizador de anillos hasta un tamaño de grano malla 60 de acuerdo con la norma ASTM D2013. Las muestras pulverizadas y aquellas sin reducir su tamaño se mantienen almacenadas en un cuarto oscuro a una temperatura de 18°C (ver figura 16c).

2.2. INSTRUMENTACIÓN

2.2.1. Análisis Próximo

Para el análisis próximo se usó el termogravímetro (PREPASH 229 marca Precisa) mostrado en la figura 17, y 1 g de cada muestra previamente preparadas. Esta metodología se basó en la norma ASTM D7582 (ASTM D7582, 2012). El porcentaje de carbono fijo (%CF) fue calculado restando de 100 los porcentajes de los otros tres parámetros, así:

$$\%CF = 100 - (\%humedad + \%cenizas + \%materia volátil)$$



Figura 16. a) Muestras de carbón en su empaque de campo. b) Muestra original y muestra preparada para el análisis próximo. c) Almacenamiento de las muestras de carbón ya preparadas (fotos del autor).



Figura 17. Instrumento termogravimétrico para el análisis próximo de carbones (foto del autor).

En el análisis termogravimétrico se usó una rampa que va desde la temperatura ambiente hasta un valor predeterminado donde se mantuvo por un tiempo específico. Las muestras se encuentran en una atmosfera controlada y sus cambios en la masa fueron continuamente registrados por el instrumento en función de la temperatura y el tiempo, siguiendo los parámetros instrumentales de operación. En la figura 18 se muestra un esquema del análisis próximo por termogravimetría y la ruta analítica.

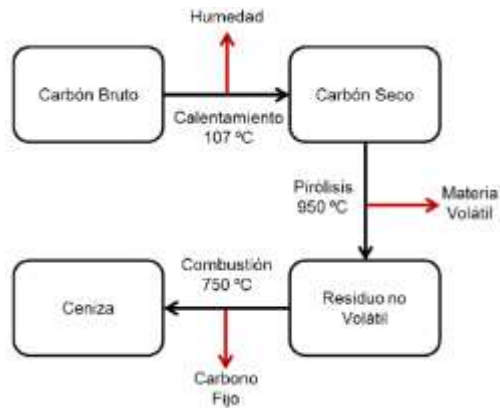


Figura 18. Esquema del análisis proximo con la ruta analítica y los productos obtenidos (Saulsberry, Schafer, & Schraufnagel, 1996).

2.2.2. Toma de espectros IR con transformada de Fourier y celda de reflectancia difusa DRIFTS.

La toma de los espectros infrarrojos se realizó en el espectrómetro (IR Prestige-21 marca Shimadzu) de la figura 19, que cuenta con un material cerámico que al calentarse actúa como fuente de luz infrarroja, elementos ópticos en oro y un detector DLATGS (sulfato de triglicina deuterado dopado con L-alanina) de alta sensibilidad con control de temperatura. La operación, control del espectrómetro y el procesamiento de las señales espectrales fueron realizados mediante el software IRsolution versión 1.60 del fabricante Shimadzu. Las muestras de carbón y el blanco de KBr grado analítico, ambos finamente pulverizados (con la celda RD no es necesario usar pastilla del KBr), fueron introducidos en el espectrómetro usando la celda de Reflectancia Difusa (RD) (EasyDiff marca Pike Technologies) de la figura 20 que cuenta con dos portamuestra, enfoque y posicionamiento controlado con micrómetro. Los espectros fueron adquiridos con una resolución de 4 cm^{-1} y un barrido de 30 scan en la región del infrarrojo medio comprendida entre $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$.

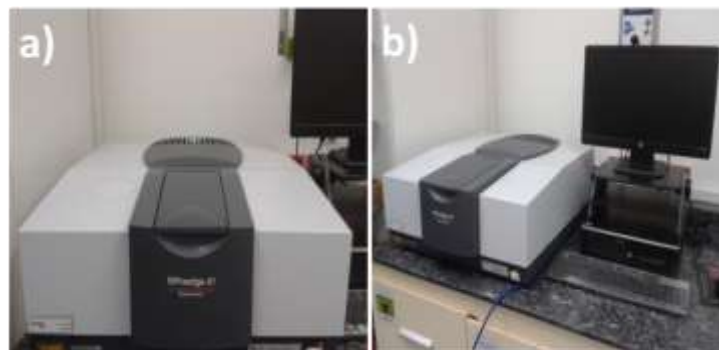


Figura 19. Espectrómetro IR Prestige-21 con Transformada de Fourier. a) Vista frontal. b) En conjunto con su computador (fotos autor).

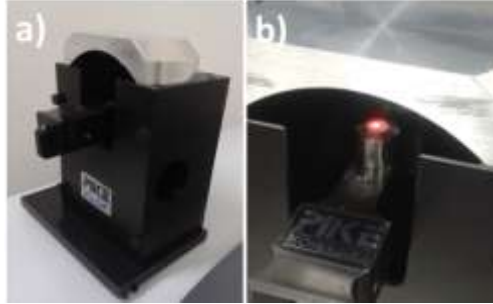


Figura 20. Celda de reflectancia difusa e incidencia del rayo infrarrojo. a) Vista general. b) Rayo incidiendo sobre el porta muestra (fotos autor).

La revisión del estado del espectrómetro a nivel electrónico, óptico y de señal instrumental, fue efectuada diariamente y cuando era necesario, el mismo instrumento de forma automática realizaba la alineación del sistema óptico. Adicionalmente el equipo monitoreaba automáticamente otros parámetros como el divisor de haz, los parámetros de escaneo, la fuente de luz y el detector, y emitía un diagnóstico que se usaba como evidencia del control de calidad.

2.2.3. Repetitividad y reproducibilidad instrumental

El desempeño del espectrómetro fue estudiado mediante repetibilidad y reproducibilidad de dos absorciones de la muestra de carbón número 1. Esta muestra fue utilizada como patrón de trabajo en la validación de la metodología de predicción y por tanto también para esta evaluación instrumental. La muestra 1 fue escogida debido a que se tienen sus resultados de análisis proximales emitidos por el laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. La repetibilidad fue revisada con siete mediciones en un mismo día, mientras que las siete mediciones para la reproducibilidad fueron obtenidas durante un mes. Los valores de las absorciones utilizadas corresponden a las longitudes de onda 1456.26 y 2924.08 cm^{-1} , que fueron usadas por ser las señales de mayor absorción en la mayoría de espectros y por ende fácilmente identificables.

2.3. TRATAMIENTOS ESPECTRALES

Los tratamientos espectrales buscan minimizar las contribuciones no deseadas, haciendo que los modelos obtenidos sean más simples y arrojen mejores resultados. Inicialmente se realizó la corrección atmosférica para la remoción de señales originadas por vapor de agua y CO_2 . Posteriormente se aplicó una derivada de primer orden mediante el algoritmo de Savitzky-Golay, pues la derivación es el tratamiento preferido para solventar los problemas característicos de la espectroscopía: el solapamiento de bandas y los corrimientos de la línea base. El suavizado de los espectros fue un pretratamiento omitido, pues el

software IRsolution lo hace automáticamente como parte del proceso de derivación.

2.4. OBTENCIÓN DE LOS MODELOS PREDICTIVOS

En este trabajo, se seleccionaron algunas regiones del infrarrojo medio que fueron reportadas en la literatura como zonas con señales atribuibles a componentes minerales, agua y estructuras orgánicas, es decir, no se usaron todas las señales disponibles en los espectros IR. Esto con el propósito de mejorar la calidad de la calibración eliminando manualmente señales que serían consideradas como ruido (Smith, 2002). Por tanto, los valores de las absorciones de la primera derivada (ver apartado 2.3) en los intervalos seleccionados, fueron usados como datos de entrada para la construcción del modelo de predicción mediante el uso del algoritmo matemático PLS integrado dentro del software estadístico Statgraphics Centurión XVI. Para la construcción y validación del modelo de calibración se usó el conjunto completo de 447 muestras, las cuales previamente fueron caracterizadas por termogravimetría.

Para la elaboración y depuración del modelo predictivo, se evaluaron aspectos como la presencia de muestras anómalas, el número de componentes o factores, parámetros estadísticos de predicción, entre otros. La estrategia utilizada para la obtención del modelo se puede resumir así:

- 1) Obtención del modelo inicial y evaluación de este mediante parámetros estadísticos como el número de componentes, la suma de los errores cuadrados de predicción (PRESS), el coeficiente de determinación R^2 de predicción, el porcentaje de varianza explicada, los residuales de predicción, el apalancamiento (obtenidos de la validación cruzada), la revisión de los gráficos de ajuste del modelo (valores predichos vs. valores de referencia) y la prueba Hotelling T^2 con la elipse de control.
- 2) Mejora del modelo inicial mediante la eliminación de muestras discrepantes tomando como criterio los residuales de predicción y el apalancamiento, y la prueba Hotelling T^2 con la elipse de control.
- 3) Evaluación del nuevo modelo encontrado mediante parámetros estadísticos como: número de componentes, PRESS, R^2 de la predicción, residuales de predicción, apalancamiento, revisión de gráficos de soporte como el ajuste del modelo (valores predichos vs. valores de referencia) y prueba Hotelling T^2 con la elipse de control.

La estrategia planteada repite los pasos 2 y 3 hasta la obtención del modelo definitivo que presente parámetros estadísticos aceptables y razonables en concordancia con el propósito de uso del modelo.

Una vez obtenido el modelo, su capacidad predictiva fue evaluada mediante un segundo grupo de muestras, para las cuales también se tienen datos de referencia

de sus análisis proximales, pero que no fueron utilizadas en la etapa de calibración del modelo. Este proceso de validación es denominado "validación externa" y los parámetros estadísticos que se evaluaron en esta instancia fueron el Error Cuadrado Medio de Calibración "RMSEC" obtenido de la validación cruzada y el Error Cuadrado Medio de Predicción "RMSEP" obtenido de la validación externa. Estos dos parámetros miden la capacidad predictiva del modelo construido.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1. ANÁLISIS PROXIMALES POR TERMOGRAVIMETRÍA

De manera general, las características más importantes de los valores en los análisis proximales para las 447 muestras se encuentran en la tabla 4, y en la tabla 5 se encuentran los datos promedio por regiones. En las tablas se encuentran los promedios históricos para cada uno de los parámetros estudiados de acuerdo con la información recopilada por Ingeominas (2004).

Tabla 4. Resultados de análisis proximales y comparación con datos histórico

	%Humedad	%Materia Volátil	%Ceniza	%Carbono Fijo
Valor máximo	34.43	56.2	75.46	86.81
Valor mínimo	0.15	6.69	0.03	14.79
Valor medio	5.70	32.53	7.96	53.82
Valor medio Ingeominas año 2004.	5.90	32.12	11.87	50.66

Fuente: Autor

Tabla 5. Valores promedio de análisis proximales por región y comparación con datos históricos.

Región	%Humedad		%Materia Volátil		%Ceniza		%Carbono Fijo	
	Actual	Histórico	Actual	Histórico	Actual	Histórico	Actual	Histórico
Boyacá	3.44	4.87	31.23	32.73	9.17	10.77	56.16	51.63
Santander	4.25	2.82	16.76	25.71	5.81	11.37	73.19	60.10
Norte de Santander	5.03	3.22	36.73	33.02	7.63	11.23	50.61	52.64
Guajira	9.88	11.94	34.08	35.92	6.29	6.94	49.75	45.20
César	6.68	9.61	33.76	35.29	6.46	7.08	53.10	55.26
Córdoba	20.30	14.49	33.77	37.55	9.41	9.24	36.52	38.73
Antioquia	11.28	11.96	36.07	36.30	7.01	14.54	45.64	37.21
Valle del Cauca	2.64	4.54	32.77	33.35	13.80	19.77	50.78	42.40
Cundinamarca	3.12	4.65	30.37	28.94	7.23	10.37	59.28	57.03

Fuente: Autor

En la tabla 4 se observa que los valores promedio del análisis proximal para el conjunto total de carbones son bastantes cercanos a para humedad, materia volátil y carbono fijo, sin embargo, el contenido de ceniza presenta la mayor desviación debido a la presencia de valores extremos muy alejados de la media grupal para el conjunto de muestras de calibración. De acuerdo con esto, puede

decirse que los carbones colombianos conservan la calidad que los ha caracterizado en el mercado mundial (Tewalt, Finkelman, Torres, & Simoni, 2006).

En relación a cada región, la tabla 5 evidencia valores medios cercanos a los datos históricos. Los pares de datos que se encuentran en rojo indican que el error relativo entre los dos valores medios es mayor al 10% presentándose las mayores diferencias en los parámetros de humedad y ceniza. En relación a la humedad, su presencia dentro de la matriz del carbón en más de una forma (higroscópica, superficial, de descomposición y mineral) hace que la estimación de su contenido sea un poco compleja (Allardice & Evans, 1978). En términos generales, las diferencias son debidas a la presencia de muestras con valores extremos altos y bajos (valores máximos y mínimos) que afectan los promedios, especialmente en las muestras usadas en este trabajo. Es importante tener en cuenta que el estudio de Ingeominas fue realizado hace más de una década, lo que conlleva la participación de muchos más factores que pueden afectar la equivalencia de los datos; sin embargo, la mayoría de los datos son muy similares.

