

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE CARBONES COLOMBIANOS  
DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR) Y MÉTODOS  
QUIMIOMÉTRICOS.**

**CAMILO ANDRÉS SÁNCHEZ TORRADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CARBONES COLOMBIANOS  
DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR) Y MÉTODOS  
QUIMIOMÉTRICOS.**

**CAMILO ANDRÉS SÁNCHEZ TORRADO**

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

**Director**

**RAFAEL CABANZO HERNANDEZ**

**FÍSICO, M.Sc.**

**Codirector**

**ENRIQUE MEJÍA OSPINA**

**QUÍMICO, Ph. D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

*A mis padres y hermana por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien.*

*A mi familia y amigos por su compañía y colaboración.*

*Muchas gracias.*

*Camilo*

## **AGRADECIMIENTOS**

La más sincera gratitud a los profesores Enrique Mejía Ospina y Rafael Cabanzo Hernández por la oportunidad brindada, sus valiosos aportes y la confianza depositada para llevar a término este trabajo.

Al apoyo suministrado por el profesor Ambrosio Carrillo Carrillo mediante la colaboración técnica en el desarrollo de las pruebas cuantitativas de las propiedades fisicoquímicas.

A los compañeros del laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) en especial a Lesly Viviana Meléndez Correa por su orientación y completa disposición para enseñarme en este proceso de aprendizaje

## CONTENIDO

### INTRODUCCION.

1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
2.	JUSTIFICACION. ....	16
3.	OBJETIVOS .....	17
3.1.	OBJETIVO GENERAL.....	17
3.2.	OBJETIVO ESPECIFICOS.....	17
4.	MARCO TEÓRICO.....	18
4.1	EL CARBÓN. ASPECTOS GENERALES .....	18
4.2	CLASIFICACION FISICOQUÍMICA.....	20
4.2.1	Clasificación ASTM.....	20
4.3	PARÁMETROS DEL CARBÓN.....	21
4.3.1	Humedad total (ASTM D3302). ....	21
4.3.1.1	Humedad superficial. ....	21
4.3.1.2	Humedad residual (ASTM D3173).....	22
4.3.2	Materia volátil (ASTM D3175). ....	22
4.3.3	Poder Calorífico (ASTM D5865). ....	22
4.3.3.1	Poder calorífico inferior.....	23
4.3.3.2	Poder calorífico superior. ....	23
4.3.4	Cenizas (Cz. ASTM D3174). ....	23
4.3.5	Carbono fijo (CF. ASTM D 3174). ....	24
4.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	25
4.4.1	Aspectos Fundamentales.....	25
4.4.2	Reflectancia Total Atenuada (ATR).....	26
4.5	QUIMIOMETRÍA.....	28
4.5.1	Calibracion Multivariable .....	29
4.5.1.1	Clasificación Métodos de calibración multivariable.....	31
4.5.1.2	Construcción de modelos de calibración multivariable .....	31
4.5.2	Métodos basados en reducción de variables.....	32
4.5.2.1	Análisis por componentes principales (PCA).....	33
4.5.3	Técnicas de pre-tratamiento de datos.....	34

4.5.3.1	Regresión por mínimos cuadrados parciales (regresión PLSR).....	35
4.6	VALIDACIÓN DEL MODELO .....	37
4.7	PREDICCIÓN DE MUESTRAS DESCONOCIDAS .....	39
5.	ESTADO DEL ARTE.....	41
6.	METODOLOGÍA.....	44
6.1	SELECCIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS .....	45
6.1.1	Preparación de las muestras .....	46
6.1.2	Determinación de la humedad y porcentaje de ceniza.....	46
6.1.3	Determinación del poder calorífico superior (PCS) de carbones minerales colombianos.....	47
6.1.4	Determinación del porcentaje de materia volátil (%Mv) .....	50
6.1.5	Determinación del porcentaje carbono fijo (%CF).....	50
6.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR).....	52
6.2.1	Adquisición de espectros MIR .....	53
6.2.2	Verificación del desempeño del espectrómetro.....	53
6.2.3	Análisis de espectros MIR de las 29 muestras de carbón mineral.....	54
6.3	PROCESAMIENTO DE DATOS ESPECTROSCÓPICOS.....	56
7.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	58
7.1.	ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA) .....	58
7.2.	REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS).....	65
7.2.1.	Modelo PLS para la predicción del poder calorífico superior (P.C.S).....	66
7.2.2.	Modelo PLS para la predicción del porcentaje de cenizas (%Cz) .....	72
7.2.3.	Modelo PLS para la predicción del porcentaje de materia volátil (%Mv).....	76
7.2.4.	Modelo PLS para la predicción del porcentaje de Carbono fijo (% CF).....	80
8.	CONCLUSIONES.....	84
9.	RECOMENDACIONES.....	85
	REFERENCIAS .....	86
	BIBLIOGRAFÍA.....	90

## LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. <i>Proceso de carbonificación del carbón.</i> .....	19
Tabla 2. <i>Clasificación ASTM. Clasificación de los rangos de maduración de los carbones. Límites por % de carbono fijo, material volátil, poder calorífico.</i> .....	21
Tabla 3. <i>Identificación de tipos de minerales debido al % cenizas.</i> .....	24
Tabla 4. <i>Resultados del análisis próximos y poder calorífico</i> .....	51
Tabla 5. <i>Parámetros del espectrómetro</i> .....	53
Tabla 6. <i>Tipos de normalización. Desviación estándar de los espectros obtenidos por Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)</i> .....	57
Tabla 7. <i>Varianza explicada por los componentes principales de las 29 muestras de carbón mineral</i> .....	58
Tabla 8. <i>Numeración de las muestras analizadas para los métodos Quimiométricos.</i> .....	59
Tabla 9. <i>Parámetros estadísticos del modelo de PLS de calibración para el poder calorífico.</i> .....	66
Tabla 10. <i>Validación interna del modelo de predicción (P.C.S)</i> .....	71
Tabla 11. <i>Validación externa PLS para poder calorífico.</i> .....	72
Tabla 12. <i>Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje de cenizas (%Cz).</i> .....	72
Tabla 13. <i>Validación interna del modelo de predicción para el %Cz.</i> .....	75
Tabla 14. <i>Validación externa PLS la predicción del %Cz.</i> .....	76
Tabla 15. <i>Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje de Materia volátil (%Mv).</i> .....	76
Tabla 16. <i>Validación interna del modelo de predicción para el %Mv.</i> .....	79
Tabla 17. <i>Validación externa del modelo de predicción para el %Mv.</i> .....	80
Tabla 18. <i>Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje carbono fijo (%CF).</i> .....	80
Tabla 19. <i>Validación interna del modelo de predicción para el porcentaje de Carbono fijo (%CF).</i> .....	82
Tabla 20. <i>Validación externa del modelo de predicción para el %CF.</i> .....	83

## LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR.....	26
Figura 2. Suavizado de una señal espectroscópica utilizando una ventana de 21 puntos y un polinomio de 3er grado.....	34
Figura 3. Descripción gráfica del método de regresión PLS.....	37
Figura 4. Esquema de la metodología.....	45
Figura 5. Esquema del proceso para determinar el poder calorífico de carbones. ....	48
Figura 6. a. Equipo Calorimétrico. b. Bomba Calorimétrica. Laboratorio de pirometalurgia UIS.....	48
Figura 7. a. Espectro de repetibilidad. – mina cuaron b. Espectro de repetibilidad mina diamante c. Desviación estándar de las muestras .....	54
Figura 8. a. espectros originales b. Bandas de absorción de los carbones.....	55
Figura 9. Espectros IR (FTIR-ATR) Normalizados .....	55
Figura 10. Gráfico de Scores de los primeros componentes principales (PC1 vs PC2) de las 29 muestras de Carbón.....	60
Figura 11. Gráfico de Scores de los primeros componentes principales (PC1 vs PC2) de las 29 muestras de Carbón. ....	61
Figura 12. Gráfico de Hotelling $T^2$ para los PC <sub>5</sub> de las 29 muestras carbón mineral.....	62
Figura 13. a. grafico scores b. grafico loadings forma lineal.....	63
Figura 14. Gráfica de X-Loadings. Modelo PLS poder calorífico. ....	64
Figura 15. Predicción vs Referencia del modelo de predicción de poder calorífico.....	67
Figura 16. Gráfica de varianza explicada en el modelo PLS de poder calorífico. ....	68
Figura 17. Gráfica de los errores RMSEC Y RMSEP calculados en función de los PCs usados para el modelo de PLS de poder calorífico. ....	69
Figura 18. Gráfico del Coeficiente de regresión ponderado.....	69
Figura 19. Modelo PLS de predicción del contenido de %Cz con PC <sub>5</sub> .....	74
Figura 20. Modelo PLS de predicción del contenido de %Mv. con PC <sub>6</sub> .....	78
Figura 21. Modelo PLS de predicción del contenido de Carbono fijo (%CF).....	81

## RESUMEN

### TÍTULO

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CARBONES COLOMBIANOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.\*

### AUTOR

CAMILO ANDRES SANCHEZ TORRADO\*\*

### PALABRAS CLAVE

Carbón mineral, Espectroscopía (FTIR-ATR), propiedades fisicoquímicas, Quimiometría.

### DESCRIPCIÓN

En este trabajo se analizaron 29 muestras de diferentes regiones carboníferas de Colombia con las cuales se desarrollaron 4 modelos estadísticos que permiten predecir las propiedades fisicoquímicas de una forma rápida y con resultados efectivos de caracterización. Las muestras analizadas fueron suministradas por el laboratorio de espectroscopia atómica molecular (LEAM) y la determinación de los modelos se realizó correlacionando las señales espectrales (MIR-ATR) con la composición porcentual de ceniza, carbono fijo, materia volátil y poder calorífico; mediante el análisis de componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

A partir del análisis de varianza del espectro infrarrojo se determinó que tres zonas del espectro ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750-1050\text{ cm}^{-1}$  y  $900-700\text{ cm}^{-1}$ ) indican las diferencias estructurales, que permiten clasificar al carbón por rango. Las propiedades de: humedad, carbono fijo, materia volátil, cenizas y poder calorífico de cada muestra se determinaron usando los estándares establecidos por American Society for Testing and Materials (ASTM).

La validación cruzada para cada uno de los modelos PSL mostró resultados satisfactorios para la predicción de las propiedades fisicoquímicas con errores estándar de predicción de 1.30% para el poder calorífico, 20.08% (cenizas), 13.12% (materia volátil) y 4.21% (carbono fijo), de modo similar se obtuvieron coeficientes de correlación ( $R^2$ ) entre los valores predichos y de referencia superiores a 0,95.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Físico. **M.Sc.**

## SUMMARY

### TITLE

PREDICTION PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COLOMBIAN COAL USING INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR-ATR) AND METHODS CHEMOMETRICS.\*

### AUTHOR

CAMILO ANDRES SANCHEZ TORRADO\*\*

### KEYWORDS

Coal, Spectroscopy (FTIR-ATR), physicochemical properties, chemometrics.

### DESCRIPTION

In this work 29 coal samples from different regions of Colombia were analyzed for to develop four statistical models which predict physicochemical properties in an fast and effective way with effective results of characterization. The samples analyzed were provided by laboratory of atomic and molecular spectroscopy (LEAM). Determination of models was performed by correlating the spectral signals (MIR-ATR) with the percentage composition of ash, fixed carbon, volatile matter and calorific value, by principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS).

From the analysis of variance of the infrared spectrum, it was determined that three areas of the spectrum (3000-2800 cm<sup>-1</sup>, 1750-1050 cm<sup>-1</sup> and 900-700 cm<sup>-1</sup>) indicate structural differences, for classifying coal by rank . Properties: moisture, fixed carbon, volatile matter, ash and heat value of each sample was determined using the standards established by American Society for Testing and Materials (ASTM).

Cross-validation for each of the PSL showed successful models for the prediction of physicochemical properties with standard errors of prediction of 1.30% for the calorific value, 20.08% (ash), 13.12% (volatile matter) and 4.21% (carbon fixed), similarly correlation coefficients (R<sup>2</sup>) greater than 0.95 between the predicted and reference values was obtained.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Físico. **M.Sc.**

## INTRODUCCIÓN

El carbón es un combustible fósil que se originó a partir de la descomposición de material vegetal en zonas pantanosas, lagunares o marinas de poca profundidad; la formación de carbón se inició durante el periodo carbonífero, conocido como la primera era del carbón, que comprende desde hace 360 a 290 millones de años. Los procesos fisicoquímicos y bioquímicos junto con los efectos de presión y temperatura sufridos por la materia orgánica dan lugar a carbones de distinto rango, comúnmente llamado “madurez orgánica”. Inicialmente, la turba se convierte en lignito o “carbón marrón”, que son tipos de carbón con una madurez orgánica baja. Durante muchos millones de años, los efectos continuos de temperatura y presión han producido cambios en el lignito, aumentando progresivamente su madurez orgánica y transformándolo en la gama de carbones denominados “subituminosos. Este a la vez se somete a más cambios fisicoquímicos hasta que se hacen más duros y negros, formando los carbones “bituminosos” o carbones minerales. Sucesivamente el aumento progresivo de la madurez orgánica continúa hasta formar la antracita. Esta clasificación nos permite conocer los niveles de carbón progresivamente y su capacidad de poder calorífico proporcional a su ciclo de formación [1,2].

La minería de carbón se desarrolla en el transcurso de los siglos, hasta llegar a su apogeo en la época de la “Revolución Industrial”, considerándose como la edad de oro, debido a la utilización en las fundiciones de hierro y combustible de las máquinas de vapor [2].

El carbón suministra el 25% de la energía primaria consumida por el mundo, ocupando el segundo lugar después del petróleo. La producción global del carbón se encuentra al mismo nivel de otros compuestos fósiles energéticos como el petróleo y gas natural, aunque sus reservas son considerablemente pequeñas. En Colombia, en los últimos años se ha consolidado como el segundo producto

energético de exportación nacional después del petróleo y se estima que bajo las condiciones de mercado actuales, podría superar las exportaciones de petróleo [1].