3.2. REPETITIVIDAD Y REPRODUCIBILIDAD (RYR) INSTRUMENTAL

Para este estudio RyR del espectrómetro se usaron las señales a 1456.26 y 2924.08 cm^{-1} que se pueden apreciar el espectro IR típico de una muestra de carbón (muestra 1) por reflectancia difusa en la figura 21. La repetibilidad fue revisada con siete mediciones en un mismo día, mientras que las siete mediciones para la reproducibilidad, fueron obtenidas durante un mes. En la tabla 6 se encuentran los valores de las absorciones de las réplicas mencionadas, los cuales muestran una muy baja dispersión de acuerdo con las muy pequeñas desviaciones estándar y los coeficientes de variación que se encuentran por debajo del 10%. Lo anterior permitió concluir que el instrumento en cuestión presentó una precisión aceptable durante el desarrollo de este trabajo.

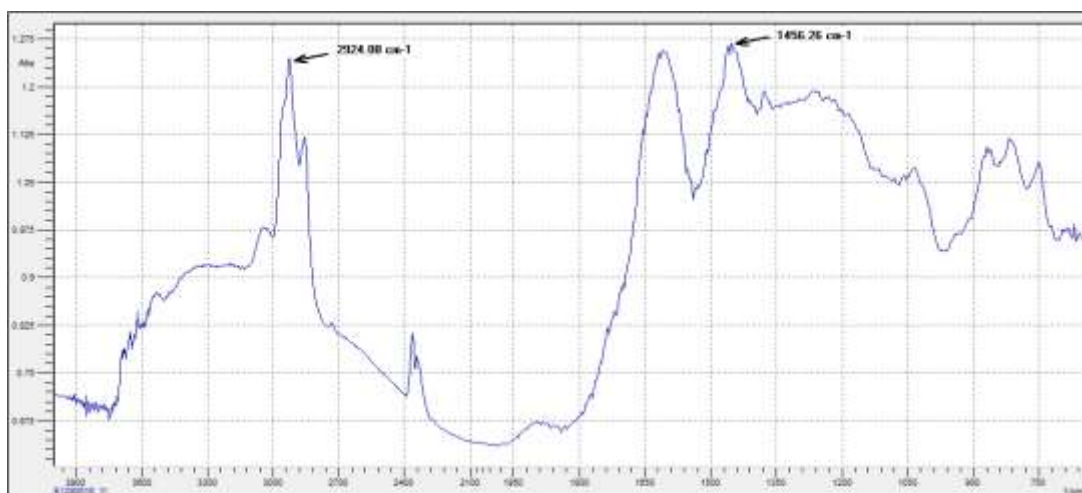


Figura 21. Espectro FTIR tomado con celda de Reflectancia Difusa típico de un carbón. Se muestran las dos bandas de absorción usadas en el estudio de aptitud instrumental (software IRsolution Shimadzu).

Tabla 6. Absorciones usadas en el estudio RyR de aptitud instrumental

REPETIBILIDAD			REPRODUCIBILIDAD		
Espectro	λ_1 1456.26 cm ⁻¹	λ_1 2924.08 cm ⁻¹	Espectro	λ_1 1456.26 cm ⁻¹	λ_1 2924.08 cm ⁻¹
Muestra E1280516_11	1.280793	1.263395	Muestra E1210516_11	1.019143	1.024472
Muestra E1280516_21	1.214593	1.186441	Muestra E1250516_11	1.220252	1.176765
Muestra E1280516_31	1.243989	1.234366	Muestra E1280516_11	1.214876	1.187519
Muestra E1280516_41	1.383145	1.387376	Muestra E1010616_11	1.248794	1.258094
Muestra E1280516_51	1.243989	1.234366	Muestra E1040616_11	1.332126	1.320563
Muestra E1280516_61	1.214593	1.186441	Muestra E1110616_11	1.280793	1.263395
Muestra E1280516_71	1.280793	1.263395	Muestra E1180616_11	1.228347	1.236959
Media	1.265985	1.250826	Media	1.220619	1.209681
Desviación estándar	0.058331	0.068062	Desviación estándar	0.097923	0.094995
Coefficiente de variación	4.6%	5.4%	Coefficiente de variación	8.02%	7.85%

Fuente: Autor

3.3. REGIONES DE ANÁLISIS ESPECTRAL

En la figura 22 se muestran tres parejas de espectros DRIFT de muestras de carbón y cada pareja de espectros corresponde a los valores extremos alto y bajo para materia volátil, ceniza y humedad. En la figura se puede apreciar la variabilidad espectral debida a la heterogeneidad de los carbones utilizados y algunos patrones de señales atribuibles a la humedad entre 3000-3600 cm⁻¹ y ceniza entre 1300 y 600 cm⁻¹, sin embargo, la mayoría de espectros cuentan con señales que no presentan correlación con la propiedad bajo estudio y que pueden considerarse como absorciones sin relación alguna con los parámetros de interés, por lo que es prudente apartarlas de la calibración cuando sea posible y evitar ingresar información basura que pueda aumentar la carga de cálculo para el programa estadístico. Esta limpieza inicial se puede realizar seleccionando solo las señales reportadas en la literatura para la materia mineral, el agua y la materia orgánica.

La selección de señales del párrafo anterior se muestra en la figura 23, donde sobre un espectro típico de carbón, se esquematizan las absorciones del infrarrojo medio utilizadas en este trabajo para la estimación de los parámetros de humedad, materia volátil y ceniza, de acuerdo con la gran cantidad de reportes en la literatura sobre elucidación estructural mediante espectroscopía infrarroja.



Figura 22. Espectros DRIFT de muestras con valores extremos altos y bajos de humedad, ceniza y materia

Siguiendo la figura 23, el intervalo entre 3800 y 3200 cm^{-1} es una región que presenta varios modos de tensión O-H (alcoholes, fenoles y agua) y N-H que en ocasiones pueden superponerse con modos de tensión alifático y aromático presentes en los intervalos $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ y $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. En carbón sin procesar, los grupos O-H pueden estar asociados con minerales de arcilla como caolinita, illita, entre otros, que contienen agua absorbida o en capas, o grupos O-H estructurales. Estas asociaciones también pueden darse con otros minerales que contengan agua de cristalización como el yeso o la rozenita (Sonibare, Haeger, & Foley, 2010). En la región alifática se pueden apreciar dos señales, la primera alrededor de 2900 cm^{-1} y la segunda como un hombro cerca de 2845 cm^{-1} . Estas señales son atribuibles a tensiones simétricas y asimétricas respectivamente, en donde todos los grupos alifáticos CH_3 , CH_2 y CH aportan en la intensidad de las bandas.

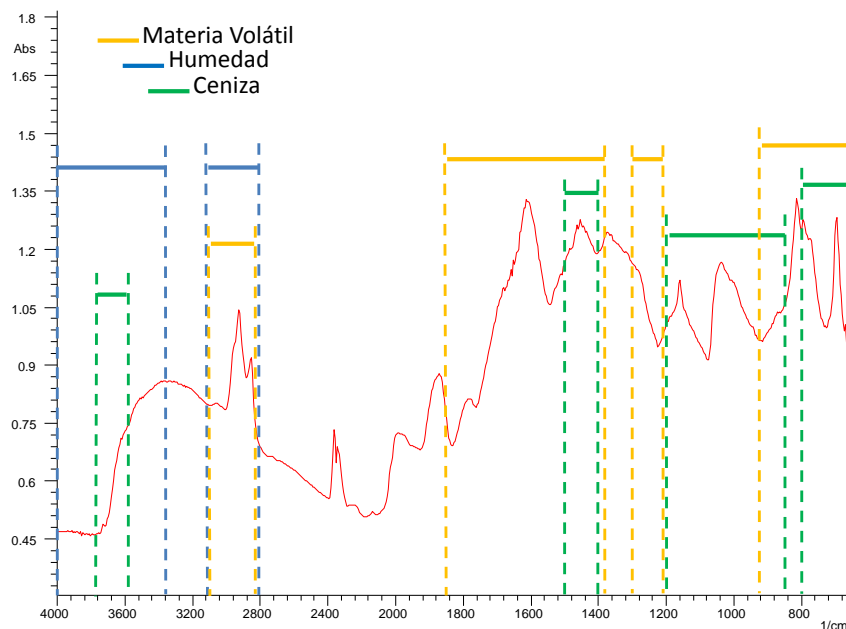


Figura 23. Señales del IR medio utilizadas para la estimación de los parámetros de humedad, materia volátil y ceniza (autor).

El intervalo entre 1800 y 1500 cm^{-1} , presenta vibraciones debidas a tensiones carbonilo (C=O) y tensiones de anillos aromáticos (C=C). Entre 1000 y 1500 cm^{-1} , se observa una banda de intensa en 1430-1450 cm^{-1} , debida primordialmente a modos de balanceo alifáticos. En general, esta región presenta un esquema de bandas de baja resolución atribuibles a varios modos de vibración: C=C, C-C, CH₃, C-O, O-H y a vibraciones del material mineral. En carbones sin procesar, se encuentran bandas prominentes entre 1250 y 1000 cm^{-1} que son originadas por flexiones en enlaces Si-O. Generalmente la mayoría de las señales por debajo de 1250 cm^{-1} han sido asignadas a minerales de arcilla (Sonibare, Haeger, & Foley, 2010).

La región entre 700 y 1000 cm^{-1} exhibe bandas de absorción que corresponden a modos aromáticos de balanceo fuera del plano, y también presenta contribución de señales debidas a grupos alifáticos y material mineral (Painter, Starsinic & Coleman, 1985; Sobkowiak & Painter, 1992; Yu, Tahmasebi, Han, Yin & Li, 2013; Niu, Liu, Yin, Wu & Zhou, 2016; Van Niekerk, Pugmire, Solum, Painter & Mathews, 2008; Bona & Andrés, 2008; Yin et al., 2017; Van Krevelen, 1993).

3.4. PROCESAMIENTO DE SEÑALES ESPECTRALES

Inicialmente se realizó la corrección atmosférica para la remoción de señales originadas por vapor de agua y CO₂, las cuales se encuentran entre 1200-2100 cm^{-1} y 3500-4000 cm^{-1} para el vapor de agua y alrededor de 666 cm^{-1} y 2250-2300 cm^{-1} para el CO₂. Posteriormente se aplicó la derivada de primer orden mediante el algoritmo de Savitzky-Golay, pues la derivación es el tratamiento preferido para

solventar los problemas característicos de la espectroscopía: el solapamiento de bandas y los corrimientos de la línea base. El primero está relacionado con la presencia de dos o más señales dentro de un mismo pico en el espectro original y la capacidad de la derivada para aislar bandas de absorción o dividir el pico original en un número de bandas equivalente a las señales que estaban ocultas o solapadas. Este efecto de la derivada hace más complejo el espectro al añadir más picos de los que se tenían originalmente, pero se mejora la resolución. Para solucionar los corrimientos de la línea base, la primera derivada lleva a cero la línea base eliminando así la aditividad espectral y mejorando también la resolución, ya que la línea base del espectro solo se levantará a causa de una señal real y no por algún otro efecto.

En la figura 24 se compara el espectro original y su primera derivada para una muestra de carbón. Es muy importante mencionar que, durante el proceso de derivación del espectro original, la información del área de los picos es conservada y esto permite preservar la correlación entre la medida espectral y los valores de concentración (Beebe, Pell & Seasholtz, 1998; Smith, 2002; Naes, Isaksson, Fearn & Davies, 2002). El suavizado de los espectros fue un pretratamiento realizado automáticamente por el software IRsolution como parte del proceso de derivación.

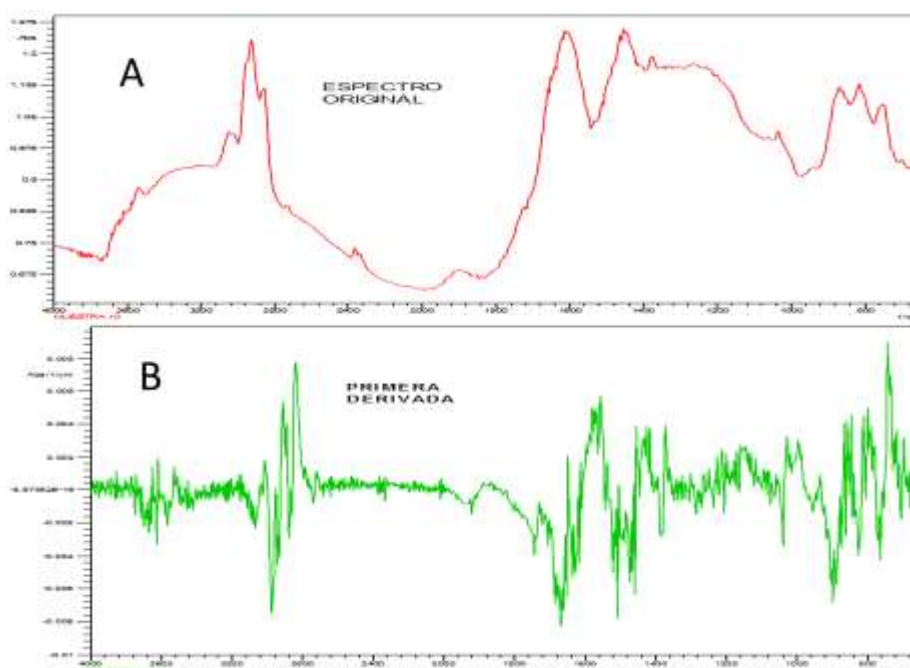


Figura 24. Espectro original (A) y su derivación de primer orden (B) para una muestra de carbón (software IRsolution Shimadzu).

3.5. ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PLS)

3.5.1. Modelo de predicción para humedad

Cada componente principal es una combinación lineal de las absorbancias registradas, multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso de tales absorciones sobre el componente, debido a esto, la regresión PLS permitió visualizar los coeficientes hallados para cada componente utilizado. La figura 25 muestra los coeficientes de regresión estandarizados del modelo PLS para el primer componente que explica la mayor parte de la variabilidad.

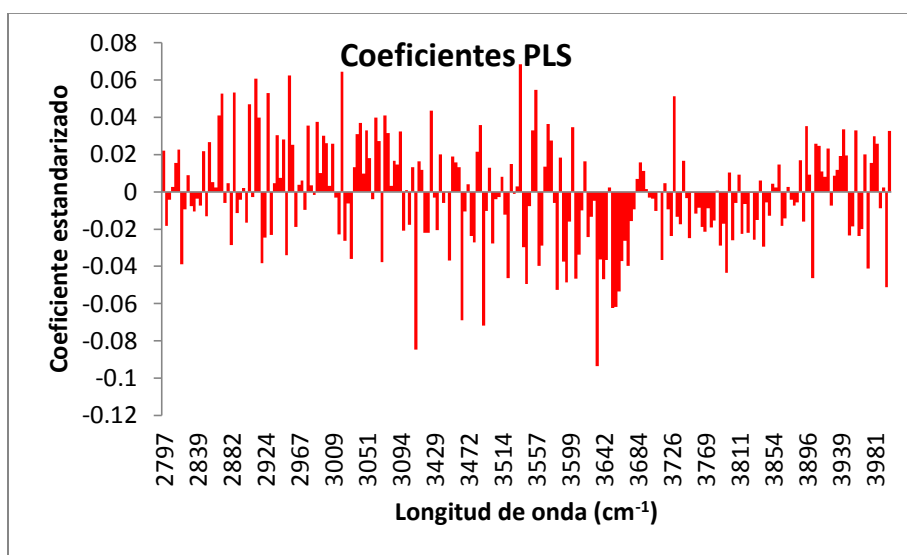


Figura 25. Coeficientes estandarizados de regresión PLS para el primer componente del modelo de humedad (autor).

Cada barra de color rojo en la figura 25, es un coeficiente de regresión y la longitud determina su intensidad o su peso que puede ser negativo o positivo. Este carácter positivo o negativo del coeficiente o de la dirección de la barra hacia arriba o hacia abajo, es originado por el comportamiento matemático de la derivada que adquiere signo positivo o negativo al describir el comportamiento espectral (de los picos originales) como una función con sus pendientes ascendentes o descendentes, sus puntos de inflexión y los máximos y mínimos. Se observa claramente la existencia de señales espectrales en la región 2796-3101, 3398-4000 cm^{-1} , lo que confirma que la región escogida de 2800 a 4000 cm^{-1} fue adecuada a raíz de la presencia de señales fuertes en concordancia con la literatura. La región espectral por debajo de 2800 cm^{-1} no se observa en esta gráfica porque no fue seleccionada para la calibración del modelo de humedad, ya que no aporta información relevante o relacionada con el contenido de humedad.

Las señales (coeficientes) de mayor peso se encuentran principalmente en los intervalos entre 3400 y 3700 cm^{-1} , las cuales siempre han sido asociadas a tensiones de hidrógeno principalmente el agua. También sobresale la intensidad

de las señales entre 2800 y 3100 cm^{-1} , las cuales son aportadas por materia orgánica, concretamente tensiones tipo C-H aromático y alifático. A pesar de esto, estas señales fueron incluidas en el modelo de predicción de humedad, pues durante la fase experimental se evidenció que las muestras con alto contenido de humedad podían llegar a exhibir una señal muy ancha en el espectro IR cubriendo el intervalo entre 3600-2400 cm^{-1} , produciendo solapamiento o incluso cubriendo en su totalidad las señales C-H en esta región como se observa en la figura 26. Este hecho permitió de manera indirecta, usar las señales C-H para predecir el contenido de humedad, evidenciando que a medida que disminuía la humedad en las muestras, las señales de tensión C-H se hacían más prominentes.

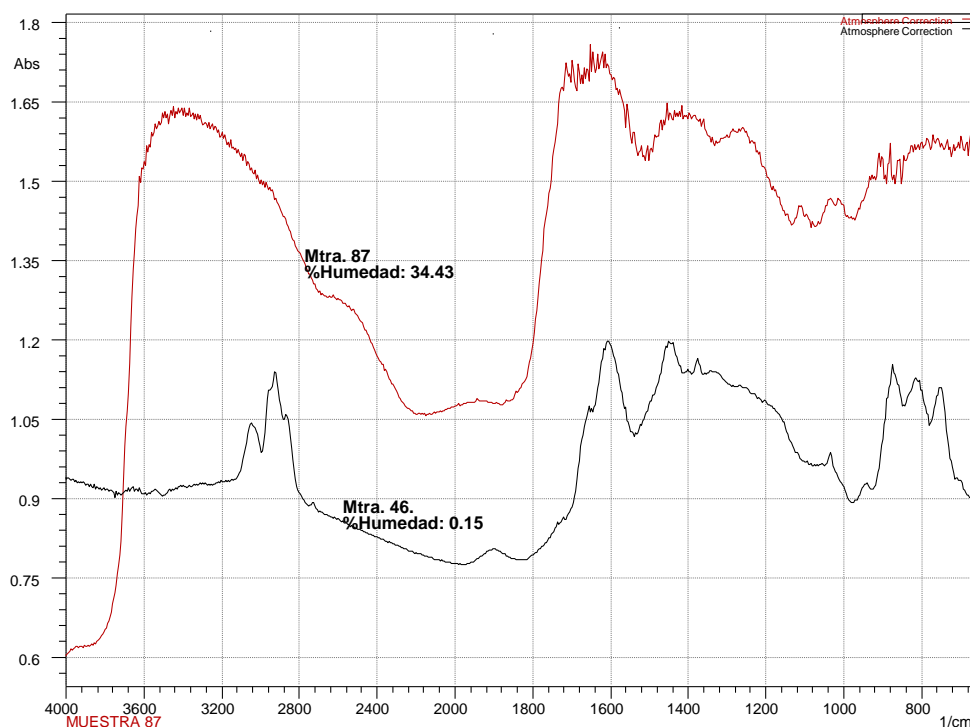


Figura 26. Espectro IR de una muestra con alto contenido de humedad (señal en rojo) ocultando las señales de tensión C-H (señal en negro) en la región 2800-3100 cm^{-1} (software IRsolution Shimadzu).

3.5.1.1. Calibración del modelo de humedad

Para la calibración de este modelo de predicción solo se usaron 100 muestras del conjunto total de 447. Es importante tener en cuenta que este grupo se conformó con muestras de cada una de las regiones carboníferas de Colombia, siendo un grupo representativo. La razón de la cantidad de muestras y la diversidad de la procedencia genera un rango de valores de humedad amplio entre las muestras destinadas para la calibración del modelo de predicción, en este caso se cuenta con muestras con contenido de humedad desde 0.15% a 34.43%. De igual manera, la decisión de seleccionar el rango de humedad se debe a los requerimientos de depuración que el algoritmo PLS hace durante la construcción del modelo, lo cual se ampliará más adelante.

Después de ingresar los valores de referencia de las muestras de calibración y los valores de la primera derivada de los espectros, la herramienta PLS construye el modelo predictivo y evalúa su calidad mediante una validación cruzada. Los parámetros que resumen la calidad del modelo se muestran en la tabla 7, donde se observa el componente (número de componentes del modelo), porcentaje de variación en Y (porcentaje de variación explicado por cada componente conforme es agregado al modelo), R-Cuadrada (R^2) (porcentaje acumulado del total de la variación explicada por los modelos), el cuadrado medio PRESS que es la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores predichos y los de referencia, obtenidos en la validación cruzada (se calcula a partir de las predicciones para las muestras cuando éstas no se emplean para ajustar el modelo) y la R-Cuadrada (R^2) de predicción que determina la calidad del modelo de predicción y la proporción de la variabilidad de los resultados que pueden ser explicados por el modelo (valores altos indican buenos modelos).

Tabla 7. *Parámetros de calidad del modelo PLS inicial para humedad*

Componente	% Variación en Y	R^2	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R^2
1	76.08	76.08	15.46	71.01
2	9.94	86.03	13.16	75.33
3	4.51	90.54	12.02	77.46
4	3.00	93.54	13.02	75.58
5	2.74	96.29	13.15	75.33
6	1.19	97.47	12.92	75.77
7	0.70	98.18	12.51	76.55
8	0.36	98.54	12.12	77.27
9	0.34	98.89	11.87	77.75
10	0.26	99.14	11.68	78.10

Fuente: autor

En la elaboración de un modelo predictivo, se debe buscar un valor PRESS pequeño y una R^2 de predicción alta. Los parámetros estadísticos indican que el mejor modelo en un primer análisis contiene 10 componentes debido al valor de R^2 de predicción en rojo de la tabla 7. En consecuencia, posteriormente se realiza una mejora del modelo efectuando una depuración de este y obteniendo mejores valores de PRESS y R^2 de predicción, y disminuyendo el número de componentes.

Para visualizar el conjunto global de las 100 muestras, en búsqueda de agrupaciones y datos discrepantes, se utiliza el gráfico de puntajes (scores) en dos dimensiones (figura 27), el cual consiste en un gráfico de dispersión cuyos ejes o factor 1 y 2 corresponden a los dos primeros componentes del modelo,

pues ellos generalmente recogen la mayor parte de la variabilidad, en este caso el 86.03%. Cada uno de los puntos es una muestra y su ubicación en el nuevo espacio se da con sus puntajes o coordenadas de ubicación en relación a los nuevos ejes o componentes principales. La gráfica de puntajes no muestra ninguna asociación o patrón evidente entre las muestras, solo se observan puntos dispersos y por tanto estas muestras se seguirán tratando como un solo conjunto.

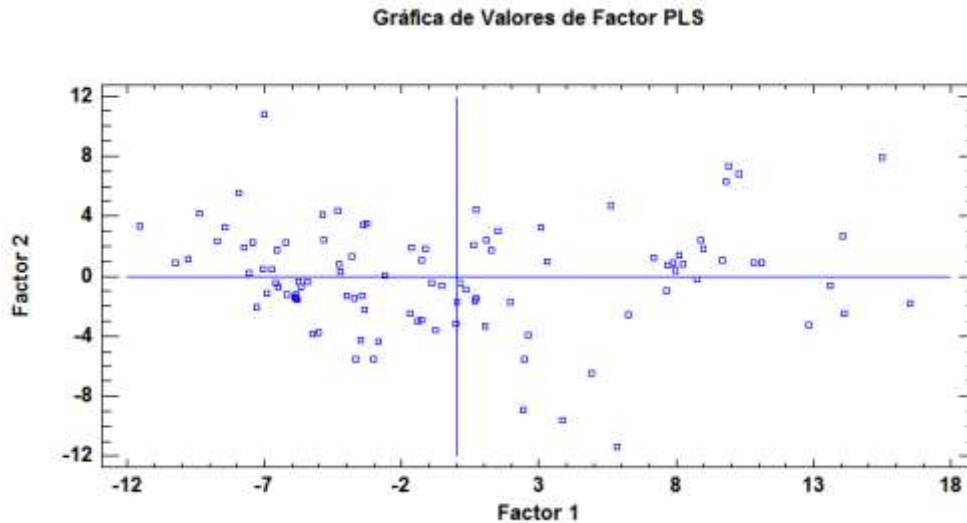


Figura 27. Puntajes (scores) de los componentes 1 y 2 para el modelo inicial de humedad (software Statgraphics).

Otra forma de visualizar la calidad del modelo consiste en graficar los valores predichos frente a los valores de referencia como se muestra en la figura 28. Para una buena predicción, todos los puntos de esta grafica se deberían ubicar sobre la recta del ajuste lineal, sin embargo, aun sin depurar, se puede apreciar que existe una buena correlación en el modelo construido hasta el momento. La acumulación de muestras en la parte baja de la línea es originada por la presencia de dos muestras entre ellas la número 87, con valores muy altos de humedad por encima del 30%, mientras que la mayoría de muestras se encuentran por debajo del 15%.

Como se indicó previamente, los modelos se pueden depurar para obtener una capacidad predictiva mayor y con este fin, el modelo entrega los resultados de la validación cruzada (predicciones y residuos) y del apalancamiento. En la validación cruzada se detectaron cuatro muestras que se deben revisar porque el valor absoluto de sus residuos (valor predicho menos el valor de referencia) se encuentra por encima del promedio de las todas las muestras (ver tabla 8).

Gráfica de Observados versus Predichos para Humedad

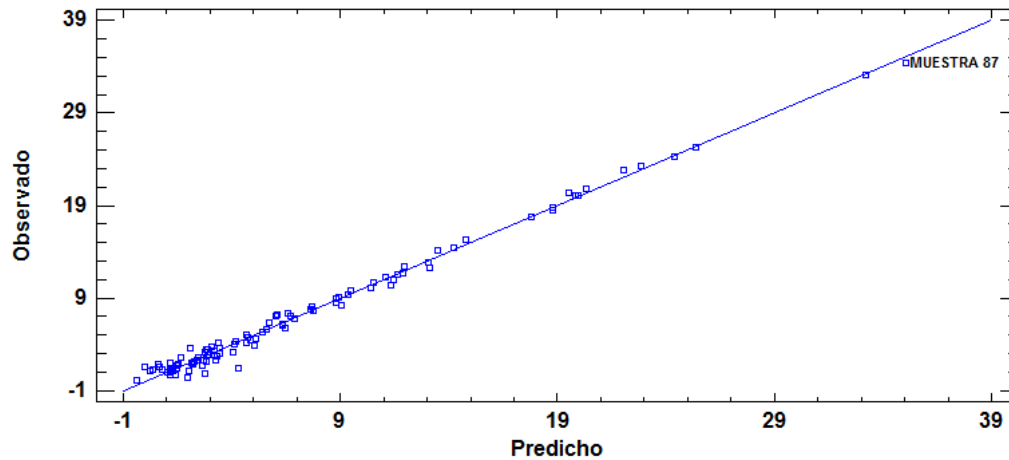


Figura 28. Valores predichos por el modelo inicial de humedad contra valores de referencia (software Statgraphics).