Situaciones vividas como la crisis del petróleo de los años 70, generó un alza en los precios de los combustibles derivados de este, potencializando al carbón en diferentes aplicaciones, entre estas, la generación de energía eléctrica o vapor para usos industriales, observándose un consumo aproximadamente de 80% de carbón, mientras que, en una menor proporción, se emplea en los sectores siderúrgico, cementero y en aplicaciones de menor importancia como carbón activado para la filtración del agua, materiales de relleno y fabricación de pigmentos. Prácticamente todo el carbón se utiliza en procesos de combustión y coquizado [2].

La calidad comercial de un carbón depende de propiedades tales como, la capacidad calorífica, materia volátil, composición elemental, carbono fijo, cenizas, humedad y rango. Para determinar la calidad del carbón, se utilizan distintas metodologías, muchas de ellas costosas y con gran consumo de tiempo. Por tal motivo, surge la necesidad de determinar estas propiedades fisicoquímicas de manera predictiva, despertando un gran interés en el sector minero energético por la creciente necesidad de contar con información detallada para el seguimiento, control calidad y optimización de procesos comerciales.

En este trabajo se propone desarrollar modelos predictivos de algunas propiedades fisicoquímicas del carbón, basados en el uso de una técnica versátil, no destructiva como es la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), en combinación con métodos de análisis quimiométricos tales como el análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), los cuales permiten a partir de procesos multivariados de forma rápida y confiable la predicción de diferentes propiedades [3].

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Colombia cuenta con grandes reservas de carbón y una participación en la producción mundial del 6.3%, siendo el sexto exportador de carbón en el mundo. El 95% de las reservas del país se ubican en los departamentos de La Guajira, Cesar, Norte de Santander, Cundinamarca, Boyacá, Valle del Cauca y Cauca [1,4].

El carbón es una roca sedimentaria compuesta principalmente por una fracción orgánica (macerales) y, en menor proporción, por una fracción inorgánica que contiene agua y gases en poros submicroscópicos y minerales.

El material mineral y en particular, nitrógeno y azufre, tienen importancia marcada en la calidad del carbón debido a su relevancia en problemas de tipo ambiental y en los procesos de conversión. La calidad del carbón está relacionada con su poder calorífico y es afectada por la polución que se pueda generar en los procesos de combustión y conversión [1].

Para determinar la calidad del carbón existen múltiples ensayos que sirven para conocer los diferentes contenidos elementales y propiedades fisicoquímicas, sin embargo a pesar que se han desarrollado equipos automatizados para la realización de los procedimientos, estos requieren grandes cantidades de tiempo y dinero para ejecución.

Con esta investigación se busca aportar desde la química analítica a la predicción de propiedades fisicoquímicas a partir de datos estructurales de alta precisión y fácil adquisición que permitirán generar de manera rápida y efectiva datos de calidad y control de los carbones mejorando los tiempos de respuesta dados por las técnicas tradicionales.

## 2. JUSTIFICACION.

En los últimos años, la combinación de métodos quimiométricos y técnicas analíticas como espectrometría de masas, espectroscopía raman e infrarroja se ha convertido en una forma innovadora para predecir las propiedades fisicoquímicas de una gran variedad de muestras complejas, especialmente en el campo de alimentos y energético. En este último, el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la universidad Industrial de Santander ha desarrollado importantes investigaciones para predecir las propiedades fisicoquímicas de los crudos y carbones colombianos [5,6].

El desarrollo de estos estudios proporciona información de las propiedades fisicoquímicas de los carbones de manera rápida y económica comparado con los métodos tradicionales en los cuales los tiempos de respuesta, costos y gastos de reactivos son mayores, generando para la industria carbonífera una alternativa prometedora de reemplazo de los métodos tradicionales de evaluación de calidad de sus productos sin salirse de los lineamientos de las normas internacionales.

Con el fin de contribuir al conocimiento del carbón del país y de sus propiedades fisicoquímicas se implementó un modelo predictivo en carbonos de diferentes regiones mediante la utilización de la técnica espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) y métodos de análisis multivariable como el análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) [7].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL.**

Desarrollar modelos predictivos de propiedades fisicoquímicas para diferentes carbones colombianos, a partir de datos obtenidos mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) combinado con métodos Quimiométricos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) y análisis por componentes principales (PCA).

#### **3.2. OBJETIVO ESPECIFICOS.**

- Determinar las propiedades fisicoquímicas del carbón (poder calorífico, materia volátil, humedad y cenizas) basado en las normas internacionales de la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M).
- Adquisición de los espectros infrarrojos mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) en el rango del infrarrojo medio (MIR).
- Aplicación del análisis por componentes principales (PCA), para visualizar las agrupaciones naturales de las muestras e identificar las variables espectroscópicas más importantes.
- Construcción de modelos estadísticos por mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de datos espectroscópicos infrarrojos para predecir las propiedades fisicoquímicas del carbón.

## **4. MARCO TEÓRICO**

### **4.1 EL CARBÓN. ASPECTOS GENERALES**

El carbón, es un agregado heterogéneo de componentes orgánicos provenientes de material vegetal (macerales) y en menor proporción por minerales, que contienen gases y agua en poros submicroscopicos. Así mismo, resultan de la condensación de anillos polinucleares carboxílicos, donde su composición y estructura está fundamentada de los elementos carbono, hidrogeno y oxígeno, complementándose con nitrógeno y azufre [4].

La formación del carbón es un proceso que consta de dos etapas características, la fase bioquímica que nos determina el tipo de carbón y la fase metamórfica que nos indica el rango de este mismo. En la fase bioquímica los componentes vegetales como la madera, algas o esporas deben preservarse de medios oxidativos y microbianos, por este hecho el origen del carbón se desarrolló en zonas pantanosas donde toda la materia vegetativa fue cubierta por el agua, inhibiendo la acción de los microorganismos y limitando el ingreso de oxígeno, evitándose la putrefacción de las sustancias vegetales [4].

Se cree que la fase geoquímica sucedió en un tiempo muy corto, un millón de años en el transcurso de 300 millones de años que nos separan del periodo carbonífero, que sometidos a cambios de temperatura y presión nos indicarían la evolución metamórfica o rango del carbón. Suponiéndose que el rango del carbón se eleva regularmente con la profundidad de la capa geoquímicas, ya que la temperatura crece de 3 a 5 grados centígrados cada 100 metros [2]. De acuerdo con la tabla 1 el carbón puede subdividirse en rangos, que van desde la turba hasta la meta-antracita.

**Tabla 1.** *Proceso de carbonificación del carbón.*

<b>MATERIAL</b>	<b>PROCESO PARCIAL</b>	<b>PRINCIPALES REACCIONES QUÍMICAS</b>
<b>VEGETACIÓN</b>		
<b>TURBA</b>	Turbitificación	Ciclos de vida de hongos y bacterias
<b>LIGNITO</b>	Lignificación	Oxidación en presencia el aire, seguido por Descarboxilación y deshidratación
<b>CARBÓN BITUMINOSO</b>	Bituminización	Descarboxilación y deshidrogenación
<b>SEMI-ANTRACITA</b>	Pre-antracitización	Condensación de anillos aromáticos a pequeños sistemas
<b>ANTRACITA</b>	Antracitización	Condensación de anillos aromáticos a grandes sistemas únicos
<b>META-ANTRACITA</b>	Grafitización	Carbonificación completa

*Fuente: SISTEMA DE INFORMACIÓN AMBIENTAL DE COLOMBIA. PERFIL DEL ESTADO DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL MEDIO AMBIENTE EN COLOMBIA. Tomo. 3 Carlos Castaño, Ricardo Carrillo Carrillo, Fernando Salazar Holguín Editores. Colombia: 2002. p. 102-111*

El primer tipo de carbón es la antracita, que contiene un mayor grado de pureza, al tener el más alto índice de concentración de carbono por volumen, se obtiene a través del proceso de carbonificación, por migración paulatina a temperatura moderada y alta presión en carbones y turbas. Posee bajo contenido de materia volátil y es usado normalmente para la fundición de metales, generación de vapor y energía. Por su condición se puede utilizar para la purificación del agua o como filtro para la misma.

El segundo tipo de carbón es el bituminoso, el cual no contiene agentes químicos contaminantes. Data de los periodos jurásicos, su color es negro y de alta dureza, estructuralmente posee gran cantidad de meso a macro-poros, con contenidos altos y medios volátiles y su pH es mínimo. Por sus características es utilizado en centrales térmicas para la producción de coque metalúrgico.

Colombia cuenta con suficientes recursos de carbón de excelente calidad; se estima que 7.063,6 Mt de las reservas estimadas se encuentran ubicadas principalmente en la Costa Atlántica, donde se halla el 90% del carbón térmico, que a su vez corresponde al 98% del carbón nacional. El resto de carbón lo podemos encontrar en las zonas de Norte de Santander, Santander, Antioquia, Boyacá, Cundinamarca, Valle del Cauca y Cauca. Se argumenta que es en la cordillera oriental es donde se encuentran los mejores carbones bituminosos para uso térmico y metalúrgico junto con carbones antracitas, tanto para el consumo interno como de exportación y en la cordillera Occidental se hallan carbones bituminosos y sub-bituminosos [1].

## **4.2 CLASIFICACION FISICOQUÍMICA**

### **4.2.1 Clasificación ASTM**

Una de las clasificaciones más aceptadas (tabla 3) corresponde a *La American Society for Testing and Materials* (ASTM D388) [8], en la que se divide en 4 tipos de rango, dependiendo del grado de transformación, las condiciones de presión y temperatura a las que estuvo sometida [2].

**Tabla 2.** Clasificación ASTM. Clasificación de los rangos de maduración de los carbones. Límites por % de carbono fijo, material volátil, poder calorífico.

Clase/grupo	Límite del porcentaje de Carbono fijo		Límite del porcentaje de material volátil		Límite del contenido calórico(MJ/Kg)	
	≥	≤	≥	≤	≥	≤
<b>Antracítico</b>						
Meta-antracita	98	-	-	2	-	-
Antracita	92	98	2	8	-	-
Semi-Antracita	86	92	8	14	-	-
<b>Bituminoso</b>						
Bajo volátil	78	86	14	22	-	-
Medio volátil	69	78	22	31	-	-
Alto volátil A	-	69	31	-	32,6	-
Alto volátil B	-	-	-	-	30,2	32,6
Alto volátil C	-	-	-	-	26,7	30,2
<b>Sub-bituminoso</b>						
Sub-bituminoso A	-	-	-	-	24,4	26,7
Sub-bituminoso B	-	-	-	-	22,1	24,4
Sub-bituminoso C	-	-	-	-	19,3	22,1
<b>Lignítico</b>						
Lignito A	-	-	-	-	14,7	19,3
Lignito B	-	-	-	-	-	14,7

Fuente: *Encyclopedia of Energy*, volume 1. P. 411-550. 2004 Elsevier Inc.

### 4.3 PARÁMETROS DEL CARBÓN.

La calidad de los carbones está determinada por las propiedades químicas y físicas, que finalmente determinan el uso final del material. Entre los parámetros que se evalúan para la determinación de calidad del carbón por medio del **análisis próximo** [1,2] tenemos:

#### 4.3.1 Humedad total (ASTM D3302).

Es la suma de la humedad superficial y la humedad residual

##### 4.3.1.1 Humedad superficial.

Según normas ASTM es la humedad que pierde el carbón a temperatura ambiente y en un 97% de humedad relativa de las condiciones dadas en el medio ambiente del laboratorio.

#### **4.3.1.2 Humedad residual (ASTM D3173).**

Es la humedad que pierde un carbón seco al aire cuando se somete a una temperatura de 105°C. Temperaturas mayores generaría pérdidas en agua ocluida (agua estructural y retenida en los poros del carbón) afectando su estructura química y las señales de absorbancia en el IR.

#### **4.3.2 Materia volátil (ASTM D3175).**

Durante el proceso de combustión del carbón se desprenden compuestos y sustancias volátiles. Se compone esencialmente de diferentes cantidades de hidrógeno, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular. El alto contenido de oxígeno permite que al quedar libres los átomos de carbono, estos reaccionarán mejor en la combustión, y en el caso que disminuyan, también decrecen los elementos volátiles, por lo que son directamente proporcionales.

El método descrito en la ASTM D3175 consiste en calentar la muestra hasta 900°C, en ausencia de aire, durante 7 min, su medición proporciona un indicativo de la reactividad y facilidad de ignición del carbón. La materia volátil se expresa, a partir de la pérdida de peso debido a la evaporación del agua y eventualmente a la transformación de las materias minerales.

#### **4.3.3 Poder Calorífico (ASTM D5865).**

Se define como la cantidad de calor que se libera en el proceso de combustión completa del carbón [2], generalmente se expresa en Calorías/Gramo o en Unidades Térmicas Británicas (BTU/Lb).

#### **4.3.3.1 Poder calorífico inferior.**

Es la cantidad de calor desprendido del carbón sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua y los otros compuestos ácidos generados en la combustión, ya que no se produce cambio de fase, y se expulsa como vapor.

#### **4.3.3.2 Poder calorífico superior.**

Este ensayo se realiza en una bomba calorimétrica. La muestra de carbón y un exceso de oxígeno se inflaman en la bomba y tras la combustión, se mide la diferencia de temperaturas antes y después de la ignición para determinar la cantidad de calor. Durante dicho enfriamiento, el vapor de agua y otros compuestos ácidos ( $\text{HNO}_3$  Y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se condensan, generando un calor de condensación que se incluye en el calor resultante de la reacción.

El poder calorífico depende de la proporción y calidad de la fracción orgánica; que se ve reducida en todos los rangos por el porcentaje de humedad y ceniza. Este parámetro es el más importante a tener en cuenta en los carbones térmicos y especialmente en los contratos de compra venta.

#### **4.3.4 Cenizas (Cz. ASTM D3174).**

Es el residuo sólido a  $750^\circ\text{C}$  tras la combustión completa de toda la materia orgánica y de la oxidación de la materia mineral presente en el carbón. Las cenizas definen la calidad del carbón en la combustión al determinar el contenido de materia incombustible presente. Su composición suele expresarse en óxidos, de la descomposición de carbonatos, sulfuros, silicatos, y otros minerales, mayormente silicoaluminatos. La tabla 4 nos da una aproximación a la posible identificación de tipos de minerales debido a su % Cenizas.