Tabla 8. Predicciones y residuos resultantes de la validación cruzada en el modelo inicial de humedad.

Muestra	Humedad	Predicho	Residuo	Residuo Estandarizado
27	1.51	0.016	1.49	2.14
33	0.89	2.79	-1.90	-2.70
344	0.42	1.98	-1.56	-2.28
441	1.34	4.32	-2.98	-4.30

Fuente: Autor

El apalancamiento (leverage) es una medida de posición o influencia de una muestra en relación al modelo. Un apalancamiento alto en una muestra, significa que su posición se encuentra muy alejada del centro del modelo, y por tanto tiene una influencia muy alta sobre el mismo (Martens & Naes, 1989). En la tabla 9 se encuentran relacionadas las muestras que fueron consideradas por el modelo como muestras de apalancamiento. Estas muestras también deben ser observadas, pues la influencia sobre la calidad del modelo puede ser beneficiosa o perjudicial.

La estrategia adoptada para la depuración del modelo fue la de eliminar las muestras discrepantes (outliers) que pudieran estar afectando el modelo usando dos criterios: primero muestras con alta dispersión y apalancamiento y después muestras solo con alta dispersión. El apalancamiento y la dispersión en una sola muestra son las dos características de una muestra discrepante y peligrosa (porque ejerce gran influencia sobre el modelo). Es importante indicar que también se pueden presentar muestras con alto apalancamiento, pero sin ser muestras discrepantes, lo cual indicaría solamente, que son muestras muy influyentes debido a características químicas o físicas no advertidas.

Tabla 9. Muestras de apalancamiento (leverage) del modelo PLS inicial para humedad

Muestra	%Humedad	Apalancamiento
53	2.21	0.37
57	4.51	0.35
69	1.66	0.37
87	34.43	0.38
366	33.16	0.32
368	22.83	0.31
413	25.33	0.48

Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que las muestras de la tabla de apalancamiento (tabla 9), no presentan varianza residual importante y son muy influyentes en el modelo, estas muestras fueron conservadas y la optimización se realizó eliminando las muestras de la tabla 8 debido a su alta dispersión y ubicación en una zona que ya cuenta con muchas muestras mejor descritas por el modelo. Las muestras se eliminaron una por una empezando por la de mayor residuo absoluto hasta obtener un mejor modelo predictivo. De esta manera se eliminaron las muestras 441 y 33 para obtener el modelo final con 98 muestras, cuyos parámetros de calidad se resumen en la tabla 10 y se comparan con los parámetros del modelo inicial de 10 componentes. Se puede observar que tanto la R^2 de predicción como el PRESS mejoraron y lo hicieron con 5 componentes menos, concentrando ahora toda la variabilidad en 5 componentes en lugar de 10, simplificando de esta manera el modelo predictivo. Los valores predichos frente a los valores de referencia para este modelo definitivo, continúan mostrando un muy buen ajuste con una R^2 de predicción igual a 0.89.

Para la calibración de este modelo de humedad se usaron 100 muestras entre las 447 disponibles, pues durante las pruebas de ensayo, el modelo siempre sugirió eliminar la muestra 87, sin embargo los parámetros estadísticos no mejoraron con su eliminación, así que se optó por trabajar con menos muestras para que el modelo pudiera conservar la muestra 87 y su influencia sobre el conjunto de 100 muestras. La razón para conservar esta muestra en el modelo se debe a su alto apalancamiento (tabla 9) originado por su valor de humedad de 34.43%, el más alto en el conjunto de muestras de calibración y por ende el punto superior del rango de calibración. Adicionalmente, si se elimina esta muestra se disminuiría la capacidad predictiva del modelo para muestras con contenidos altos de humedad. Lo anterior hace que esta muestra sea muy influyente, es decir, muy bien descrita por el modelo como se observa en la figura 28.

Tabla 10. Comparativo de parámetros de calidad del modelo PLS definitivo e inicial para humedad.

Modelo definitivo				
Componente	% Variación en Y	R ²	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R ²
1	76.22	76.22	9.50	78.26
2	10.23	86.45	6.56	84.99
3	4.54	90.99	4.80	89.01
4	3.04	94.04	4.99	88.59
5	2.74	96.78	4.62	89.44
Modelo inicial				
10	0.26	99.14	11.68	78.10

Fuente: Autor

3.5.1.2. Validación del modelo de humedad

La estimación de la bondad del modelo de predicción se realizó tomando en cuenta parámetros estadísticos, que evalúan la calidad de los resultados entregados por el modelo en términos del error cuadrático medio RMSE (Root Mean Square Error), designado como RMSEC para la calibración y RMSEP para la validación externa (Blanco, Beneyto, Castillo, & Porcel, 2004). La fórmula de cálculo de estos parámetros es

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

Donde,

\hat{y}_i : Valor predicho para la muestra i

y_i : Valor de referencia para la muestra i

n: número de muestras

En la tabla 11 se presentan parámetros para la caracterización del modelo predictivo.

Tabla 11. Caracterización del modelo predictivo y definitivo para humedad

Muestras excluidas	Componentes	Varianza explicada (%)	RMSEC	R ² Calibración	RMSEP	R ² Predicción
2	5	96.78	1.31	0.89	2.02	0.84

Fuente: Autor

El RMSEC y la R² de calibración fueron calculados con las predicciones obtenidas por la validación cruzada efectuada al modelo estadístico. El cálculo del RMSEP que corresponde a la validación externa de la capacidad predictiva del modelo, fue estimado prediciendo el valor de humedad de 30 muestras, las cuales no hicieron

parte del conjunto de calibración. Los valores predichos para estas muestras junto con los de referencia se encuentran en la tabla 12, donde se pueden apreciar algunos residuos muy alejados de la media residual, como las muestras 91, 86 y 360. En la gráfica 29 de valores predichos frente a los valores de referencia para la validación cruzada, se observa que estas muestras se encuentran ubicadas en el rango bajo, medio y alto respectivamente, lo que indica que la dispersión es debida a las muestras y no a un sesgo del conjunto de datos, aunque en el rango alto el poder predictivo es menor debido a las pocas muestras de calibración ubicadas allí en comparación con el rango bajo. Adicionalmente, la figura 29 muestra una correlación favorable con una $R^2 = 0.845$, pudiendo mejorarse con más muestras de rango alto. La totalidad de los valores de referencia para las muestras del conjunto de calibración y las predicciones de la validación cruzada se muestran en el anexo 2 debido a la extensión de esta información.

Tabla 12. *Datos validación externa del modelo de predicción definitivo de humedad*

Muestra	Valor de referencia	Valor predicho	Residuo
86	8.32	4.75	3.57
91	2.75	-1.56	4.31
100	1.60	0.26	1.34
125	1.07	3.07	-2.00
131	4.12	2.34	1.78
143	3.40	0.55	2.85
144	5.63	4.08	1.55
198	1.21	0.38	0.83
202	1.19	-0.20	1.39
210	0.73	0.11	0.62
246	4.08	5.13	-1.05
269	6.26	4.17	2.09
287	4.86	4.55	0.31
301	1.61	-0.40	2.01
321	1.02	1.43	-0.41
2	2.83	2.31	0.52
360	12.84	18.46	-5.62
369	10.05	7.38	2.67
385	3.39	2.33	1.06
390	0.85	1.80	-0.95
399	9.96	11.15	-1.19
226	7.63	8.86	-1.23
420	10.09	9.55	0.54
261	2.93	4.06	-1.13
46	0.15	0.64	-0.49
159	11.03	12.02	-0.99

Muestra	Valor de referencia	Valor predicho	Residuo
196	5.05	5.11	-0.06
338	12.23	14.95	-2.72
392	2.03	1.41	0.62
401	8.20	7.09	1.11

Continuación tabla 12

Fuente: Autor

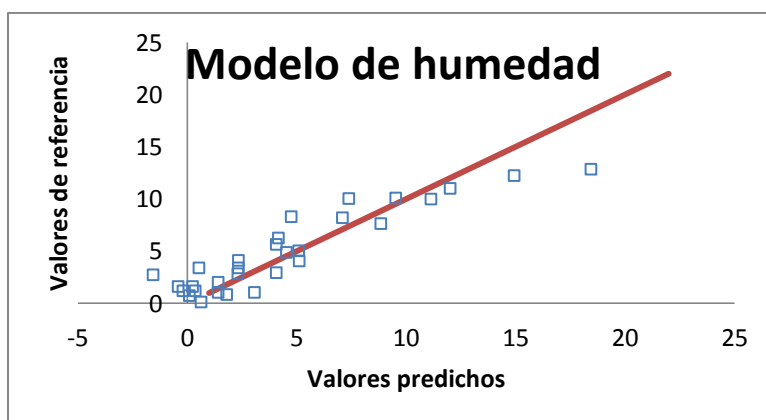


Figura 29. Ajuste del modelo definitivo de predicción para humedad con los resultados de la validación externa (autor).

3.5.2. Modelo de predicción para materia volátil

La figura 30 muestra los coeficientes de regresión estandarizados del modelo PLS para el primer componente. Se puede apreciar la existencia de señales espectrales en los intervalos 667-926, 1377-1616, 2797-3102 cm^{-1} , lo que confirma que esta región fue adecuada y está en concordancia con la literatura.

Dentro de las señales (coeficientes) de mayor peso se tienen principalmente las tensiones alifáticas y aromáticas presentes en los intervalos 3000-2700 cm^{-1} y 3100-3000 cm^{-1} respectivamente, las vibraciones debidas a tensiones carbonilo y tensiones de anillos aromáticos en el intervalo entre 1800 y 1500 cm^{-1} , entre 1000 y 1500 cm^{-1} se presentan bandas debidas a diferentes modos de vibración de estructuras orgánicas. La región entre 700 y 1000 cm^{-1} cuenta con aporte de modos aromáticos de balanceo fuera del plano, y otras debidas a grupos alifáticos.

3.5.2.1. Calibración del modelo para materia volátil

Para la calibración de este modelo de predicción se usaron 400 muestras del conjunto total de muestras pues las restantes se tomaron como elementos para la validación externa. El rango de valores de materia volátil para la construcción de este modelo es de 6.69% hasta 56.20%.

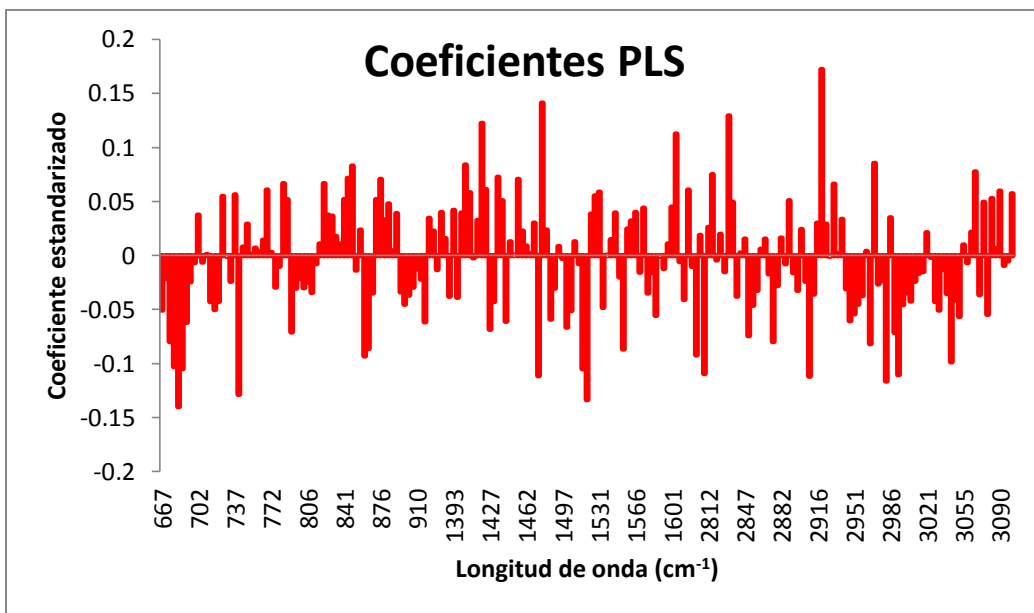


Figura 30. Coeficientes estandarizados de regresión PLS del primer componente para el modelo de materia volátil (autor).

Después de ingresar los valores de referencia en las muestras de calibración y los valores de la primera derivada de los espectros, la herramienta PLS construye el modelo predictivo y evalúa su calidad mediante una validación cruzada. Los parámetros que resumen la calidad del modelo inicial se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de calidad del modelo PLS inicial para materia volátil

Componente	% Variación en Y	R ²	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R ²
1	53.97	53.97	27.21	53.69
2	12.83	66.80	20.80	64.60
3	8.43	75.23	16.99	71.08
4	4.19	79.43	15.06	74.36
5	4.13	83.56	15.79	73.12
6	2.05	85.61	16.71	71.56
7	1.54	87.16	17.20	70.72
8	0.88	88.03	17.41	70.37
9	0.77	88.80	18.22	68.99
10	0.47	89.27	19.01	67.65

Fuente: Autor

La tabla 13 sugiere que el mejor modelo hasta ahora es el de 4 componentes porque tiene la mayor R² de predicción 74.36 (en rojo), sin embargo, el modelo fue depurado posteriormente para conseguir un valor PRESS menor, un R² de predicción mayor, un porcentaje mayor de acumulación de la variabilidad explicada R² que se encuentra en 79.43%, de igual manera de debe disminuir el número de componentes.

El gráfico de dispersión de la figura 31 donde los puntos representan cada una de las muestras usadas en la calibración del modelo de materia volátil, no muestra agrupaciones ni datos discrepantes evidentes, solo se observan puntos dispersos y por tanto estas muestras se seguirán tratando como un solo conjunto.

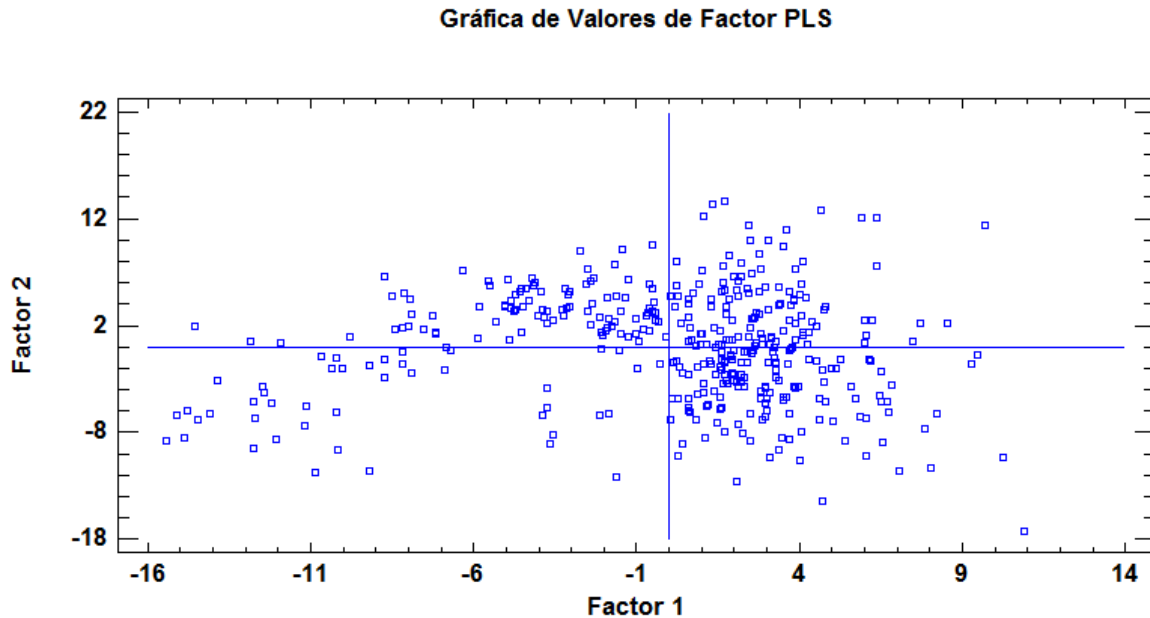


Figura 31. Puntajes (scores) de los componentes 1 y 2 para el modelo inicial de materia volátil (software Statgraphics).

La gráfica de valores predichos frente a los valores de referencia (figura 32), denota una correlación sin depuración del modelo. También se observan algunas muestras (puntos) que se encuentran alejadas de la línea de ajuste en forma aleatoria (por encima y por debajo) y son aquellas que presentan mayor dispersión, y por ende se eliminarán en la depuración del modelo. Para ello se usó la información de los residuos de las predicciones de la validación cruzada (tabla 14) y del apalancamiento (tabla 15). Se detectaron 18 muestras que han de ser revisadas por tener valores residuales más altos que el promedio del conjunto (tabla 14). Por su parte, en la tabla 15 se encuentran relacionadas las muestras que fueron consideradas como muestras de apalancamiento. Estas muestras también deben ser revisadas para conocer qué tipo de influencia están ejerciendo sobre el modelo.

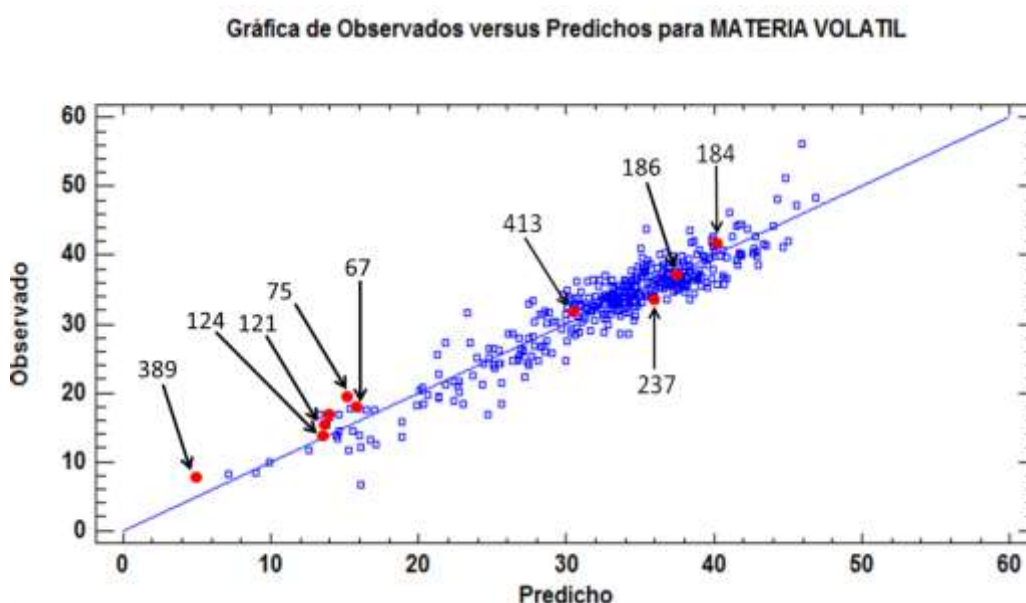


Figura 32. Valores predichos por el modelo inicial de materia volátil contra valores de referencia (software Statgraphics).

Tabla 14. Predicciones y residuos resultantes de la validación cruzada en el modelo inicial de Materia volátil.

Muestra	Materia volátil	Predicho	Residuo	Residuo Estandarizado
14	28.51	34.16	-5.65	-2.26
89	31.72	23.34	8.38	3.38
93	13.59	18.91	-5.32	-2.12
98	43.86	35.44	8.42	3.36
109	56.2	45.93	10.27	4.13
110	46.28	41.08	5.20	2.08
113	51.24	44.87	6.37	2.54
127	32.91	27.42	5.48	2.20
137	28.56	33.65	-5.09	-2.02
141	16.83	24.67	-7.84	-3.22
152	18.47	25.61	-7.14	-2.88
154	43.48	38.37	5.11	2.03
178	40.89	35.01	5.88	2.39
216	27.27	21.78	5.49	2.19
264	33.33	27.70	5.63	2.24
298	24.78	29.96	-5.18	-2.06
318	36.23	30.71	5.52	2.20
345	6.69	16.13	-9.44	-3.78

Fuente: Autor

En relación a las muestras de alto apalancamiento de la tabla 15, todas fueron conservadas, pues presentan residuales pequeños y no aparecen en la tabla 14. En cuanto a la dispersión, se fueron eliminando las muestras por ensayo y error

empezando por aquellas con residuales más altos (ver tabla 14) y evaluando cada vez los parámetros estadísticos del modelo resultante.

Tabla 15. Muestras de apalancamiento (leverage) del modelo PLS inicial para materia volátil.

Muestra	%Materia Volátil	Apalancamiento
57	20.36	0.10
73	16.94	0.18
184	41.7	0.10
235	26.49	0.10
237	33.92	0.40
372	37.77	0.09
413	31.61	0.10
441	8.40	0.34

Fuente: Autor

Como soporte para la depuración del modelo con la estrategia mencionada, se construyó el gráfico de control multivariante T^2 de Hotelling sobre las dos primeras componentes del modelo (ver figura 33), pues son estas las que acumulan la mayor parte de la variabilidad.

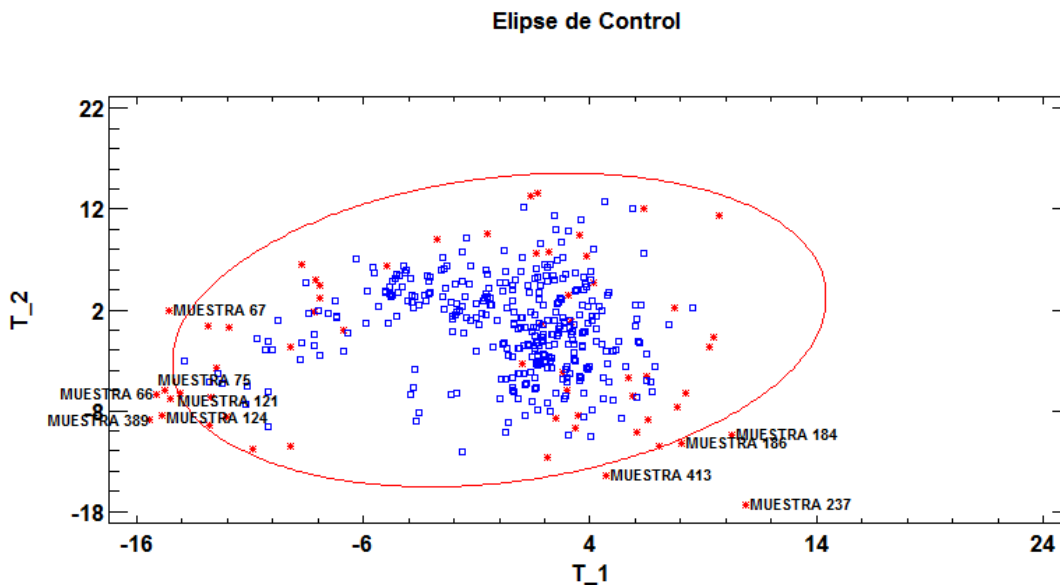


Figura 33. Gráfico de elipse de control T2 para el modelo inicial de materia volátil (software Statgraphics)

La elipse de control enseña 10 muestras que deben revisarse, sin embargo, estas muestras no se encuentran reportadas en la tabla 14 y al ubicarlas en el gráfico de la figura 33, se observa que son muestras influyentes descritas por el modelo, lo cual refuerza la decisión de conservarlas.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el modelo fue optimizado eliminando 24 muestras y evaluando los parámetros estadísticos PRESS y R^2 de predicción después de cada eliminación hasta obtener un modelo final cuyos parámetros de calidad se resumen y comparan con los del modelo inicial (tabla 16). Los

parámetros de calidad de este modelo obtenido se resumen en la tabla 17. Se puede evidenciar la optimización mediante el incremento de la R^2 de predicción y la disminución del PRESS, aunque se mantuvo el mismo número de componentes. Los valores predichos frente a los valores de referencia para este modelo definitivo muestran un mejor ajuste con una mayor R^2 de predicción (0.87) igual a 0.87 y una mayor explicación acumulada de la variabilidad R^2 (86.57).

Tabla 16. Comparativo de parámetros de calidad del modelo PLS definitivo e inicial para materia volátil.

Modelo definitivo				
Componente	% Variación en Y	R^2	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R^2
1	58.48	58.48	20.72	62.30
2	15.10	73.59	11.41	79.25
3	8.53	82.12	8.87	83.87
4	4.45	86.57	7.13	87.03
Modelo inicial				
4	4.19	79.43	15.06	74.36

Fuente: Autor

3.5.2.2. Validación del modelo de materia volátil

En la tabla 17 se muestran los parámetros estadísticos usados en la estimación de la bondad del modelo de predicción para la materia volátil, que son los mismos usado para el modelo de humedad.

Tabla 17. Caracterización del modelo predictivo y definitivo para materia volátil

Muestras excluidas	Componentes	Varianza explicada (%)	RMSEC	R^2 Calibración	RMSEP	R^2 Predicción
24	4	86.57	2.66	0.87	2.39	0.87

Fuente: Autor

Los parámetros RMSEC y la R^2 de predicción de la calibración fueron obtenidos de la validación cruzada y el RMSEP corresponde a la validación externa realizada con 30 muestras que no hicieron parte del conjunto de calibración. Los valores predichos para estas muestras junto con los de referencia se encuentran en la tabla 18 donde se pueden apreciar algunos residuos muy alejados de la media del conjunto, como las muestras 2, 46, 390, 369 y 131. Adicionalmente, la figura 34 muestra una correlación favorable con una R^2 de predicción igual a 0.87 de valores predichos frente a los valores de referencia, para la validación externa. La totalidad de los valores de referencia para las muestras del conjunto de calibración y las predicciones de la validación cruzada se muestran en el anexo 3 debido a la extensión de esta información.

Tabla 18. Datos validación externa del modelo de predicción definitivo de materia volátil

Muestra	Valor de referencia	Valor predicho	Residuo
2	41.39	34.12	7.27
46	15.65	19.78	-4.13
86	35.54	33.48	2.06
91	22.79	26.55	-3.76
100	34.81	33.02	1.79
125	14.61	11.59	3.02
131	34.56	38.40	-3.84
143	31.16	31.63	-0.47
144	36.43	38.34	-1.91
159	33.25	35.51	-2.26
196	35.86	36.25	-0.39
198	32.26	32.38	-0.12
202	18.71	17.96	0.75
210	19.67	20.84	-1.17
226	35.29	35.35	-0.06
246	32.67	31.74	0.93
261	34.44	33.28	1.16
269	30.85	31.10	-0.25
287	36.88	34.46	2.42
301	33.24	29.72	3.52
321	17.31	16.65	0.66
338	39.02	37.58	1.44
360	34.98	35.23	-0.25
369	35.28	39.23	-3.95
385	32.31	32.78	-0.47
390	22.34	26.70	-4.36
392	35.57	32.62	2.95
399	36.15	37.62	-1.47
401	35.78	38.97	-3.19
420	35.43	35.54	-0.11

Fuente: Autor

3.5.3. Modelo de predicción para ceniza

La figura 35 muestra los coeficientes de regresión estandarizados del modelo PLS para el primer componente y también se observan señales espectrales en los intervalos 675-717, 775-802, 852-879, 910-922, 953-1204, 1400-1500 y 3600-3800 cm^{-1} , como se esperaba de acuerdo con lo encontrado en la literatura.