**Tabla 3.** Identificación de tipos de minerales debido al % cenizas.

<b>SiO<sub>2</sub></b>	30 al 55%	<b>MgO</b>	1 al 4%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15 al 35%	<b>K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O</b>	1 al 4%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2 al 20%	<b>SO<sub>3</sub></b>	1 al 3 %
<b>CaO</b>	2 al 15%	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.5 al 2%

Fuente: Dr. CORTÉS, J., Vicente. CARBON. Pp 3-33.

#### 4.3.5 Carbono fijo (CF. ASTM D 3174).

Es la parte no volátil que se encuentra en el residuo restado de las cenizas del crisol, luego de ser determinado el material volátil. Es una medida de material combustible sólido y permite clasificar los carbones y definir los procesos de combustión y carbonización. El carbono fijo es de suma importancia, ya que permite calcular la eficiencia en los equipos de combustión de carbonos en sus procesos.

El carbón es una mezcla compleja de material orgánico y componentes inorgánicos, este se caracteriza por tener propiedades fisicoquímicas que dependen de su estructura molecular. Una serie de análisis conocidos como (análisis próximos) son necesarios para lograr caracterizar una muestra de carbón. Debido a la variabilidad de su composición estructural se hace necesario recurrir a una técnica que arroje información adecuada. Es aquí donde la espectroscopia IR nos proporciona los datos, como: aromaticidad, estructuras básicas y grupos funcionales, así como la información sobre la naturaleza del material mineral presente.

## 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

### 4.4.1 Aspectos Fundamentales

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región en la que se trabaje y de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud onda o número de onda), esta interacción genera diferentes procesos, excitación de electrones (Región Ultravioleta y visible), vibraciones moleculares, es decir, cambios en los estados de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [9,10].

En la región infrarroja, las bandas vibracionales se originan como consecuencia de transiciones entre niveles de energía en los que el número cuántico vibracional ( $\nu$ ) cambia en una unidad ( $\Delta\nu = \pm 1$ ) denominado banda fundamental [11], o en más de una unidad ( $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$ ), que se denominan sobretonos. Aunque teóricamente son posibles transiciones entre cualquier par de niveles energéticos, solo se observan estas 3 transiciones; las bandas de absorción correspondientes a las frecuencias de vibración fundamental en el MIR ( $\nu$ ) y los dos primeros sobretonos en el NIR ( $2\nu, 3\nu$ ), estos últimos tienen una menor intensidad que la banda fundamental [12].

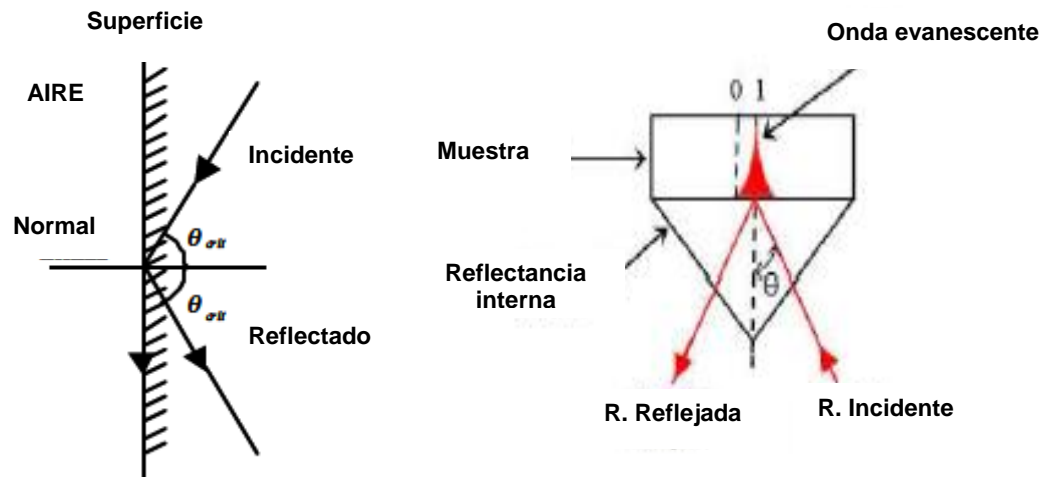
Una molécula poliatómica tiene  $3n-6$  modos de vibración diferentes ( $3n-5$  si la molécula es lineal). Cada uno de estos modos de vibración viene representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen: cambios en la distancia de enlace (elongaciones o stretching, que pueden ser simétricas o asimétricas) y cambios en el ángulo de enlace, o bending

(simétricos en el plano, asimétricas en el plano, simétricas fuera del plano y asimétricas fuera del plano) [13].

#### 4.4.2 Reflectancia Total Atenuada (ATR)

El principio de esta técnica es el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra (unos micrómetros) más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente [14,15]. Si en el lado exterior del cristal se ubica un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (por ello el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra. El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal, en algunos casos, facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas. La intensidad de la onda evanescente es sustraída de la intensidad del haz que continúa reflejándose hasta que sale del cristal al detector del equipo IR, y de esta manera generar un espectro (Figura 1).

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



Fuente: MELÉNDEZ C., Lesly V., LACHE G., Adriana. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Bucaramanga. Universidad Industrial Santander. 2010

Los siguientes factores experimentales que se deben tener en cuenta para el uso adecuado de la celda ATR son:

**Profundidad de penetración:** es la distancia que se requiere para que la amplitud del campo caiga un electrón de su valor en la superficie.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\text{sen}^2\theta - n_{sp}^2)^{1/2}} \quad (1)$$

De acuerdo con la ecuación 1, La profundidad de penetración  $d_p$ , depende de la longitud de onda de la radiación  $\lambda$ , del índice de refracción del cristal  $n_p$ , del índice de refracción de la muestra  $n_s$  y del ángulo de incidencia del haz del cristal  $\theta$ .

**Índice de refracción del cristal ATR y la muestra:** el fenómeno ATR se genera por medio de los índices de refracción de la muestra y en cristal, como se ve representado en la ecuación 2.

$$\theta_c = \text{sin}^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2)$$

Donde  $n_2$  es el índice de refracción de la muestra,  $n_1$  el índice de refracción del cristal y  $\theta_c$  es el ángulo crítico. Cuando excedemos el ángulo crítico, se puede observar un espectro ATR puro. Si el ángulo crítico no es conocido, observaremos un resultado combinado entre ATR y reflectancia externa. Esto ocurre si el ángulo de incidencia del rayo es muy bajo, si el índice de refracción del cristal es muy bajo, si el índice de refracción del cristal es muy alto o una combinación entre estos 3 factores. Una manera de corregirlo es aumentando el ángulo de incidencia a un valor cercano al ángulo crítico.

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

**Calidad del contacto entre la muestra y el cristal:** Para obtener medidas adecuadas es necesario que exista un contacto íntimo entre la muestra y el cristal del ATR para evitar problemas de ruido por la dispersión de la radiación y la detección de gases atmosféricos. Esta técnica se utiliza sobretodo en líquidos que se garantiza un contacto adecuado y en solidos que se puedan compactar contra el cristal por medio de una prensa asegurando que la muestra este lo suficiente cerca del cristal [16].

La información obtenida en un espectro MIR puede ser usada para estimar una concentración de un componente o una propiedad física cuando estas reflejan cambios significativos en las características espectrales generales por la muestra. Para lograr esto, es necesario recurrir a diversos métodos multivariados de análisis que se encuentran agrupados en una rama de la química analítica. La quimiometría es una técnica matemática estadística usada para extraer información relevante de datos analíticos, en este caso da la información espectral obtenida en la región del infrarrojo medio [12].

#### **4.5 QUIMIOMETRÍA.**

La quimiometría es una herramienta de análisis que permite describir y modelar sistemas químicos mediante métodos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica [17].

Aparece a finales de 1960 y permite observar el comportamiento de un experimento mediante la estadística ya sea univariada o multivariada. Sus primeras aplicaciones se dieron a finales de la década en el área de la química analítica, con el fin de analizar datos dependientes de más de una variable simultánea [18]. En la mayoría de los casos se requiere utilizar todas o gran parte de las variables espectrales puesto que se necesita suficiente información para poder realizar el análisis multivariado que no es más si no el desarrollo de un procedimiento analítico dado [19].

#### 4.5.1 Calibración Multivariable

La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “ $y$ ” y una matriz de variables predictoras “ $x$ ”, de tal forma que se cumpla la ecuación 3.

$$y = g(x) \quad (3)$$

La variable “ $y$ ” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que representa la propiedad de interés en el sistema, y la matriz “ $x$ ” contiene información relevante de la muestra y es determinada por un método de análisis químico o espectroscópico [10]. La función “ $g(x)$ ” puede ser difícil de determinar por el número de variables en la matriz “ $x$ ”. La forma de la función “ $g(x)$ ” depende del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajuste de los datos diferenciándose principalmente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos [15].

El fundamento matemático que se aplica a las técnicas espectroscópicas de análisis instrumental, referente al desarrollo de métodos de calibración multivariable tiene su origen en el álgebra matricial. Donde “ $S$ ” espectros de calibración son medidos a “ $W$ ” discretas longitudes de ondas, es posible construir una matriz de datos

espectrales “ $x$ ” de dimensiones “ $W \times S$ ” que contiene un espectro en columna. De la misma manera es posible construir un vector “ $Y$ ” de dimensiones “ $S \times 1$ ” que contiene los valores de referencia de las muestras de calibración.

El objetivo de la calibración multivariable es calcular un vector “ $P$ ” de dimensión “ $W \times 1$ ” como se ve representado por la ecuación 4.

$$y = X^t p + e \quad (4)$$

Donde  $X^t$  es la transpuesta de la matriz “ $x$ ” y “ $e$ ” es un vector de dimensión “ $S \times 1$ ”, llamado vector error que corresponde a la diferencia entre los valores de referencia “ $Y$ ” y los valores estimados por el modelo. Generalmente el vector “ $p$ ” se estima minimizando la suma de los cuadrados de los errores mediante la siguiente expresión:

$$e^t e = |e^2| = (y - X^t p) \quad (5)$$

Los espectros de calibración son medidos sobre un amplio rango de longitudes de onda. Esto ocasiona que el número de valores de absorbancia por espectro, “ $W$ ”, exceda el número de espectros de calibración, “ $S$ ”. En este caso se recomienda reducir la dimensionalidad de la matriz, “ $X$ ”, mediante un análisis por PCA y luego realizar una regresión multivariable. Ya que nos permite cuantificar y mejorar la velocidad del análisis a partir de señales analíticas obtenidas de las muestras a las que se les predijo el valor de la propiedad estudiada mediante los modelos de calibración [18].

#### **4.5.1.1 Clasificación Métodos de calibración multivariable**

Entre los métodos de calibración multivariable que existen el propuesto por Martens & Naes es el más aceptado [19,20]. Según la relación entre las variables dependientes e independientes: ésta relación puede ser descrita mediante un modelo lineal o no lineal. Según la forma de encontrar la relación entre las variables: pueden ser métodos directos, donde los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos en forma individual, o métodos indirectos, donde tales parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de las mezclas de componentes.

#### **4.5.1.2 Construcción de modelos de calibración multivariable**

Basándonos en la norma ASTM E-1655, la construcción de modelos de calibración multivariable a partir de mediciones espectrales de muestras de interés, sugieren una serie de etapas:

**-Selección de las muestras:** hacer una selección de muestras aptas para la calibración de manera que éstas sean representativas, presentando la máxima variabilidad física y química esperada en ellas para las cuales será aplicado el modelo.

**-Caracterización de las muestras de calibración:** se realiza por medio de un método de referencia previamente establecido, el cuál haya sido evaluado estadísticamente y totalmente confiable.

**-Toma de espectros infrarrojo:** selección óptima y tratamientos previos de las condiciones experimentales de adquisición espectral.

**-Cálculo del modelo matemático:** en las señales espectrales pueden generarse contribuciones en la señal analítica, que disminuyen la reproducibilidad provocando

contribución errónea no deseada de los parámetros deseados. Con el objetivo de evitar estas contribuciones, se realiza el pre-tratamiento de la señal comenzando con un suavizado para reducir el ruido de los datos, luego una normalización para lograr que los datos estén aproximadamente en la misma escala, continuamos con una centralización para evitar que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo y se finaliza con la derivación de diferente orden dependiendo del tipo de información detallada que se quiera obtener diferente a la que no puede ser observada en el espectro normal [21].

**-Validación del modelo de calibración:** Se valida el modelo de calibración comparando estadísticamente los valores de referencia, con un grupo de muestras fuera del rango del modelo. Por lo tanto cuando son empleadas muestras incluidas en la calibración del modelo, se llama calibración cruzada y cuando no se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo, si no otras muestras diferentes se llama calibración externa.

#### **4.5.2 Métodos basados en reducción de variables**

Estos métodos tienen ventaja al permitir cuantificar analitos individuales en mezclas sin la necesidad de conocer los otros componentes, la información contenida en las variables de la señal se reduce a un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. Por lo tanto se evita la necesidad de seleccionar un gran rango de variables facilitándose la detección de valores atípicos.

Los métodos que más se utilizan para la calibración multivariable en química analítica son la regresión de componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) debido a que los procedimientos de reducción de variables no son realizados sobre los datos originales sino que se centran o se

auto escalan previamente. Ambos siguen los principios de la regresión de componentes principales [25].

#### 4.5.2.1 Análisis por componentes principales (PCA)

El PCA es un método matemático bilineal que provee una interpretación general de la principal información contenida en una tabla multivariable, mediante la extracción y visualización de la variación sistemática de los datos en dicha tabla [24]. Los datos originales se transforman en una combinación lineal de variables no correlacionadas entre sí, llamadas componentes principales (PCs). No todos los componentes principales contienen la misma información; los primeros son los que describen la mayor variación en los datos, que se asocia a la información más relevante, mientras que los últimos describen variaciones en los datos que pueden ser debidas a ruido o error experimental, o a un sobreajuste del modelo y pueden ser descartados, con lo que se consigue una importante reducción del número de variables. Como se determina en la siguiente ecuación:

$$X = \sum_{i=1}^a t_i P_i^T + E \quad (6)$$

Donde  $X$  es la matriz de datos a tratar,  $a$  es el número de componentes principales con la información deseada,  $t_i$  son los scores para cada componente principal y  $P_i$  los loadings y  $E$  es una matriz de error. Es decir la variación residual de  $X$  que no es explicada por el modelo con  $a$  componentes principales. El superíndice  $T$  es la matriz transpuesta. La ecuación 6 se puede expresar de la siguiente manera:

$$X = TP^T + E \quad (7)$$

Donde,  $T$  es la matriz de scores, con tantas filas como la matriz original  $X$ , y que contiene la información sobre las filas (los objetos) de la matriz original;

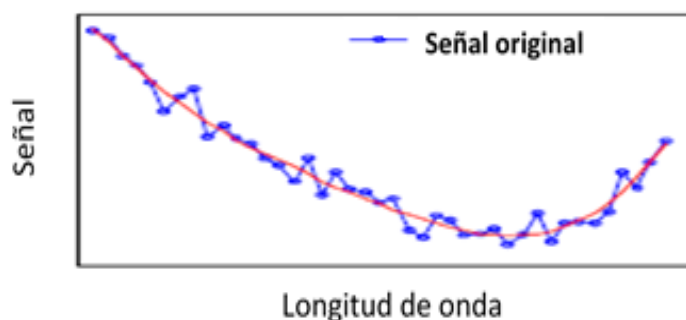
$P^T$  corresponde a la transpuesta de la matriz de loadings, con tantas columnas como los datos originales, y que contiene información sobre las columnas (las variables) de la matriz original.  $PC_1$  Explica la máxima variabilidad de la matriz  $X$ ,  $PC_2$  es ortogonal a la primera componente y abarca la mayor cantidad de la variación restante, y así sucesivamente, hasta que se explica el total de la variación útil de la matriz original  $X$ .

Al representar gráficamente los valores de los scores, es posible detectar e interpretar las pautas presentadas por las muestras, agrupaciones, similitudes, diferencias y valores atípicos [26].

#### 4.5.3 Técnicas de pre-tratamiento de datos

**Suavizado espectral:** la aplicación de técnicas de suavizado reducen el ruido aleatorio que acompaña a la señal analítica, por medio de algoritmos matemáticos que se aplican al espectro. Los métodos más aplicados son los basados en la transformada de Fourier y los filtros de Savitzky Golay [22].

**Figura 2.** Suavizado de una señal espectroscópica utilizando una ventana de 21 puntos y un polinomio de 3er grado.



Fuente: APARICIO M, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica. Tarragona. Tesis Doctoral : Universidad de Rovira y Virgili, Departamento de Química analítica y química orgánica. 2002. P 3-85.

**-Normalización:** su objetivo es utilizar los datos para aproximarlos a una misma escala; existen diferentes tipos de normalización:

*-Normalización por rangos:* se trata de tomar rangos del espectro donde las curvas presenten valores aptos y agruparlos dejando fuera los componentes que sean constantes, de tal forma que se elimine el ruido de la señal.

*-Normalización Máxima:* es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media [10].

*-La media Normalización:* Este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de la distorsión producida de las diferentes escalas [23].

**-Corrección de la línea base:** es un pretratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal del espectro, que no están relacionadas con la propiedad de interés.

Dependiendo del efecto que se desea corregir existen varios métodos de corrección de línea base, uno de estos métodos consiste en modelar la línea base como una función simple de longitud de onda y sustraer esta función a todos los datos espectrales [24].

#### **4.5.3.1 Regresión por mínimos cuadrados parciales (regresión PLSR)**

El método PLSR, fue presentado por Wold en 1975, ha sido utilizado como una alternativa a la regresión de mínimos cuadrados ordinaria para resolver los problemas que implican alta colinealidad o la necesidad de calcular variables y correlacionados [27].

La regresión parcial por mínimos cuadrados (PLSR) se utiliza para encontrar las relaciones fundamentales entre las variables independientes ( $X$ ) y las variables dependientes ( $Y$ ), las cuales son modeladas simultáneamente teniendo en cuenta no sólo la varianza de  $X$ , sino la covarianza entre  $X$  e  $Y$  [28]. Entonces,  $X$  e  $Y$  se descomponen simultáneamente en un producto de otras dos matrices de scores y loadings; como es descrito por las siguientes ecuaciones:

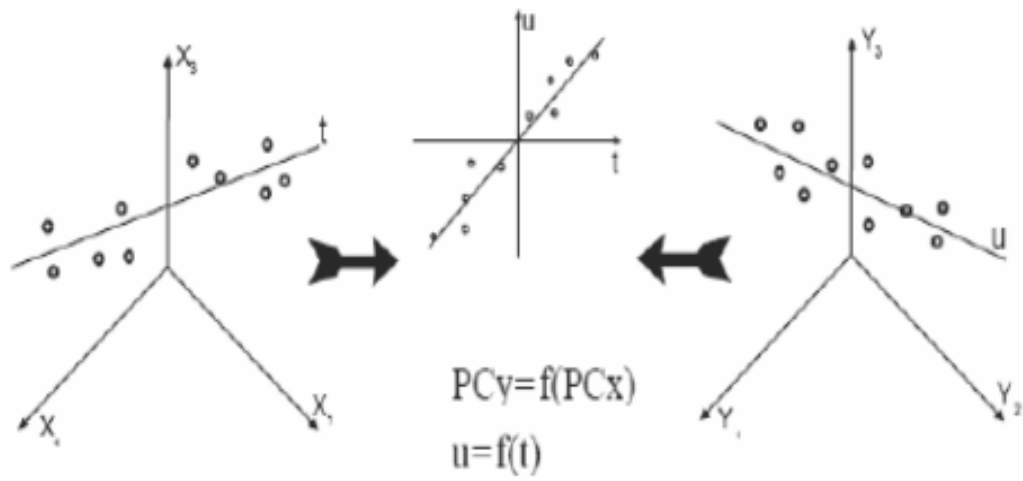
$$X = TP^T + E \quad (8)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (9)$$

Donde  $TP^T$  se aproxima a los datos de la matriz  $X$  y  $UQ^T$  a los verdaderos valores de  $Y$ . La descomposición no es independiente y existe una relación lineal entre los scores  $T$  y  $U$ . Los términos  $E$  y  $F$  de las ecuaciones 8 y 9. Son matrices de error y el superíndice  $T$  significa la transpuesta de la matriz. El algoritmo PLS trata de encontrar factores (llamados variables latentes) que maximizan la cantidad de variación explicada en  $X$  que es relevante para la predicción de  $Y$ , es decir, capturar varianza y conseguir correlación [29].

En PLSR se modela simultáneamente las matrices  $X$  y  $Y$  para encontrar un conjunto de variables latentes (VL) en  $X$  que mejor predicen las variables latentes en  $Y$  (Figura 3).

**Figura 3.** Descripción gráfica del método de regresión PLS.



Fuente: MELÉNDEZ C., Lesly V., LACHE G., Adriana. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Bucaramanga. Universidad Industrial Santander. 2010.

#### 4.6 VALIDACIÓN DEL MODELO

La validación se realiza revisando que tan bien se desempeñara el modelo al ser utilizado en la predicción con muestras independientes (nuevas muestras). Una vez creado el modelo de calibración se debe validar empleando muestras usadas en la calibración, para corroborar que no exista un error sistemático entre las predicciones que realiza el modelo y los valores proporcionados por el método de referencia.

Con el método de la validación cruzada, las mismas muestras se utilizan tanto para la estimación del modelo y su evaluación. Unas cuantas muestras se dejan por fuera del conjunto de calibración y se construye el nuevo modelo con las muestras restantes, se calcula los residuales de predicción, y así sucesivamente se repite con otros subconjuntos de muestras hasta que todos los datos hayan quedado fuera una vez [30]. A partir de la validación cruzada se utiliza el **RMSEC**, **RMSEP** y el **RMSECV** y por medio de ellos se evalúa cómo se comporta el modelo cuando se aplican nuevos datos y el número óptimo de factores a seguir.

**Raíz del error cuadrático medio de calibración (RMSEC**, root mean square error of calibration), nos proporciona información sobre el ajuste del modelo a los datos de calibración; es una medida de lo bien que se ajusta el modelo a los datos.

La ecuación 10 muestra el error medio de calibración que es un parámetro estadístico que se da mediante el cuadrado de las diferencias entre los valores de referencia y los predichos por el modelo de calibración [31].

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c}} \quad (10)$$

Donde,  $y_i$  es el valor de referencia de la respuesta,  $\hat{y}_i$  es el valor de la respuesta predicho por el modelo y  $n_c$  es el número total de muestras en el conjunto de calibración.

**Raíz del error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV**, root mean square error of cross-validation), que es una medida de la capacidad de un modelo para predecir las muestras que no fueron utilizadas para construirlo durante el procedimiento de validación cruzada. Para validar un modelo se debe definir la raíz cuadrada de la media del error al cuadrado (RMSECV), expresada en la ecuación 11.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - \hat{y}_{cv,i})^2}{n_c}} \quad (11)$$

Donde,  $y_i$  es el valor de referencia de la respuesta de la validación cruzada,  $\hat{y}_{cv,i}$  es el valor de la respuesta predicho por el modelo para la validación cruzada y  $n_c$

es el número total de muestras en el conjunto de calibración en la validación cruzada.

**Raíz del error cuadrático medio de predicción (RMSEP**, root mean square error of prediction), nos da información sobre el ajuste del modelo a los datos de predicción; son utilizadas las muestras de validación preparada y medida independientemente de las muestras de calibración; es decir, que no fueron empleadas en la construcción del modelo o en la validación cruzada, expresada en la ecuación 12.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - \hat{y}_{p,i})^2}{n_p}} \quad (12)$$

Donde,  $y_i$  es el valor de referencia de la respuesta independiente,  $\hat{y}_{p,i}$  es el valor de la respuesta predicho por el modelo para la muestra independiente y  $n_p$  es el número total de muestras independientes.

#### 4.7 PREDICCIÓN DE MUESTRAS DESCONOCIDAS

Después de aceptar el modelo, puede ser empleado para el análisis de nuevas muestras. Por estas razones se debe continuar con los test para detectar muestras discrepantes, outliers (capacidad de los métodos multivariantes de detectar la observación de inconsistencias con el resto de los datos), con el fin de detectar la presencia de extrapolaciones al modelo, presencia de nuevas interferencias, fallos instrumentales etc. En este caso, se pueden utilizar medidas del *leverage* (medida de la influencia de una muestra en relación al modelo); entre más elevado el valor *leverage*, la muestra está muy alejada del centro del modelo de las muestras, [32] y del residual espectral. Herramientas para el control estadístico multivariante, como

el estadístico  $T^2$  de Hotelling (mide la variación de cada muestra dentro del modelo PCA y se calcula como la suma de los cuadrados de los Scores y el estadístico Q, que se pueden utilizar también para la detección de outliers, ya que proporcionan una información similar al *leverage* (el estadístico  $T^2$ ) y al residual espectral (el estadístico Q). Detectar outliers en esta etapa es de gran importancia para evitar que la predicción de estas muestras cambie significativamente en comparación al valor verdadero [33].

## 5. ESTADO DEL ARTE

Estudios sobre la estructura del carbón fueron reportados al inicio de la década de los 70's, poco después de la crisis petrolera mundial. El interés por este mineral se da como alternativa para conseguir los conocimientos que podrían contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de sustitutos del petróleo. Otro factor que contribuyó a entender las propiedades del carbón fue el desarrollo de nuevas técnicas instrumentales y analíticas.

Desde 1960, los investigadores intentaron crear modelos de estructura de carbón. Una de las estrategias consistió en la construcción de "unidad estructural ". Las estructuras se han construido sobre la base de que se caracterizaron por los mismos valores de parámetros (como la composición elemental; aromaticidad del carbono e hidrógeno; número de anillos; tamaño de los grupos aromáticos, etc). Probablemente, Fuchs y Sandhoff elaboraron el primer modelo en 1942. Más tarde, otras unidades estructurales fueron publicados por: A. Gillet en 1950; L. Cartz y P.B. Hirsch en 1960, J.H. Shinn en 1984 [34].

A finales de 1970, A. Oberlin y sus colaboradores comenzaron a aplicar una serie de métodos físicos adecuados para la caracterización de estado sólido. Uno de los métodos era microscopía electrónica de transmisión (TEM) en su modo de campo oscuro. La técnica permitió a los investigadores observar directamente, en la materia orgánica del carbón, los diámetros de las unidades de poliaromáticos (BSU), así como su orientación espacial [34,35].

La caracterización del carbón por espectroscopia infrarroja fue empleada hasta la década de los 80's con la llegada de los espectrómetros interferométricos. Los estudios llevados a cabo utilizaron una amplia gama de técnicas que enfatizaron en las propiedades fisicoquímicas y estructurales, en pro del desarrollo y

aprovechamiento por parte de la industria. Así mismo, la espectroscopia infrarroja se convirtió en parte fundamental de estas investigaciones, ya que proporciona información crucial sobre la estructura molecular de los compuestos orgánicos, tales como grupos aromáticos y alifáticos, carbonilo e hidroxilo.

La espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier Se ha presentado como una técnica alternativa para evaluar el potencial de rendimiento de materias primas bituminosas. La técnica fue desarrollada recientemente para el análisis de los carbones, y da una medida cuantitativa de la alifaticidad, carácter aromático y contenido de hidrógeno e hidroxilo [35].

Reffner y colaboradores en 1991 utiliza la técnica FTIR e incorpora la Reflectancia Total Atenuada (ATR) de cristal (100  $\mu\text{m}$  de diámetro) en un microscopio FTIR para la caracterización de carbones [36]. El cristal de ATR se pone en contacto con la muestra mientras se recoge el espectro FTIR, permitiendo espectros con una mejor relación señal-ruido, en comparación con otras técnicas de micro-FTIR basada en la transmisión convencional y reflexión especular. Una ventaja del método ATR aplicado a carbón es que las muestras se pueden utilizar sin previas preparaciones de la misma.

Debido a la dificultad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariada tradicional, fueron desarrolladas una serie de técnicas llamadas técnicas quimiométricas. Estas son métodos matemáticos – estadísticos que sirven como herramientas de análisis, clasificación y calibración multivariable de datos provenientes del campo de la química. Sus primeras aplicaciones se dieron por grupos de investigación en el área de química analítica a finales de la década de los 60's con el fin de analizar datos dependientes de más de una variable simultánea [37,38].