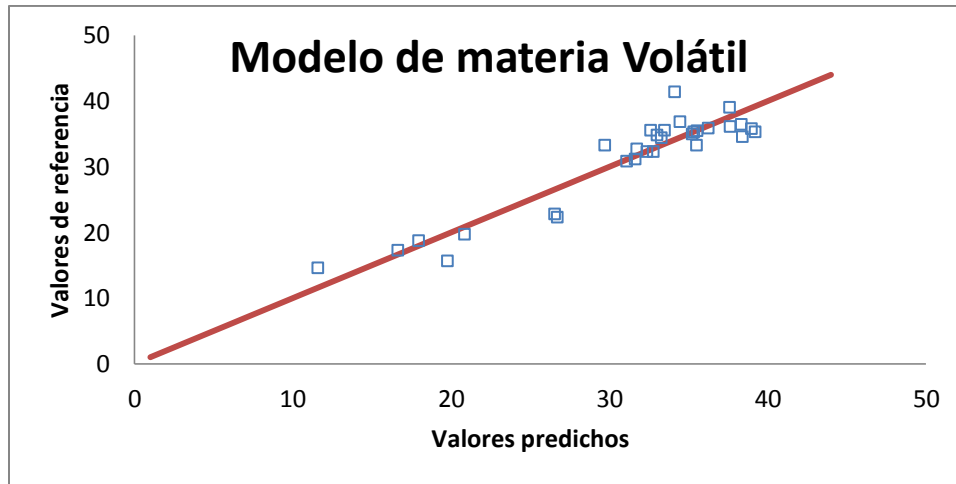


Figura 34. Ajuste del modelo definitivo de predicción para materia volátil (autor)

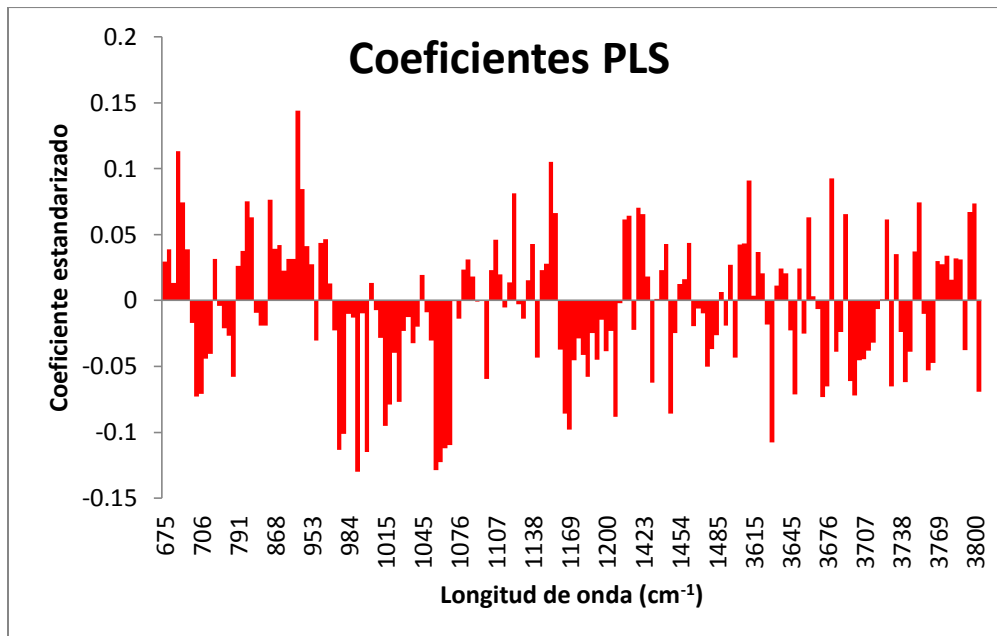


Figura 35. Coeficientes estandarizados de regresión PLS para el primer componente del modelo de ceniza (autor).

Dentro de los coeficientes de mayor peso se tienen bandas de absorción en la región 1200-1100 cm^{-1} indican la presencia de sulfatos. Las absorciones en 1154, 1120 y 679 cm^{-1} están relacionadas con la anhidrita. El Triplete en 679, 613 y 595 cm^{-1} es atribuido a vibraciones de flexión de sulfatos. Bandas a 1447, 875 y 713 cm^{-1} son atribuidas a calcita. La banda en 1447 es debida a la tensión asimétrica de carbonatos y las bandas a 875 y 713 cm^{-1} se asignan a vibraciones de deformaciones asimétricas y simétricas de carbonatos. El cuarzo muestra absorciones en 1164, 1082, 797, 778 y 696 cm^{-1} (Yin et al., 2017). Generalmente la mayoría de las señales por debajo de 1250 cm^{-1} han sido asignadas a minerales de arcilla (Sonibare, Haeger, & Foley, 2010; Painter, Starsinic & Coleman, 1985; Sobkowiak & Painter, 1992; Yu, Tahmasebi, Han, Yin & Li, 2013; Niu, Liu, Yin, Wu

& Zhou, 2016; Van Niekerk, Pugmire, Solum, Painter & Mathews, 2008; Bona & Andrés, 2008; Yin et al., 2017; Van Krevelen, 1993).

3.5.3.1. Calibración del modelo para ceniza

En la calibración de este modelo de predicción se usaron 400 muestras y 30 se tomaron como elementos para la validación externa. El rango de valores disponible para la construcción de este modelo va desde 0.03% hasta 75.46%.

La herramienta PLS construyó el modelo predictivo inicial y evaluó su calidad mediante una validación cruzada. En la tabla 19 se sugiere que el mejor modelo inicial es aquel que cuenta con 8 componentes porque tiene la mayor R^2 de predicción (en rojo en la tabla 19) y el menor valor PRESS, no obstante, el modelo fue depurado para disminuir el PRESS, aumentar la R^2 de predicción y el porcentaje de acumulación de la variabilidad explicada R^2 .

Tabla 19. *Parámetros de calidad del modelo PLS inicial para ceniza*

Componente	% Variación en Y	R^2	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R^2
1	55.62	55.62	39.17	44.53
2	14.41	70.02	33.80	52.14
3	7.67	77.70	32.26	54.32
4	4.38	82.08	26.43	62.58
5	1.66	83.75	24.32	65.57
6	2.09	85.84	23.43	66.82
7	1.62	87.45	22.45	68.20
8	1.01	88.47	21.57	69.45
9	0.67	89.14	22.54	68.09
10	0.31	89.44	21.79	69.14

Fuente: Autor

El gráfico de dispersión de la figura 36 no muestra agrupaciones, patrones ni datos discrepantes evidentes, debido a que solo se observan puntos dispersos estas muestras se seguirán tratando como un solo conjunto.

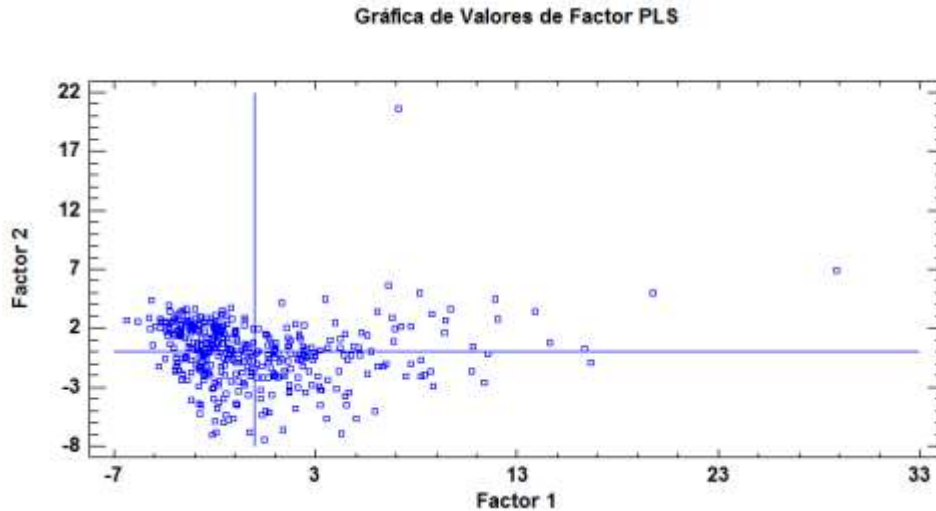


Figura 36. Puntajes (scores) de los componentes 1 y 2 para el modelo inicial de ceniza (software Statgraphics).

La gráfica de valores predichos frente a los valores de referencia (figura 37), denota una buena correlación sin depuración del modelo. También es muy notoria la gran acumulación de muestras en la parte baja de la línea de ajuste, lo cual es debido a que la mayor parte de las muestras presentan contenidos de ceniza hasta el 20% mientras que unas pocas muestras con valores más altos logran ampliar el rango de predicción del modelo.

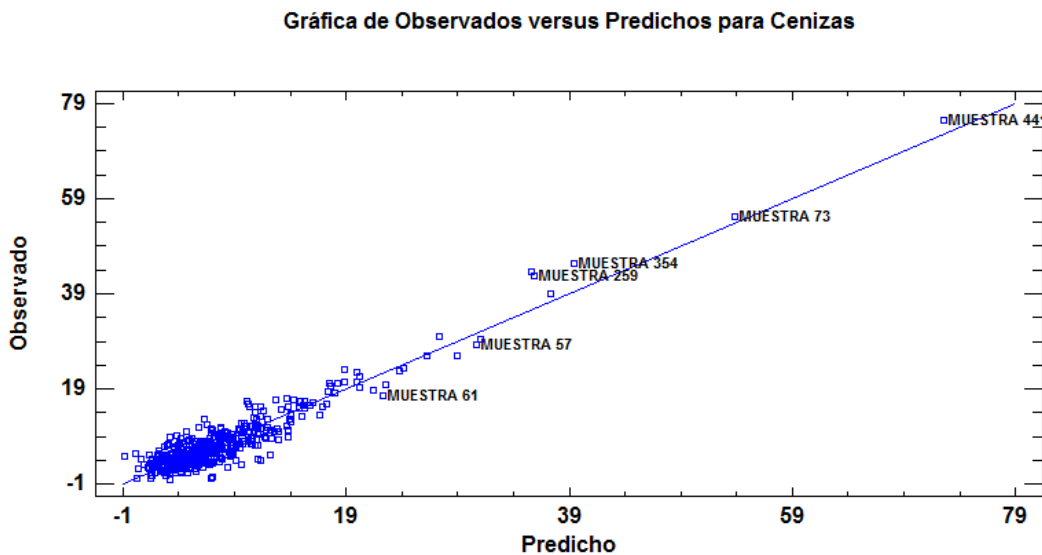


Figura 37. Valores predichos contra valores de referencia para el modelo inicial de ceniza (software Statgraphics).

Para la depuración posterior de este modelo inicial se usó la información de los residuos de las predicciones de la validación cruzada (ver tabla 20) y del apalancamiento (ver tabla 21). Se detectaron 26 muestras que han de ser revisadas debido a que sus valores residuales son más altos que el promedio de

todas las muestras. Por otro lado, en la tabla 21 se encuentran relacionadas las 15 muestras que con altos valores de apalancamiento cuya influencia sobre el modelo debe revisarse.

Tabla 20. *Predicciones y residuos resultantes de la validación cruzada en el modelo inicial de ceniza.*

Muestra	Cenizas	Predicho	Residuo	Residuo Estandarizado
7	8.24	12.94	-4.70	-2.00
38	4.09	11.35	-7.26	-3.01
61	17.68	22.33	-4.65	-2.00
72	4.74	-0.83	5.57	2.32
78	8.81	13.78	-4.97	-2.07
84	15.99	10.22	5.77	2.39
112	0.62	7.02	-6.40	-2.66
114	0.17	6.90	-6.73	-2.78
130	12.55	6.32	6.23	2.61
147	15.38	10.36	5.02	2.08
153	8.96	3.26	5.70	2.37
167	11.55	6.52	5.03	2.10
169	9.14	3.77	5.37	2.23
177	10.21	4.71	5.50	2.28
227	5.53	0.14	5.39	2.23
249	2.44	8.33	-5.89	-2.45
259	42.89	35.89	7.00	3.02
276	43.61	35.57	8.04	3.38
285	4.23	11.08	-6.85	-2.91
286	16.51	10.16	6.35	2.62
354	45.26	39.43	5.83	2.63
359	4.03	9.11	-5.08	-2.11
407	11.03	5.80	5.23	2.21
417	3.25	9.66	-6.41	-2.65
418	5.03	12.26	-7.23	-3.01
441	75.46	72.52	2.94	2.05

Fuente: Autor

Teniendo en cuenta lo anterior, el modelo fue optimizado eliminando por ensayo y error 26 muestras, iniciando por aquellas con los residuales más altos (ver tabla 20) y evaluando cada vez los parámetros estadísticos PRESS y R^2 de predicción de los modelos que se obtenían cada vez. En cuanto al apalancamiento, dentro de estas 26 muestras, son de interés las muestras 61, 259, 354 y 441; pues además del ser muy influyentes para el modelo (ver tabla 21), también presentan residuales altos y fueron eliminadas excepto la muestra 441. Esta muestra fue conservada por su importancia para el modelo debido a que presenta el mayor contenido de ceniza 75.46% y se encuentra sola en el rango alto de la calibración lo que permite ampliar significativamente el alcance de predicción del modelo. Adicionalmente esta muestra presenta el residuo más pequeño de la tabla 20 y es bien descrita por el modelo al observar la figura 37.