La quimiometría ha facilitado el análisis de los datos espectroscópicos y su correlación con parámetros y propiedades de interés en muestras complejas como

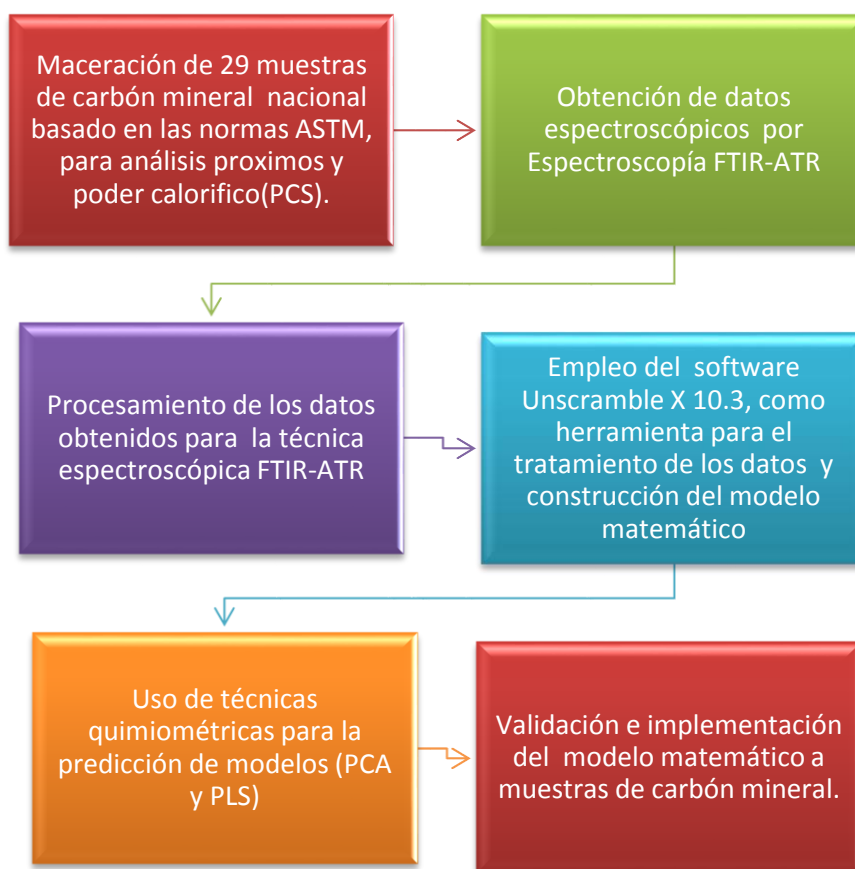
el petróleo y sus derivados [39]. De los trabajos realizados sobre caracterización de crudo y sus fracciones, se ha encontrado que el análisis por componentes principales (PCA), y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), son las técnicas quimiométricas predominantes para relacionar y desarrollar modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas a partir de datos espectroscópicos provenientes de diferentes técnicas espectroscópicas. Varios estudios se han realizado en contorno a predicción de alguna propiedad mediante tratamiento de análisis multivariable entre los cuales tenemos, en el año 2006 Hongfu y otros usaron espectroscopia FTIR-MIR en aceites residuales para la determinación de viscosidad y peso molecular de crudos pesado[40], en el 2007, Satya y otros usaron FTIR-NIR y PLS en crudos para determinar la composición SARA [41], en el 2009, fue usada  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR en la determinación del contenido de sulfuros [42], en el 2010, Cyril Muehlethaler, Geneviene Massonnet, Pierre Esseiva, evaluaron las capacidades y limitaciones de los métodos quimiométricos (PCA, HCA) y otros tratamientos matemáticos aplicados en los datos espectroscópicos para estudiar y distinguir 34 muestras de pinturas observando seis grupos correspondientes a las diferentes composiciones de pigmentos logrando disminuir los errores causados en cuanto a la clasificación de estas pinturas y ahorro de tiempo en dichos análisis [43], y en el 2011 Andrew y colaboradores usaron espectroscopia de fluorescencia y PLS en la determinación de asfáltenos en carbono residual. Entre otros múltiples trabajos desarrollados en el área [10].

## 6. METODOLOGÍA

La metodología de trabajo empleó la técnica de espectroscopia infrarroja con Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) aplicando métodos Quimiométricos (PCA y PLS), a 29 carbones minerales colombianos de diferentes regiones del territorio nacional. El procedimiento se estableció a partir del conocimiento aportado por los trabajos realizados en el área de quimiometría y predicción de propiedades fisicoquímicas de crudos y fracciones realizados en el grupo de investigación Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular LEAM de la Universidad Industrial de Santander.

El procedimiento realizado para el desarrollo y obtención de cuatro modelos de predicción de las propiedades fisicoquímicas, por medio de la técnica (FTIR-ATR) y PLS se describe en la figura 4.

**Figura 4.** Esquema de la metodología.



### **6.1 SELECCIÓN Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS**

Las 29 muestras seleccionadas de las diferentes regiones del territorio Colombiano fueron proporcionadas por el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM). En esta etapa, se realizó el pre-tratamiento y análisis de propiedades químicas (análisis próximos), basado en la normatividad ASTM: poder calórico (ASTM D5865), cenizas (ASTM D3174), humedad (ASTM D3173), material volátil (ASTM D3175) y carbono fijo (ASTM D3174). Estos análisis fueron efectuados en el laboratorio de piro-metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

### 6.1.1 Preparación de las muestras

Las 29 muestras de carbón mineral, fueron trituradas y maceradas en un molino de agar, con el objetivo de reducir el tamaño de partícula a menos de 0.25 mm (tamiz No. 6).

El tratamiento llevado a cabo para los análisis próximos de las muestras fue el siguiente:

### 6.1.2 Determinación de la humedad y porcentaje de ceniza

El objetivo de identificar este parámetro, es determinar la cantidad de agua libre que contiene la muestra de carbón (más no la humedad inherente y agua de constitución que se elimina a temperaturas más altas) y cuantificar las cenizas (sustancias inorgánicas) que quedan luego de la incineración del carbón mineral, para determinar la calidad en la utilización como combustible específico.

El procedimiento que se llevó a cabo es el establecido por las normas ASTM D3173 (humedad) y D3174 (cenizas): Se pesan varios crisoles totalmente secos con su tapa y a cada uno de ellos se agrega un gramo de carbón. Para la determinación de humedad, se colocan sin tapa en la estufa a una temperatura de 110°C, por un tiempo estimado de una hora. Una vez, cumplido los tiempos estos son retirados de la estufa, son tapados y enfriados hasta alcanzar temperatura ambiente en un desecador por unos 30 minutos, para luego ser pesados. La diferencia de pesos nos permitió hallar el % **Humedad** como se puede observar en la ecuación 13.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} * 100 \quad (13)$$

Donde,  $P_1$  = Peso del crisol vacío con tapa (gr),  $P_2$  = Peso del crisol y carbón antes del secado (gr) y  $P_3$  = Peso del crisol y carbón después del secado (gr).

Para el % **Cenizas** se calienta lentamente hasta llegar a una temperatura de 700°C durante dos horas los crisoles, posteriormente se enfrían sobre una placa cerámica para resistir el choque térmico. Estos crisoles son trasladados al desecador por 45 minutos, para finalmente pesarlos y así efectuar los cálculos pertinentes. Por medio de la ecuación 14 se calculó el porcentaje de cenizas.

$$\% \text{ *Cenizas* } = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} * 100 \quad (14)$$

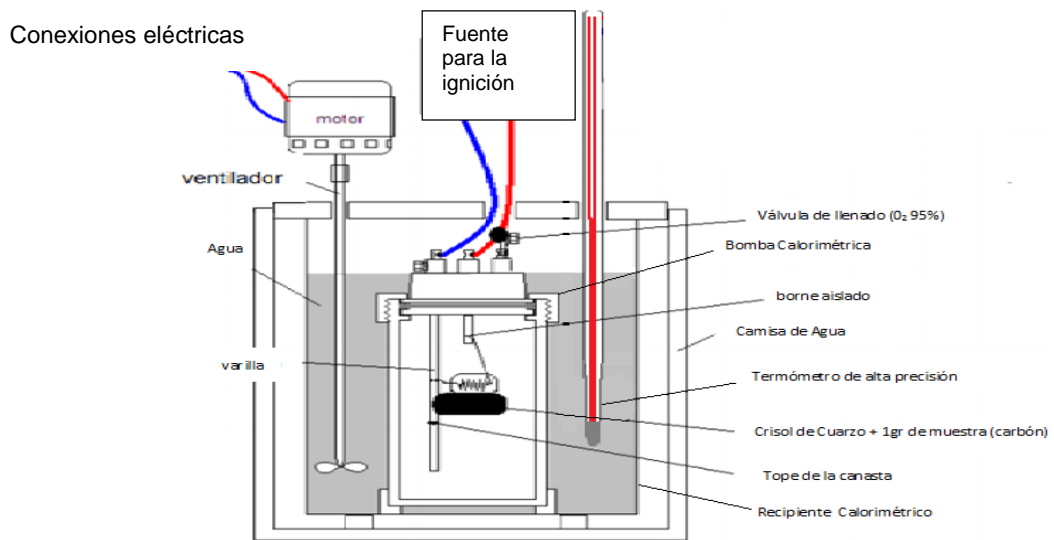
Donde,  $P_1$  = Peso del crisol vacío con tapa (gr),  $P_2$  = Peso del crisol y carbón antes de la combustión (gr) y  $P_3$  = Peso del crisol y carbón después de la combustión (gr).

### **6.1.3 Determinación del poder calorífico superior (PCS) de carbones minerales colombianos.**

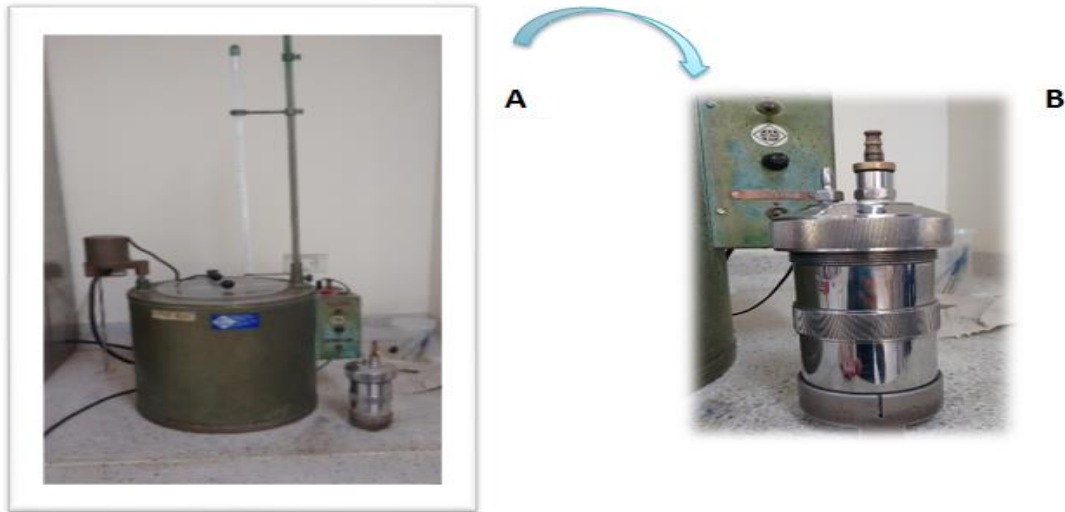
Para este experimento se debe eliminar la cantidad de humedad del crisol de cuarzo y de los carbones, ya que no permite hacer ignición.

A continuación se muestra un esquema del dispositivo total junto con fotos del montaje del sistema en el laboratorio de pirometalurgia de la Universidad Industrial de Santander.

**Figura 5.** Esquema del proceso para determinar el poder calorífico de carbones.



**Figura 6. a.** Equipo Calorimétrico. **b.** Bomba Calorimétrica. Laboratorio de pirometalurgia UIS.



Para la determinación del poder calorífico en las muestras de carbón (figura 6), se pesa un gramo de carbón en el crisol de cuarzo, se ubica el crisol sobre el apósito del soporte de la bomba lavada con agua destilada, se conectan 10 cm de alambre

fusible a los electrodos internos de la bomba, fijándose que haga contacto con la muestra. Luego se cierra la bomba, cargándola con 30 atmósferas de oxígeno.

Se agrega al recipiente calorimétrico (2.25 litros de agua) y se conectan los terminales; hasta que se encienda el agitador para que alcance el equilibrio tomando lectura de la temperatura. Posteriormente se provoca la ignición de la muestra, con el objetivo de hacer la toma de las lecturas cada 30 segundos, hasta que sea constante por 5 minutos.

Continuando con el procedimiento se dejan salir los gases residuales lentamente, para hacer un lavado con agua destilada con metil-naranja hasta que no se observó más reacción ácida. Se titula con solución estándar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y por último, los pedazos de alambre de fusible que no se quemaron se removieron y se mide, minimizando errores latentes en el cálculo del poder calorífico, como se determinó en la ecuación 15.

$$Q = \frac{\Delta T * C - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (15)$$

Siendo,  $Q$  = Poder calorífico (BTU/lb),  $\Delta T$  = Incremento de temperatura ( $T_c - T_a$ ),  $C$  = 5088.366 BTU/lb \* gr / °C (Capacidad térmica del calorímetro),  $m$  = Peso de la muestra,  $e_1$  = 7524 \* peso del algodón usado en gr (BTU/lb) \* gr (Calor de combustión del algodón),  $e_2$  = 0.41 \* alambre quemado en mm (BTU/lb) \* gr (Calor de combustión del alambre fusible Ni – Cr),  $e_3$  = 10.0 \* ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usados de concentración 0.394N (BTU/lb) \* gr (calor de formación del ácido sulfúrico).

En el caso de la determinación del calor de formación del ácido sulfúrico  $e_3$  es necesario titular con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cuya preparación de las soluciones se describen brevemente a continuación:

➤ Solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.24 N, se realizó una disolución de 20.90 gr de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 1000 ml de agua destilada.

➤ Indicador metil- naranja, se realizó una disolución de 0.02 gr de metil – naranja en 100 ml de agua destilada caliente, luego se filtra.

#### **6.1.4 Determinación del porcentaje de materia volátil (%Mv)**

Este parámetro caracteriza la estabilidad de la llama tras la ignición así como la facilidad para la producción de esta. El proceso que se llevó a cabo para la determinación de la materia volátil es el siguiente:

En un crisol con tapa por un periodo de 7 minutos dentro del horno a una temperatura entre 910 - 920°C, se purgan las materias volátiles de anteriores ensayos, dejándolos reposar por un lapso de dos minutos y 15 min en el desecador. Purgado el crisol se pesa y se adiciona un gramo de muestra al crisol. Se sigue el mismo procedimiento anteriormente descrito hasta dejar reposar 45 minutos en el desecador, con el objetivo que no queden materias volátiles atrapadas.

Por último se realizó la diferencia de los pesos de las muestras, para hallar el porcentaje de materia volátil en la muestra de carbón mineral como nos indica la ecuación 16.

$$\% \text{Materia Volatil} = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} * 100 - \%H \quad (16)$$

Donde,  $P_1$  = Peso del crisol vacío con tapa (gr),  $P_2$  = Peso del crisol y carbón antes del secado (gr),  $P_3$  = Peso del crisol y carbón después del secado (gr) y  $\%H$  = Porcentaje de humedad de la muestra.

#### **6.1.5 Determinación del porcentaje carbono fijo (%CF)**

Este parámetro se calculó, por la diferencia a 100 de la suma de los contenidos, en porcentaje, de humedad, material volátil y ceniza del carbón secado al aire (Ecuación 17).

$$\% \text{carbono fijo} = 100 - \%H - \%MV - \%Cz \quad (17)$$

Donde, %*H* = porcentaje de humedad, %*MV* = porcentaje de materia volátil y %*Cz*= porcentaje de cenizas. Los datos obtenidos de las pruebas preliminares a las 29 muestras de carbones Colombianos se observan en la tabla 4. Teniendo en cuenta que estas determinaciones son la base para el desarrollo de los modelos de predicción.

**Tabla 4.** Resultados del análisis próximos y poder calorífico

<b>MUESTRA (MINA)</b>	<b>%H</b>	<b>%CZ</b>	<b>%M.V</b>	<b>%CF</b>	<b>P. CALORÍFICO (PCS)</b>
<b>Atillo</b>	2,95	9,09	40,48	47,46	11495,2
<b>Barranca</b>	1,48	3,63	40,08	54,78	13501,7
<b>Cúcuta</b>	0,27	2,28	36,45	60,98	13601,21
<b>Esperanza m - Q.</b>	0,63	16,8	31,07	51,44	12876,01
<b>Loma</b>	5,63	5,04	38,81	50,51	12253,12
<b>Primavera</b>	2,94	6,76	38,24	52,04	12617,62
<b>Proceso</b>	0,35	4,18	35,41	60,05	13496,93
<b>Santa marta</b>	1,61	5,02	39,19	54,17	12830,61
<b>Yerbabuena 10-11</b>	3,57	0,76	42,37	53,28	13187,05
<b>Yerbabuena m-10</b>	5,63	4,98	41,21	48,17	12503,74
<b>Zarzal</b>	5,61	15,73	34,17	44,47	12149,21
<b>Zarzal m-1,40</b>	6,03	10,26	32,98	50,71	12586,31
<b>Zulia</b>	7,11	10,49	32,37	50,02	12171,13
<b>Beta grande</b>	0,58	5,42	34,54	59,45	13544,13
<b>Cuaron</b>	0,67	7,50	34,65	57,15	13167,06
<b>El cerezo</b>	0,85	1,74	36,81	60,58	13906,79
<b>Tesoro</b>	1,52	3	32,28	63,19	14382,87
<b>Esperanza la R.</b>	2,65	2,24	32,04	63,05	14521,55
<b>Esperanza</b>	0,88	3,48			13869,06
<b>Ciscuda</b>			35,44	60,19	
<b>Esperanza tph-3</b>	0,26	4,08	35,73	59,91	13934,31
<b>Fortaleza</b>	0,28	5,29	36,03	58,38	13611,5
<b>Jamundí</b>	1,95	4,79	36,88	56,37	13689,47
<b>Diamante</b>	0,88	5,30	44,29	49,51	13093,04
<b>Lega</b>	0,58	9,21	31,57	58,62	13685,58
<b>S. Antonio m-1</b>	1,71	4,24	30,92	63,11	14507,46
<b>S. Antonio m-2</b>	6,84	5,09	28,64	59,42	14231,57
<b>Mina 2</b>	6,46	0,66	40,84	52,02	13059,96
<b>Muestra x</b>	4,83	1,43	41,78	51,95	12859,96
<b>Yerbabuena m-40</b>	3,42	6,00	41,03	49,53	12759,96

Para los cálculos de poder calorífico no se tomó en cuenta el calor de combustión del algodón e<sub>1</sub> debido a que la ignición se desarrolló con el alambre fusible Ni-Cr, eliminándose este factor de la ecuación 13.

## **6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)**

La adquisición de los espectros infrarrojos en el rango MIR fueron tomados en el Laboratorio de Espectroscopía (LE) del parque tecnológico Guatiguará (PTG) sede UIS Guatiguará.

Las muestras sólidas pre-tratadas de la tabla 4, se depositaron directamente en el portamuestras de la celda de ATR del equipo (figura 6b) para su análisis.

Se empleó el espectrómetro FTIR NICOLET iS50 (figura 6a) correspondiente a las siguientes características:

- Fuente IR de larga duración Polaris™.
- Celda ATR de cristal de diamante con reflexión simple de índice de refracción 2,4.
- Cubre regiones del infrarrojo medio en el rango de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.
- Accesorios especialmente diseñados y software integrado que lo hace especialmente útil para análisis de materiales.
- Detector con control de temperatura que permite cubrir las regiones del infrarrojo mencionadas.

### 6.2.1 Adquisición de espectros MIR

La adquisición de los espectros en la región del infrarrojo medio (MIR) se obtuvo bajo las siguientes condiciones:

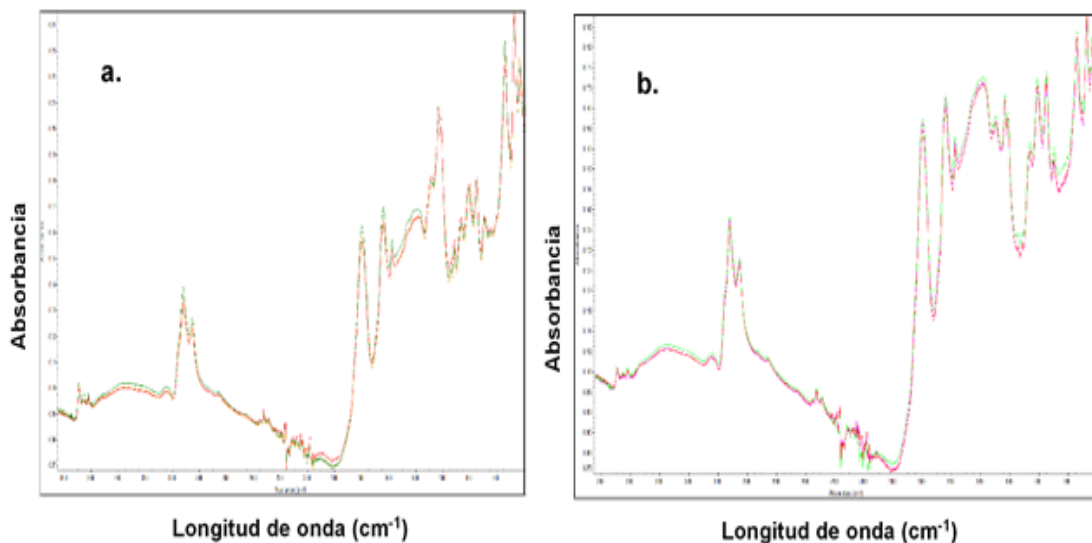
**Tabla 5.** *Parámetros del espectrómetro*

<b>Barridos</b>	<b>32 Scan</b>
<b>Resolución</b>	4 cm <sup>-1</sup>
<b>Velocidad del espejo del interferómetro</b>	0,4747 cm <sup>-1</sup> /s
<b>Temperatura</b>	19°C
<b>Ángulo de incidencia del haz</b>	45°
<b>Rango</b>	400 cm <sup>-1</sup> a 4000 cm <sup>-1</sup>

### 6.2.2 Verificación del desempeño del espectrómetro.

El desempeño del espectrofotómetro fue verificado realizando una prueba de repetibilidad en las medidas de absorbancia; establecido dentro de los protocolos de funcionamiento del equipo. La repetibilidad se determinó a partir del cálculo de las desviaciones estándar para las absorbancias medidas a 2880,2 cm<sup>-1</sup> y 1650,3 cm<sup>-1</sup> en 3 espectros para cada muestra, en lapso de tiempo de una hora. Las desviaciones halladas para cada pico de absorción fueron inferiores a 0,01 y 0,003 (**Figura 7c**) asegurando de esta manera la repetibilidad de medición del espectrómetro.

**Figura 7. a.** Espectro de repetibilidad. – mina cuaron **b.** Espectro de repetibilidad mina diamante  
**c.** Desviación estándar de las muestras



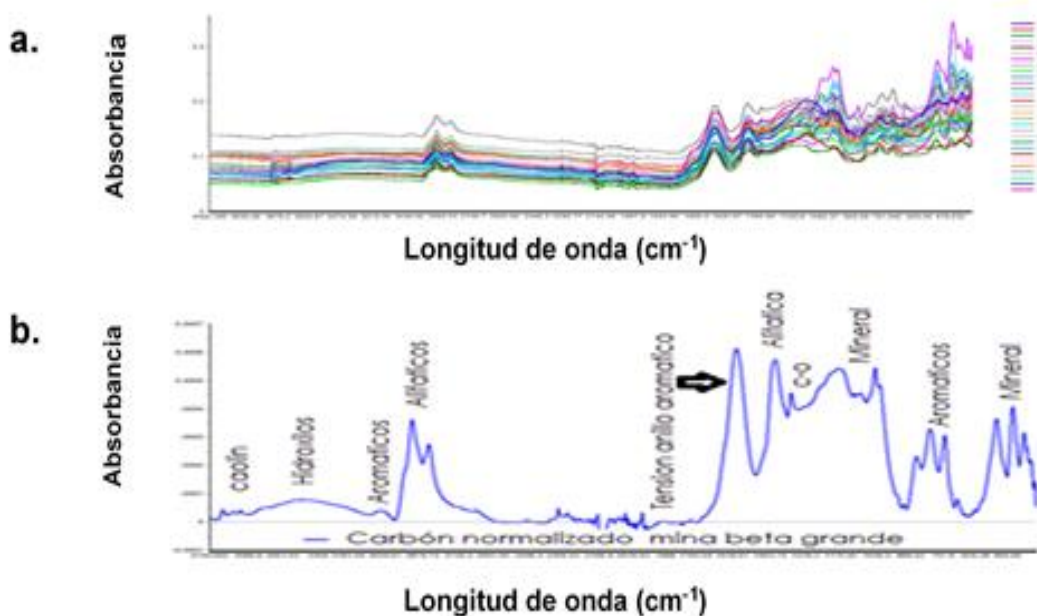
**c.**

Muestras	Absorbancia en 2880,212 (cm <sup>-1</sup> )			Absorbancia en 1650,313 (cm <sup>-1</sup> )			Desviacion estandar	
Cuaron	0,116	0,092	0,119	0,115	0,096	0,113	0,014	0,0140
Diamante	0,122	0,120	0,116	0,117	0,113	0,110	0,003	0,0032

### 6.2.3 Análisis de espectros MIR de las 29 muestras de carbón mineral

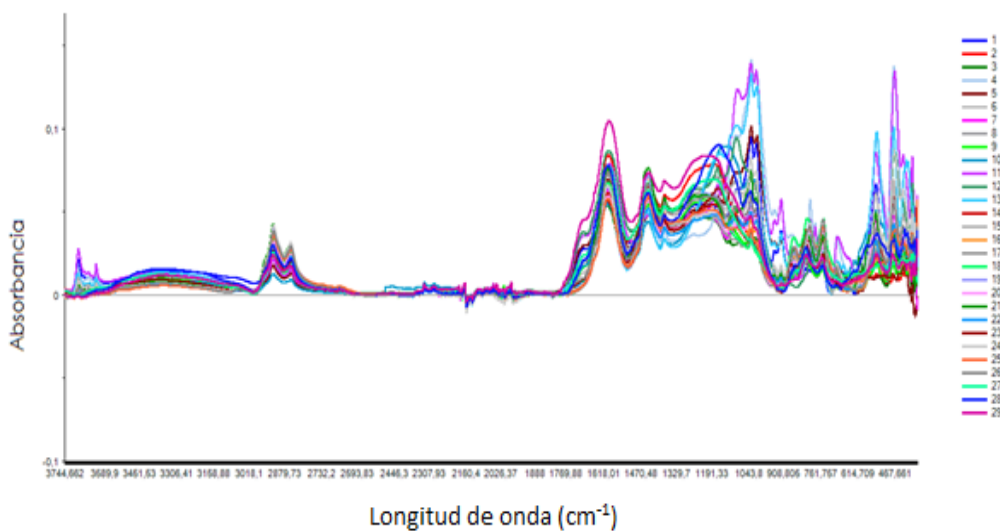
Los espectros IR (FTIR-ATR) fueron tomados para las 29 muestras de carbón mineral, en el cual se observaron básicamente las mismas bandas de absorción, pero de diferentes magnitudes dependiendo del rango del carbón como se muestra en la figura 8b. Estas bandas se caracterizan por ser similares en general para todos los carbones.

Figura 8. a. espectros originales b. Bandas de absorción de los carbonos.



En el nuevo espectro, se observan los cambios con las respectivas correcciones de tratamiento (corrección de línea base, suavizado y normalizado). Como se observa en la figura 9.

Figura 9. Espectros IR (FTIR-ATR) Normalizados



### 6.3 PROCESAMIENTO DE DATOS ESPECTROSCÓPICOS

El tratamiento de datos fue realizado con el software UNSCRAMBLER 10.3, licenciado en el laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular LEAM de la UIS. El Pre-tratamiento hecho a los datos espectroscópicos, fue la corrección de la línea base, eliminación de ruido, suavizado y normalización entre otras para disminuir la fuente de variabilidad del ruido.