Tabla 21. Muestras de apalancamiento (leverage) del modelo PLS inicial para ceniza

Muestra	%Ceniza	Apalancamiento
55	20.54	0.08
57	28.25	0.14
61	17.68	0.09
71	19.50	0.10
73	55.32	0.26
76	10.02	0.09
160	18.78	0.10
179	15.41	0.10
184	4.80	0.12
186	3.07	0.12
237	2.25	0.27
259	42.89	0.09
354	45.26	0.17
365	39.06	0.16
441	75.46	0.65

Fuente: Autor

Los parámetros de calidad del modelo definitivo se resumen en la tabla 22 y se comparan con los parámetros del modelo inicial de 8 componentes. Se evidencia la optimización del modelo mediante el incremento de la R^2 de predicción hasta 0.88, la acumulación de la variabilidad explicada (R^2) hasta 95.54% y la disminución del PRESS a 4.29, aunque se mantuvo el número de componentes.

3.5.3.2. Validación del modelo de ceniza

La estimación de la calidad del modelo de predicción se realizó tomando en cuenta los mismos parámetros estadísticos usados en los modelos de humedad y materia volátil, RMSEC para la calibración y el RMSEP para la validación externa. En la tabla 23 se presentan los parámetros de caracterización del modelo predictivo definitivo.

El RMSEP fue estimado prediciendo el contenido de ceniza para 30 muestras que no hicieron parte de la calibración. Los valores predichos para estas muestras junto con los de referencia se encuentran en la tabla 24, donde se pueden apreciar muestras con residuos muy alejados de la media, como las muestras 86, 159 y 196. Por otro lado, la figura 38 muestra una correlación aceptable con una R^2 de predicción igual a 0.74 para la validación externa. También se observa que la mayor parte de las muestras utilizadas se ubican en el rango medio-bajo y que los mayores residuales pertenecen a muestras ubicadas en esa zona, lo que indica que el tener muchas muestras no garantiza una buena predicción y que las muestras con contenidos altos de ceniza ejercen gran influencia sobre la tendencia del gráfico y por ende en el modelo. La totalidad de los valores de referencia para las muestras del conjunto de calibración y las predicciones de la

validación cruzada se muestran en el anexo 4 debido a la extensión de esta información.

Tabla 22. Comparativo de parámetros de calidad del modelo PLS definitivo e inicial para ceniza.

Modelo definitivo				
Componente	% Variación en Y	R ²	Cuadrado Medio PRESS	Predicción R ²
1	61.44	61.44	7.63	78.84
2	23.87	85.31	5.73	84.10
3	3.59	88.91	6.10	83.08
4	1.61	90.52	5.24	85.47
5	1.70	92.22	5.22	85.53
6	1.55	93.77	4.61	87.22
7	1.15	94.92	4.62	87.19
8	0.62	95.54	4.29	88.09
Modelo inicial				
8	1.01	88.47	21.57	69.45

Fuente: Autor

Tabla 23. Caracterización del modelo predictivo y definitivo para ceniza

Muestras excluidas	Componentes	Varianza explicada (%)	RMSEC	R ² Calibración	RMSEP	R ² Predicción
47	8	95.54	1.39	0.88	2.53	0.74

Fuente: Autor

3.6. EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN Y EXACTITUD

Dentro del conjunto de muestras de carbón, la numero 1 fue seleccionada como patrón de trabajo debido a que se tienen sus resultados de análisis proximales emitidos por el laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, los cuales son comparables con los datos obtenidos por termogravimetría para las muestras usadas en este trabajo. Por tal razón, esta muestra se utilizó como patrón de trabajo y su contenido de humedad, materia volátil y ceniza fue medido 17 veces durante un mes para evaluar la precisión y exactitud de los modelos construidos. En la tabla 25 se encuentran consignados estos resultados.

Tabla 24. Datos validación externa del modelo de predicción definitivo de ceniza

Muestra	Valor de referencia	Valor predicho	Residuo
2	13.57	10.01	3.56
46	0.95	0.55	0.40
86	5.73	11.57	-5.84
91	5.41	5.88	-0.47
100	4.28	0.88	3.40
125	3.51	5.63	-2.12
131	6.18	4.82	1.36
143	8.52	7.97	0.55
144	2.97	4.21	-1.24
159	14.58	18.65	-4.07
196	4.71	0.56	4.15
198	5.18	4.78	0.40
202	13.68	10.56	3.12
210	7.65	3.21	4.44
226	3.39	5.34	-1.95
246	4.12	5.72	-1.60
261	9.20	7.99	1.21
269	22.79	23.81	-1.02
287	10.33	11.28	-0.95
301	5.13	4.44	0.69
321	9.73	5.89	3.84
338	8.83	5.23	3.60
360	5.43	2.97	2.46
369	4.13	1.61	2.52
385	11.21	11.99	-0.78
390	2.70	2.37	0.33
392	12.90	14.91	-2.01
399	1.69	6.99	-5.30
401	1.46	-1.24	2.70
420	3.06	6.09	-3.03

Fuente: Autor

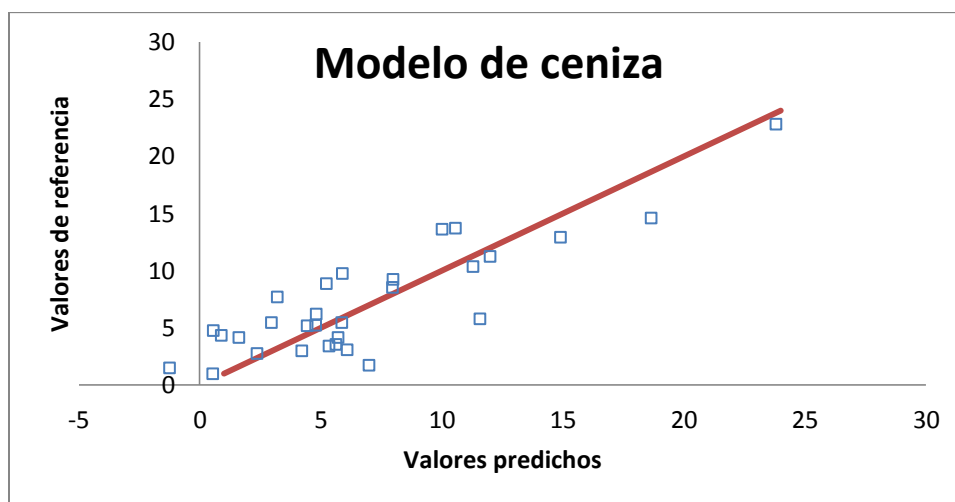


Figura 38. Ajuste del modelo definitivo de predicción para ceniza (autor)

Tabla 25. Resultados de predicción para la muestra 1 (muestra patrón interno)

Muestra 1 (patrón interno)							
%Humedad		%Materia Volátil		%Ceniza		%Carbono Fijo	
Predicciones	Ref.	Predicciones	Ref.	Predicciones	Ref.	Predicciones	Ref.
1.12	1.48	37.89	45.98	4.82	4.95	56.17	47.59
1.9	1.49	35.99	47.98	4.29	4.89	57.83	45.63
1.42	1.51	36.35	47.84	5.69	4.85	56.55	45.8
0.43	1.19	34.61	41.15	4.81	4.94	60.15	52.71
2.37	1.23	34.77	42.44	5.14	3.95	57.72	52.38
1.83	1.26	36.41	42.29	4.3	4.02	57.46	52.44
3.61	1.28	35.37	43.11	6.8	4.07	54.22	51.54
2.19	1.25	36.93	40.87	6.18	4.89	54.7	52.98
3.71	1.24	35.28	41.77	5.31	3.5	55.7	53.48
2.04	1.18	35.68	37.4	5.84	5	56.43	56.42
1.94	1.15	37.98	38.21	6.33	4.9	53.75	55.74
2.37	1.2	34.77	37.98	5.14	4.93	57.72	55.89
3.56	1.15	37.51	38.03	7.05	4.8	51.88	56.03
2.33	1.29	34.1	36.62	6.92	5.73	56.65	56.37
1.12	1.18	36.86	38.3	5.01	4.94	57.01	55.58
2.22	1.21	35.89	37.59	4.31	4.87	57.58	56.34
2.34	1.21	35.87	37.49	6.15	4.84	55.64	56.47
	1.17		37.52		4.88		56.43
	1.24		37.89		4.7		56.18
	1.2		37.71		4.88		56.21
	1.14		36.1		5.91		56.85
	1.16		36.43		5.9		56.5
	1.26		37.26		4.94		56.53
	1.3		37.15		4.82		56.73
	1.28		37.04		4.91		56.76
	1.22		37.3		4.88		56.6
	1.32		37.12		4.83		56.74
	1.38		37.23		4.87		56.52
Media		Media		Media		Media	
2.15	1.26	36.02	39.42	5.53	4.84	56.30	54.48
Desviación estándar		Desviación estándar		Desviación estándar		Desviación estándar	
0.89	0.10	1.15	3.41	0.92	0.51	1.91	3.30
Prueba t	IC 95%	Prueba t	IC 95%	Prueba t	IC 95%	Prueba t	IC 95%
p < 0.000	(-1.23, -0.55)	p < 0.000	(1.68, 5.14)	p = 0.002	(-1.12, -0.26)	p = 0.044	(-3.60, -0.05)

Fuente: Autor. **Ref.:** valores de referencia obtenidos por termogravimetría. **IC 95%:** Intervalo de confianza del 95%.

En cuanto a la precisión, se observa que la desviación estándar de los valores entregados por los modelos de predicción, es menor para la materia volátil y el carbono fijo, y muy cercana al valor de la ceniza, en comparación con los valores de referencia usados en este trabajo, los cuales fueron obtenidos por termogravimetría. Es importante indicar que los valores de análisis proximales para la muestra 1 son totalmente comparables con los datos termogravimétricos, pues las técnicas usadas por la UNAL fueron las ASTM D 3173, 3174, 3175 y 3172, y de acuerdo con la misma ASTM, estas normas son la base de comparación para la norma ASTM D7582 para termogravimetría.

Para evaluar la exactitud, primero se calcularon las medias de los valores de humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo (calculado por diferencia) obtenidos por termogravimetría para la muestra 1; luego, usando los modelos de predicción, también se obtuvieron los valores de humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo (calculado por diferencia) para la misma muestra 1 y se calcularon sus valores medios. Finalmente, se realizó una prueba t para comparar la media de los valores de referencia con la media de los valores predichos. Esta prueba calcula una probabilidad y un intervalo de confianza para la diferencia entre las dos medias mediante el establecimiento de la hipótesis de que las dos medias son estadísticamente iguales (hipótesis nula) con un nivel de significancia del 95%.

Los resultados de la prueba t de comparación de medias indican que para esta prueba, los valores predichos por los modelos no cumplen con el nivel de exactitud usualmente requerido en los laboratorios de ensayo, pues todos los valores de p (probabilidad) obtenidos son menores a 0.05, por lo cual se debe rechazar la hipótesis nula y aceptar la hipótesis alterna, que establece que las medias son diferentes; en otras palabras, los modelos construidos no han alcanzado la exactitud del método termogravimétrico.

Los parámetros de calidad de la predicción RMSEC y RMSEP de los tres modelos se encuentran entre 1.3 y 2.5, y de acuerdo con la literatura, de manera general se considera que un modelo adecuado para cuantificar, tiene valores de RMSEC y RMSEP por debajo de 1 (Naes, Isaksson, Fearm, & Davies, 2002; Bona & Andrés, 2008b; Kang, 2002; Castillo, 2007). Por otro lado, todos los valores de la R^2 de predicción se encuentran por encima de 0.7, lo cual indica que los tres modelos tienen buenas correlaciones (Alciaturi, Escobar, & Vallejo, 1996). Las predicciones del modelo de ceniza son las más alejadas de los valores de referencia, por ende, no es coincidencia que tenga ocho componentes y por tanto un mayor contenido de información irrelevante en la calibración del modelo, mientras que la calidad de los otros dos modelos es muy similar. En las predicciones de la validación cruzada y externa, se pueden apreciar valores con residuales altos y otros muy cercanos a sus valores de referencia, lo cual es indicativo de una gran heterogeneidad en el grupo de muestras de calibración, pues algunas están afectando la calidad predictiva mientras que otras están siendo muy bien descritas por los modelos.

De acuerdo con todo lo anterior y considerando la gran complejidad de los carbones, el potencial de optimización de los modelos es muy grande, dado que

se pueden usar tratamientos espectrales adicionales como la deconvolución, la normalización, la centralización y la corrección de la dispersión, los cuales no estuvieron disponibles; técnicas estadísticas como el análisis cluster para construir modelos de predicción con grupos de muestras más homogéneos y usar un número mayor de muestras para la validación externa de los modelos, pues esto robustece la prueba y podría mejorar los valores de RMSEP (*Andrés & Bona, 2005*).