Se realizó un análisis exploratorio a los datos espectrales, en busca de señales donde la varianza entre las muestras fuera concordante con las absorbancias características de las regiones más importantes del espectro del carbón. Por lo cual, se tomaron tres puntos de todo el espectro que representan una longitud de onda en diferentes regiones alifáticas y aromáticas, en este caso las longitudes de onda correspondientes son  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2880\text{ cm}^{-1}$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Con los datos espectroscópicos de las muestras de carbón mineral en estas longitudes de onda se halló la desviación estándar [11].

Debido a que el software Unscramble presenta diferentes opciones para el pretratamiento de los datos, se realizaron seis procedimientos diferentes de normalización para el espectro completo, ver tabla 6, y se calculó para cada una de las señales mencionadas la desviación estándar. Encontrándose que el pretratamiento que mejor hace corrección de los espectros y que se ajusta satisfactoriamente a los datos fue la normalización por área para la técnica analítica.

Las desviaciones estándar relativas obtenidas para los diferentes pretratamientos realizados a los 29 espectros de las muestras de carbón, se muestran en la tabla 6, donde la normalización por áreas es la que presenta menor desviación (0,0001%).

**Tabla 6.** Tipos de normalización. Desviación estándar de los espectros obtenidos por Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)

Longitud de onda	3600,02	2880,21	1650,31	Desviación Estándar
Datos Originales	0,0031	0,0211	0,0283	0,0129
Normalización por rangos	0,1801	0,1321	0,1709	0,0254
Normalización por vector unitario	0,0016	0,0061	0,0222	0,0108
Normalización por media	0,3065	0,9327	1,2061	0,4611
Normalización máxima	0,0457	0,1393	0,1801	0,0688
Normalización por picos	1,4328	7,5422	13,691	6,1293
Normalización por área	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001

## 7. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 7.1. ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Para reducir la dimensionalidad del conjunto de datos generados en el análisis de las 29 muestras de carbón de diferentes territorios de explotación del país y hallar las causas de variabilidad, se realizó una disgregación de los componentes principales del conjunto total de los espectros pretratados y corregidos anteriormente.

La validación del PCA se definió en función del número de variables iniciales y de la proporción de varianza explicada acumulada. Los datos de varianza permiten saber cuántos componentes principales se utilizan en el análisis. La representación de los 8 componentes principales (PC<sub>1</sub> a PC<sub>8</sub>), donde se muestra la varianza explicada de cada uno de ellos, se observa en la tabla 7.

Tabla 7. *Varianza explicada por los componentes principales de las 29 muestras de carbón mineral*

<b>COMPONENTE PRINCIPAL</b>	<b>VARIANZA EXPLICADA (%)</b>	<b>VARIANZA E. ACUMULADA (%)</b>
<b>PC<sub>1</sub></b>	54,51	54,51
<b>PC<sub>2</sub></b>	20,11	74,63
<b>PC<sub>3</sub></b>	3,762	78,39
<b>PC<sub>4</sub></b>	6,868	85,26
<b>PC<sub>5</sub></b>	3,276	88,53
<b>PC<sub>6</sub></b>	3,919	92,45
<b>PC<sub>7</sub></b>	0,886	93,34
<b>PC<sub>8</sub></b>	1,336	94,68

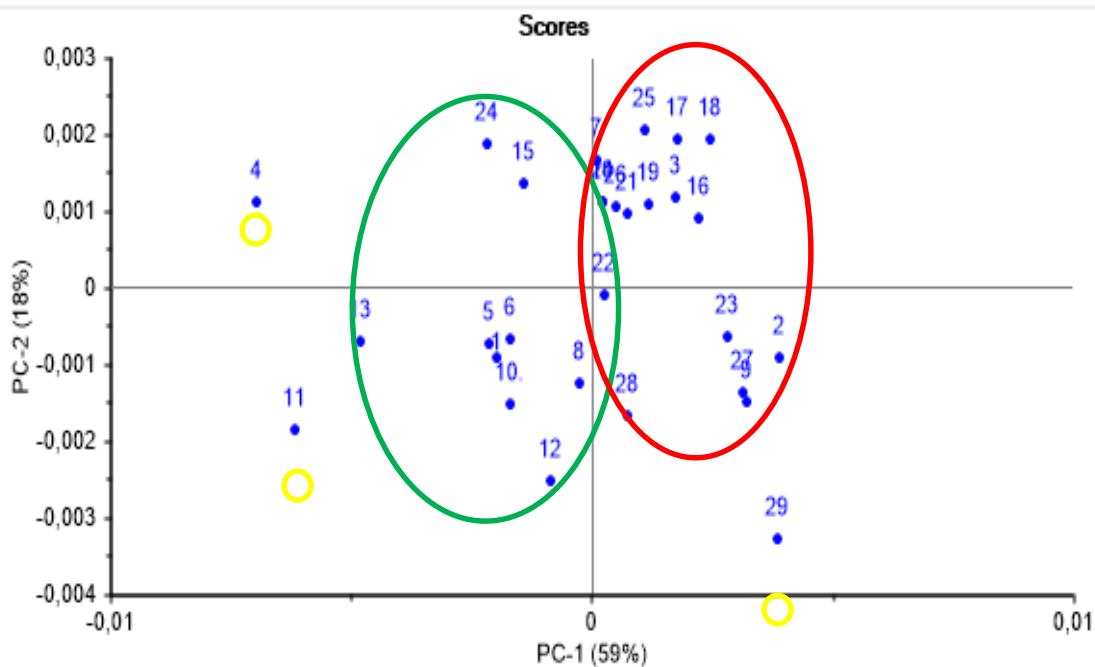
La mayor varianza explicada se determinó con los primeros seis componentes principales, representando este último el número máximo de componentes a utilizar en los modelos de predicción, al explicar el 92,45% del total de los datos espectrales. A partir del séptimo componente el aumento de la varianza explicada acumulada es menor a 0,88%, por lo tanto no hace parte significativa al análisis. Las muestras de carbón usadas en el análisis de PCA y PLS se representan con su respectiva numeración en la tabla 8.

**Tabla 8.** Numeración de las muestras analizadas para los métodos Quimiométricos.

<b>CARBÓN MINERAL</b>	<b>#</b>	<b>CARBÓN MINERAL</b>	<b>#</b>
Atillo	1	Diamante	16
barranca	2	El cerezo	17
Cúcuta	3	Tesoro	18
Esperanza m-Quintina	4	Esperanza m-Rebelión	19
Loma	5	Esperanza m-Ciscuda	20
Primavera	6	Esperanza m- TPH-3	21
Proceso	7	Fortaleza	22
Santa marta	8	Jamundí	23
Yerbabuena m-10-11	9	Lega	24
Yerbabuena m-10	10	San Antonio manto1	25
Zarzal	11	San Antonio manto 2	26
Zarzal m-1,40	12	Mina 2	27
Zulia	13	Muestras Desconocida	28
Beta grande	14	yerbabuena manto-40	29
Cuaron	15		

La aplicación de scores (**figura 10**) es un gráfico de dispersión en dos dimensiones de los dos primeros componentes principales. Este permite establecer las relaciones entre las muestras según su ubicación en el plano PC<sub>1</sub> – PC<sub>2</sub>, en el cual entre más cerca están las muestras al eje de coordenadas del gráfico, más similares son con respecto a los dos componentes en cuestión. Al comparar las muestras cercanas con las propiedades fisicoquímicas se determinó que la mayoría de ellas se agrupan en dos formas: Las muestras con alta composición de minerales agrupadas en el primero y tercero cuadrante (circulo color verde) de la gráfica de scores y las muestras con baja composición porcentual en minerales agrupadas en el segundo y cuarto cuadrante (circulo color rojo).

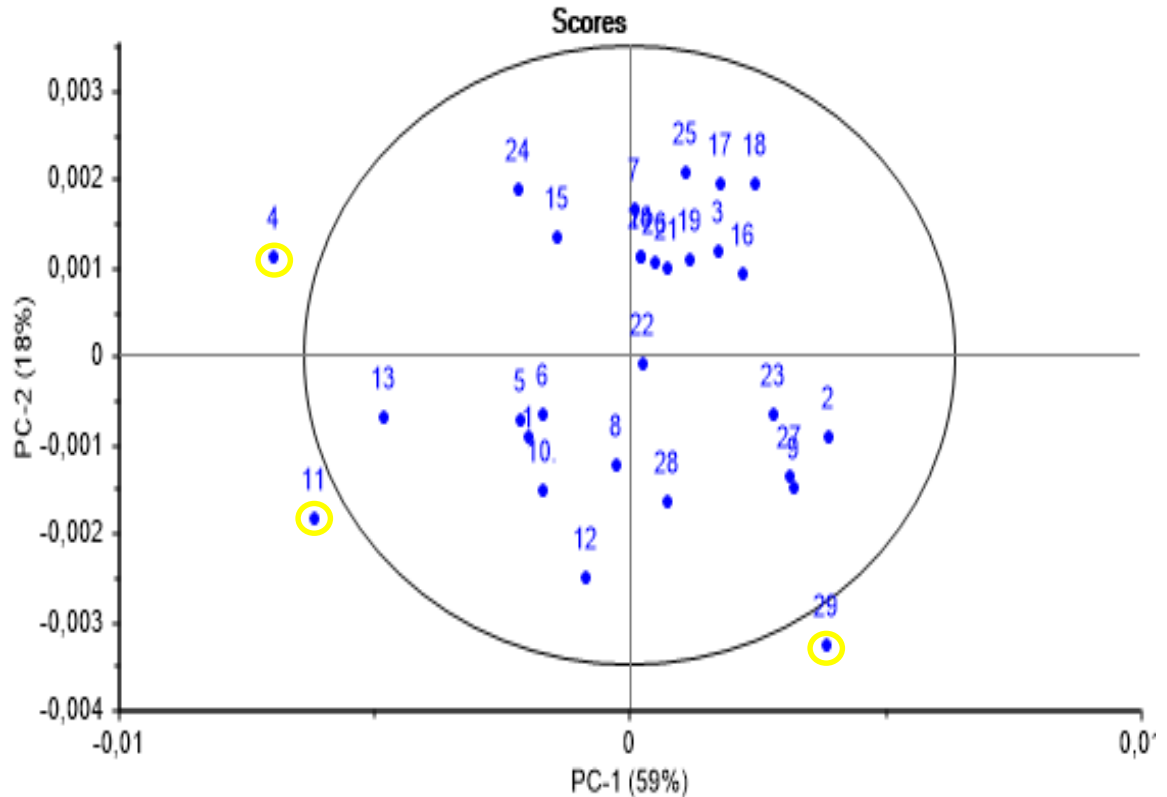
**Figura 10.** Gráfico de Scores de los primeros componentes principales (PC1 vs PC2) de las 29 muestras de Carbón



En el diagrama de scores (**Figura 11**) se recoge la mayor varianza, que corresponde al 54,51% y 20,11% para el PC1 y PC2 respectivamente. Lo que indica que entre los dos componentes se explica el 74,63% de la varianza total de las intensidades

espectrales, de esta manera, se puede determinar las diferencias o semejanzas que existen entre las muestras e identificar aquellos valores atípicos.

**Figura 11.** Gráfico de Scores de los primeros componentes principales (PC1 vs PC2) de las 29 muestras de Carbón.

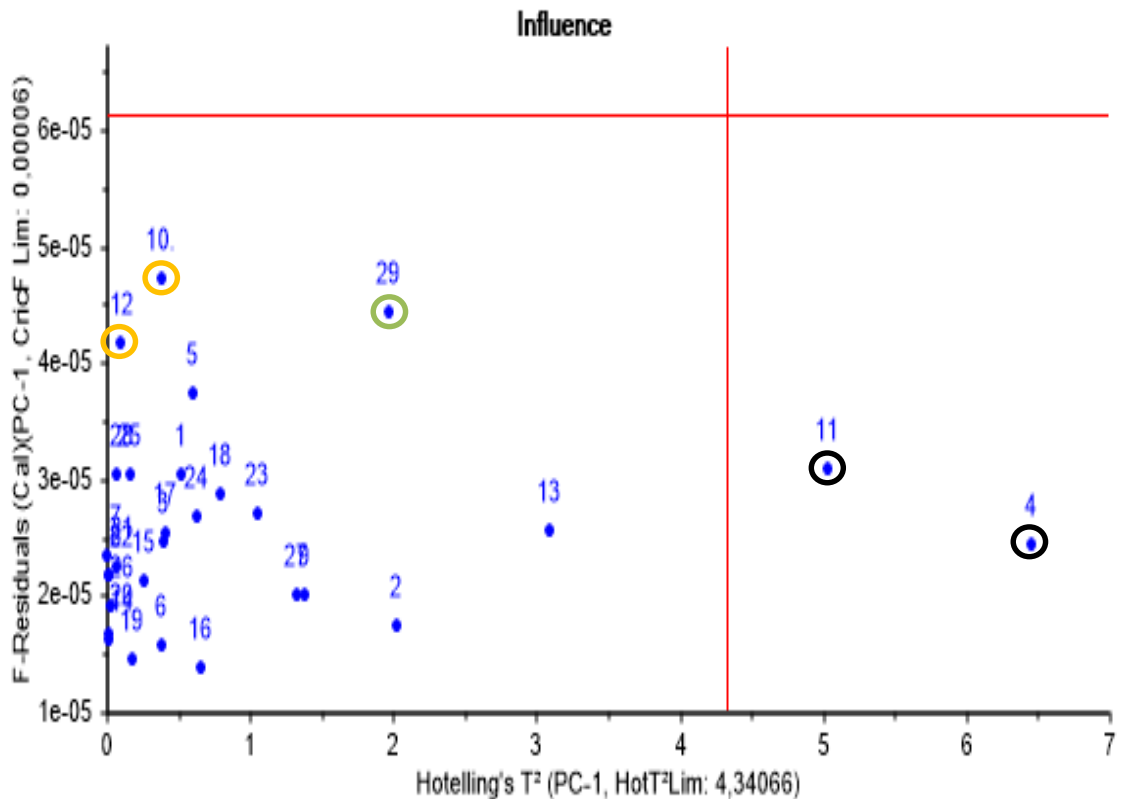


El gráfico Scores indica que las muestras, 4, 11 y 29 son posibles muestras atípicas, ya que se encuentran fuera de la elipse. Las muestras 4 y 11 presentan altos valores en la propiedad de cenizas, generándose una mala distribución en comparación a las muestras restantes, estas muestras pudieron estar expuestas a procesos oxidativos del carbón debido al tiempo de almacenamiento en el laboratorio del LEAM. La muestra 29 posiblemente presenta este comportamiento debido al efecto

ejercido por propiedades fisicoquímicas diferentes a los análisis próximos y poder calorífico evaluados.