4. CONCLUSIONES

- La Espectroscopia en el Infrarrojo (IR) con celda de reflectancia difusa en combinación con técnicas de calibración multivariable como los mínimos cuadrados parciales (PLS), es una técnica alternativa a los métodos tradicionales e instrumentales para la estimación del análisis próximo en carbones, presentando ventajas en el tiempo de análisis, menor preparación de la muestra, menor inversión, eliminación de impactos negativos en el ambiente y en la salud humana.
- La información espectral junto con un adecuado tratamiento quimiométrico, puede proporcionar predicciones confiables para el estudio de las propiedades físicas y químicas del carbón. La metodología y los modelos obtenidos para la predicción de los análisis proximales pueden optimizarse hasta el punto de igualar o mejorar los métodos estándar y poder usarse como referencia rápida en compañías pequeñas o análisis en línea para grandes procesadores de carbón.
- Debido a la heterogeneidad del conjunto de muestras, la variabilidad inherente del muestreo y de los datos de referencia, la presencia de datos discrepantes es inevitable y hace que la calidad de los modelos siempre se pueda mejorar. Se necesita por tanto mejores técnicas para la detección de estos datos y una selección más detallada del conjunto de muestras de calibración y de validación externa, no solo en cuanto a características fisicoquímicas, sino también en cuanto a su número.
- Un conjunto grande de muestras no garantiza la robustez del modelo predictivo, pues algunas muestras discrepantes pueden camuflarse en el gran conjunto que las acoge y en la heterogeneidad, por tanto debe establecerse un balance entre número de muestras y su homogeneidad.
- La utilización de los modelos predictivos debe realizarse sobre muestras de la misma naturaleza que aquellas usadas en la calibración de los modelos. De igual manera, los parámetros instrumentales y condiciones generales para la adquisición de espectros de nuevas muestras, deben ser iguales a las establecidas en esta metodología hasta el punto de ser preferible el uso del mismo espectrómetro. Esta es la razón para que los modelos desarrollados sean prácticamente de uso exclusivo de la compañía facilitadora, no obstante, los parámetros instrumentales y toda la metodología puede ser implementada en cualquier lugar, sin importar el tipo de muestras y las condiciones.

- El uso rutinario de los modelos de predicción requiere que estos se mantengan estables y vigentes en el tiempo. Para lograr esto, los modelos deben hacerse más robustos mediante el ingreso de nuevas muestras de calibración, preferiblemente de naturaleza diferente buscando ampliar la aplicabilidad del modelo y su poder predictivo. Adicionalmente, en forma periódica el modelo debe ser evaluado en cuanto a su desempeño ya que las condiciones instrumentales y generales del inicio pueden cambiar de manera obvia y/o inadvertida. Cuando estos cambios sean evidenciados, los modelos deben ser recalibrados y nuevamente validados.

5. RECOMENDACIONES

- Se propone como etapa previa a la construcción de modelos de predicción, un análisis de grupos que genere subconjuntos de muestras basados en características comunes, con lo cual se puedan construir modelos de predicción que describirían mejor las muestras de estos nuevos grupos debido al mayor grado de homogeneidad.
- Usar otros tratamientos espectrales como la segunda derivada, la centralización de datos, normalización, la corrección de la dispersión; los cuales de manera conjunta o separada puedan facilitar o mejorar la etapa de calibración del modelo predictivo.
- Preservando la representatividad y la heterogeneidad del conjunto de muestras, se propone elaborar modelos de predicción con un número menor de muestras de carbón, con objeto de disminuir y facilitar la identificación de muestras discrepantes que puedan afectar los modelos. A la par se sugiere utilizar un número mayor de muestras para realizar la validación externa y disminuir así el valor del parámetro RMSEP de calidad predictiva.
- Desarrollar y estandarizar una metodología para controlar y actualizar continuamente los modelos predictivos mediante evaluaciones periódicas de desempeño e ingreso de nuevas muestras para hacerlos más robustos.
- Implementar esta metodología para la estimación de otros parámetros de interés en el carbón. Tomando ventaja de la disponibilidad de muestras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Acosta, D. (2016). Impactos Ambientales de la minería de Carbón y su relación con los problemas de salud de la población del municipio de Samacá (Boyacá), según reportes ASIS 2005-2011. Bogotá D.C., Colombia: Especialización en educación y gestión ambiental. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Alciaturi, C. E., Escobar, M. E., & Vallejo, R. (1996). Prediction of coal properties by derivative DRIFT spectroscopy. *Fuel*, 75(4), 491-499.
- Allardice, D. J., & Evans, D. G. (1978). Chapter 7 - Moisture in Coal. En C. Karr, *Analytical Methods for Coal and Coal Products* (págs. 247-262). New York: Academic Press.
- Andrés, J. M., & Bona, M. T. (2005). Analysis of coal by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 123-132.
- ASTM- American Society for Testing Materials. (1998). ASTM D 388-98a. Standard Classification of Coals by Rank. *Annual Book of ASTM Standards*, 188-193.
- ASTM D2013/D2013M. (2012). Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis.
- ASTM D7582. (2012). Proximate Analysis of Coal and Koke by Macro Thermogravimetric Analysis.
- ASTM-American Society for Testing Materials. (2005). *ASTM E-1655-05. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- Blanco, M., Beneyto, R., Castillo, M., & Porcel, M. (2004). Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 143-148.
- Bona, M. T., & Andrés, J. M. (2007). Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: Hierarchical and linear discriminant analysis. *Talanta*, 72, 1423-1431.
- Bona, M. T., & Andrés, J. M. (2008). Application of chemometric tools for coal classification and multivariate calibration by transmission and drift-mid infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 624, 68-78.
- Bona, M. T., & Andrés, J. M. (2008). Reflection and transmission mid-infrared spectroscopy for rapid determination of coal properties by multivariate analysis. *Talanta*, 74, 998-1007.
- Brereton, R. G. (2000). Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *The Analyst*, 2125-2154.
- Brereton, R. G. (2007). *Applied Chemometrics for Scientists*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

- Castillo, M. (2007). *Aplicación de la Espectroscopia NIR al Control Analítico de Procesos de la Industria Química. Tesis Doctoral*. Bellaterra: Departamento de Química. Unidad de Química Analítica. Grupo de Quimiometría Aplicada. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Derbyshire, F. (1991). Vitrinite structure: alterations with rank and processing. *Fuel*, 276-284.
- Ferré, J. (2004). Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo. *Técnicas de Laboratorio*, 986-989.
- Ferré, J. (2006). Calibración multivariante en el análisis cuantitativo. El modelo inverso. *Técnicas de Laboratorio*, 262-266.
- Fredericks, P. M., Kobayashi, R., & Osborn, P. R. (1987). Rapid analysis of coal blends by diffuse reflectance FT-i.r. spectrometry. *Fuel*, 66, 1603-1608.
- Fuller, E. L., & Smyrl, N. R. (1985). Chemistry and structure of coals. Diffuse reflectance IR spectroscopy equipment and techniques. *Fuel*, 1143-1150.
- Fuller, M. P., Hamadeh, I. M., Griffiths, P. R., & Lowenhaupt, D. E. (1982). Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals. *Fuel*, 61, 529-536.
- Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1-17.
- Gemperline, P. J. (2006). Introduction to Chemometrics. En P. Gemperline, *Practical Guide to Chemometrics* (Second edition ed.). Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC.
- Given, P. H., & Yarzab, R. F. (1978). Chapter 20. Analysis of the Organic Substance of Coals: Problems Posed by the Presence of Mineral Matter. En C. Karr, *Analytical Methods for Coal and Coal products* (págs. 3-41). New York: Academic Press.
- Gupta, R. (2007). Advanced Coal Characterization: A Review. *Energy & Fuels*, 451-460.
- Hanrahan, G., Udeh, F., & Patil, D. G. (2005). Multivariate Calibration Techniques. En P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole, *Encyclopedia of analytical Science. Vol. 2. Chemometrics and Statistics* (2nd. Edition ed., págs. 27-32). Elsevier Ltd.
- Ingeominas. (2004). *El carbón colombiano: recursos, reservas y calidad*. Bogotá.
- Kang, M. (2002). *Quantification of soil organic carbon using mid and near drift spectroscopy*. Master of Science Thesis. Texas A&M University.
- Khoshhesab, Z. M. (2012). Reflectance IR Spectroscopy. En T. Theophile, *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology* (págs. 233-244). InTech.

- Krishnaiah, J., Lawrence, A., & Dhanuskodi, R. (2012). Artificial Neural Networks Model for Predicting Ultimate Analysis using Proximate Analysis of Coal. *International Journal of Computer Applications*, 9-13.
- Lamus, C. (2010). *Uso de analisis multivariado en la determinacion SARA de crudos mediante la Espectroscopía NIR. Tesis de Maestría*. Bucaramanga: Escuela de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Industrial de Santander.
- Larsen, J., Green, T., & Kovac, J. (1985). The nature of the macromolecular network structure of bituminous coals. *The Journal of Organic Chemistry*, 4729-4735.
- Martens, H., & Naes, T. (1989). *Multivariate Calibration*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Mazumder, B. (2012). *Coal Science and Engineering*. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt Ltd.
- Melendez, R. B. (2001). *The Characterization and Combustion of South American Coals (Thesis for the degree of Doctor of Philosophy)*. Nottingham: School of Chemical, Environmental and Mining Engineering. University of Nottingham.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. España: Prentice Hall.
- Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002). *A User Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester, UK: NIR Publications.
- Niu, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D., & Zhou, C. (2016). Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR. *Fuel*, 1-10.
- Orrego, J. A., Cabanzo, R., & Mejía, E. (2010). Structural study of colombian coal by Fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Revista Mexicana de Física*, 56(3), 251-254.
- Painter, P. C., & Snyder, R. W. (1980). The Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the characterization of coal structure. *Am Chem Soc. Div Fuel Chem. Prepr.*, 46-57.
- Painter, P., Starsinic, M., & Coleman, M. (1985). Determination of functional groups in coal by Fourier transform interferometry. *Fourier transform infrared spectroscopy*, 169-240.
- Pike Technologies. (25 de Julio de 2017). *Diffuse Reflectance - Theory and Applications - Pike Technologies*. Obtenido de https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKewiy52476XVAhVM04MKHREWCnoQFgg2MAE&url=http%3A%2F%2Fwww.piketech.com%2Ffiles%2Fpdfs%2FPIKE_Diffuse-Reflectance-Theory-Applications.pdf&usg=AFQjCNFhNL8GwwqJh0De4R_KB0-

- Saulsberry, J., Schafer, P., & Schraufnagel, R. (1996). *A Guide to Coalbed Methane Reservoir Engineering*. Report GRI-94/0397, Gas Research Institute, Chicago, Illinois, USA.
- Schweinfurth, S. P. (2009). An Introduction to Coal Quality. En B. S. Pierce, & K. O. Dennen, *The National Coal Resource Assessment Overview* (pág. 16). Virginia: U.S. Geological Survey Professional Paper 1625-F.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. United States of America: John Wiley & Sons Inc.
- Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. En M. A. Farrukh, *Advanced Aspects of Spectroscopy* (págs. 49-84). InTech.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill.
- Smith, B. C. (2002). *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*. San Diego, California: Academic Press.
- Sobkowiak, M., & Painter, P. (1992). Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-ir: studies of coal extracts. *Fuel*, 1105-1125.
- Solomon, P. R. (1981). Coal Structure and Thermal Decomposition. En B. D. Blaustein, B. C. Bockrath, & S. Friedman, *New Approaches in Coal Chemistry* (págs. 61-71). Pittsburgh: American Chemical Society ACS.
- Sonibare, O. O., Haeger, T., & Foley, S. F. (2010). Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR Spectroscopy. *Energy*, 5347-5353.
- Speight, J. G. (2013). *The Chemistry and Technology of Coal* (Third ed.). Boca Ratón, Florida, Estados Unidos: CRC Press.
- Spiro, C., & Kosky, P. (1982). Space-filling models for coal. 2. Extension to coals of various ranks. *Fuel*, 1080.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.
- Suzuki, E. M., & Gresham, W. R. (1986). Forensic Science Applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS): I. Principles, Sampling Methods, and Advantages. *Journal of Forensic Sciences, JFSCA*, 31(3), 931-952.
- Tewalt, S. J., Finkelman, R. B., Torres, I. E., & Simoni, F. (2006). World Coal Inventory: Colombia. En A. W. Karlsen, S. J. Tewalt, L. J. Bragg, & R. B. Finkelman, *World Coal Inventory: South America* (págs. 132-157). Reston VA: U.S. Geological Survey.
- Van Krevelen, D. W. (1993). *Coal*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.

- Van Niekerk, D., Pugmire, R. J., Solum, M. S., Painter, P. C., & Mathews, J. P. (2008). Structural characterization of vitrinite-rich and inertinite-rich Permian-aged South African bituminous coals. *International Journal of Coal Geology*, 290-300.
- Ward, C. R., & Suárez-Ruiz, I. (2008). Introduction to Applied Coal Petrology. En I. Suárez-Ruiz, & J. C. Crelling, *Applied Coal Petrology* (págs. 1-18). Burlington: Elsevier Ltd.
- Wold, H. (1966). Estimation of principal components and related models by iterative least squares. En P. R. Krishnaiah, *Multivariate Analysis* (págs. 391-420). New York: Academic Press.
- Yin, Y., Yin, J., Zhang, W., Tian, H., Hu, Z., Ruan, M., . . . Chen, D. (2017). FT-IR and micro-Raman spectroscopic characterization of minerals in high-calcium coal ashes. *Journal of the Energy Institute*, 1-8.
- Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Yin, F., & Li, X. (2013). A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization. *Fuel Processing Technology*, 9-20.
- Zimmerman, R. E. (1979). *Evaluating and Testing the Coking Properties of Coal*. San Francisco CA: Miller Freeman & CO.

6. ANEXOS

1. Valores de referencia de análisis próximos de muestras de carbón obtenidos por termogravimetría.
2. Valores de referencia y predicciones resultantes de la validación cruzada para el modelo de humedad.
3. Valores de referencia y predicciones resultantes de la validación cruzada para el modelo de materia volátil.
4. Valores de referencia y predicciones resultantes de la validación cruzada para el modelo de ceniza.