Una manera más detallada para determinar y comprobar valores atípicos (outliers) que sean influyentes y peligrosos (dangerous outliers), se realiza por medio del estadístico hotelling como se observa en la gráfico de influencia (**figura 12**).

**Figura 12.** Gráfico de Hotelling  $T^2$  para los  $PC_5$  de las 29 muestras carbón mineral.

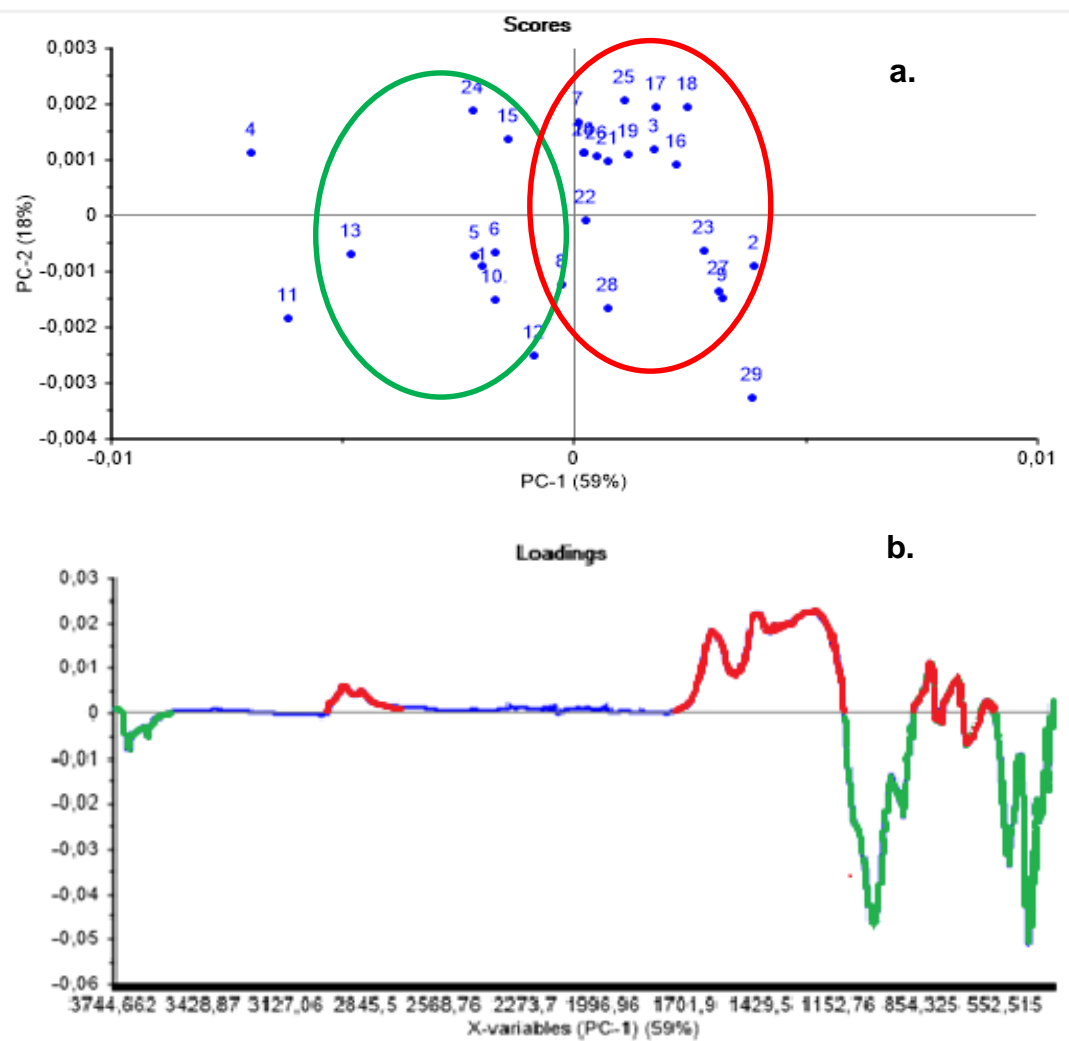


Las muestras 10 y 12 de la figura 12 presentan alta varianza residual y se definen como probables outliers. La muestra 29 presenta alta varianza residual y alto leverage definiéndose como dangerous outliers, lo que indica que distorsiona el modelo que describe correctamente la mayoría de las muestras. Al tener en cuenta

esta muestra se presentaría una distorsión, ya que el cálculo se centraría más en la diferencia existente entre ellas, en lugar de describir las características generales comunes de todas las muestras.

Las muestras 11 y 4 en cambio presentan alto leverage (eje x), es decir son influyentes, por lo tanto pueden o no descartarse dependiendo de la propiedad evaluada.

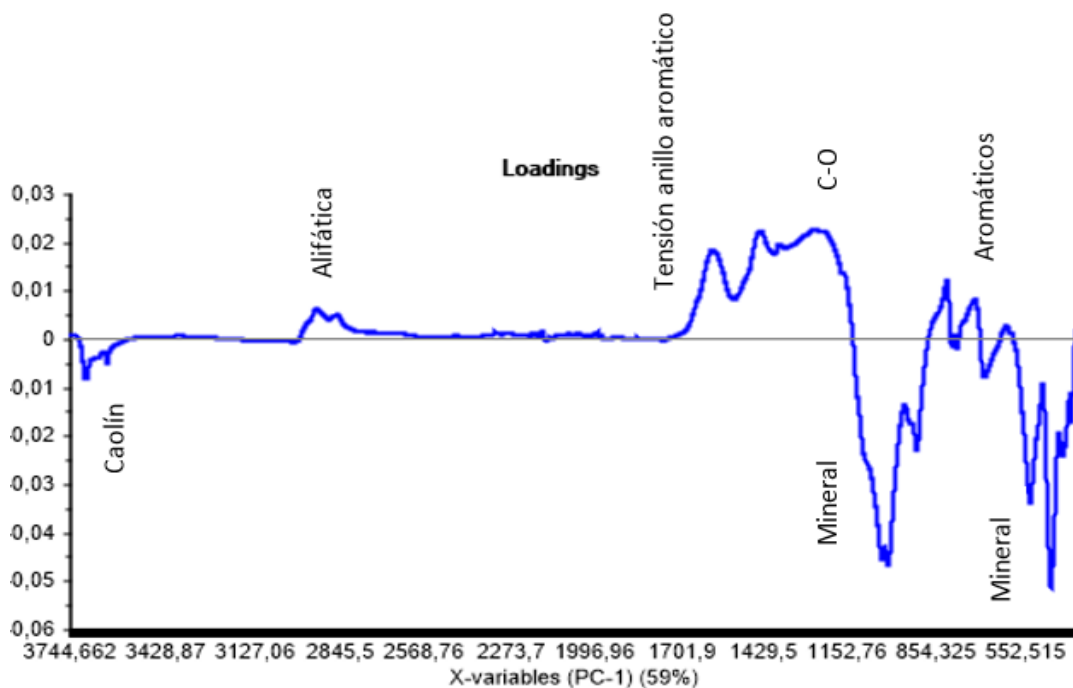
**Figura 13. a. grafico scores b. grafico loadings forma lineal**



Al comparar los gráficos de Scores y Loadings representado en forma lineal (figura 13), se determinó las variables influyentes en la distribución o cercanías de las muestras.

Los valores positivos para el eje PC<sub>1</sub> en el diagrama de score, corresponden a las variables del espectro influyentes en las muestras de bajo contenido mineral valores positivos en el diagrama de loadings; las muestras que indicaron este resultado fueron la 2, 3, 7, 9, 14, de la 16 hasta 23 y la 25 hasta la 29. Los valores negativos del eje PC<sub>1</sub> en el diagrama de scores corresponden a las variables importantes para las muestras de alto contenido mineral resaltadas en negrilla en el gráfico loadings. Estas muestras son las identificadas como 1,4-6, 8,10-13, 15 y 24.

**Figura 14.** Gráfica de X-Loadings. Modelo PLS poder calorífico.



En la gráfica de x-loadings (figura 14) se determinaron las regiones de mayor importancia ubicadas aproximadamente en los rangos 3000-2800 cm<sup>-1</sup> 1759-1300

cm<sup>-1</sup>, 1100-1000 cm<sup>-1</sup> y 900-700 cm<sup>-1</sup> del espectro MIR. La primera región es la asignada a las vibraciones de los enlaces C-H alifáticos (tensión simétrica y asimétrica de metilos y metilenos). La segunda y tercera región corresponde a las vibraciones de los hidrógenos aromáticos, más deformaciones y flexiones entre los enlaces C-O y la última región corresponde a las intensidades relativas de las bandas minerales.

## **7.2. REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)**

### **Desarrollo del modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).**

Mediante el algoritmo de regresión PLS y el software THE UNSCRAMBLER versión 10.3 (CAMO) se evaluó el potencial de la espectroscopia MIR-ATR para predecir la composición de las propiedades fisicoquímicas de análisis próximos y el poder calorífico de carbones colombianos.

El desarrollo de los modelos predictivos se lleva en dos etapas; la calibración y la validación. A continuación, se realiza una descripción del procedimiento empleado, tomando como ejemplo el desarrollo del modelo de la propiedad de poder calorífico, usando las 29 muestras disponibles con las que se contó para este análisis.

Se utilizó un total de 20 muestras para construir el modelo de calibración, en un rango de 12171,13 a 14521,55 (BTU/lb) y se usó la calibración cruzada para determinar la capacidad predictiva integral de cada uno de los modelos en espectroscopia infrarroja.

Para las demás propiedades fisicoquímicas se siguió la misma metodología y los resultados más representativos son mostrados en las siguientes secciones.

### 7.2.1. Modelo PLS para la predicción del poder calorífico superior (P.C.S).

Al utilizar cuatro componentes principales (figura 17) y las regiones más influyentes del espectro, se llevó a cabo el modelo de predicción del poder calorífico superior. La evaluación del modelo se ejecutó teniendo en cuenta los parámetros estadísticos RMSEC, RMSEP y la varianza explicada para encontrar el número óptimo de variables latentes (Tabla 9).

**Tabla 9.** *Parámetros estadísticos del modelo de PLS de calibración para el poder calorífico.*

Rangos usados (cm <sup>-1</sup> )	Muestras excluidas	PCs	Varianza explicada	RMSEC	RMSEP
1700 a 1013 cm <sup>-1</sup> 905 a 700 cm <sup>-1</sup>	1, 4, 7, 11-12, 23, 28-29.	4	97,53	84,14	117,47

Las muestras 23 y 29 se consideraron dangerous outliers (valores atípicos peligrosos), por razones descritas en el análisis por componentes principales (PCA).

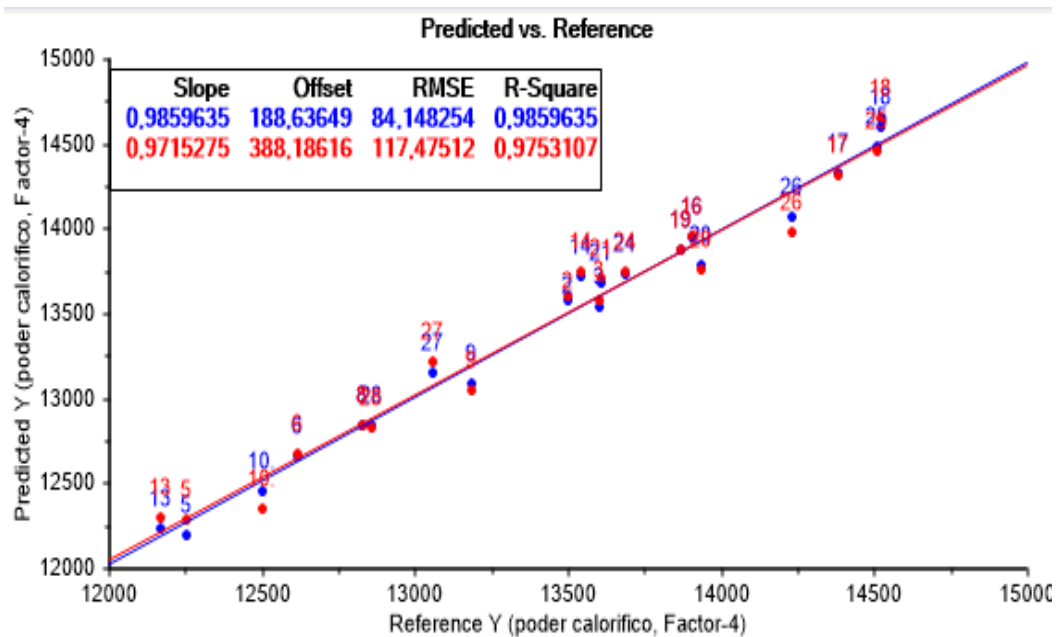
Las muestras 4 y 11 se excluyeron debido a su influencia en la propiedad y su alta variabilidad residual, al igual las muestras 7 y 12 se eliminaron por posible afectación de propiedades fisicoquímicas diferentes a las estudiadas, generando confusión por discrepancias con los datos espectrales al software.

Las muestras 1, 15 y 28 eran adecuadas para el modelo PLS y permanecían estables dentro del RMSEC y el RMSEV, pero se descartaron debido a que generaban un coeficiente de correlación lineal bajo ( $R^2$ ) y errores altos.

Los datos analizados mostraron una correlación con un coeficiente mayor a 0.95, para predecir cuantitativamente el poder calorífico, como se observa en la Figura 15. En la figura se observan dos líneas, una de color azul que indica la recta de

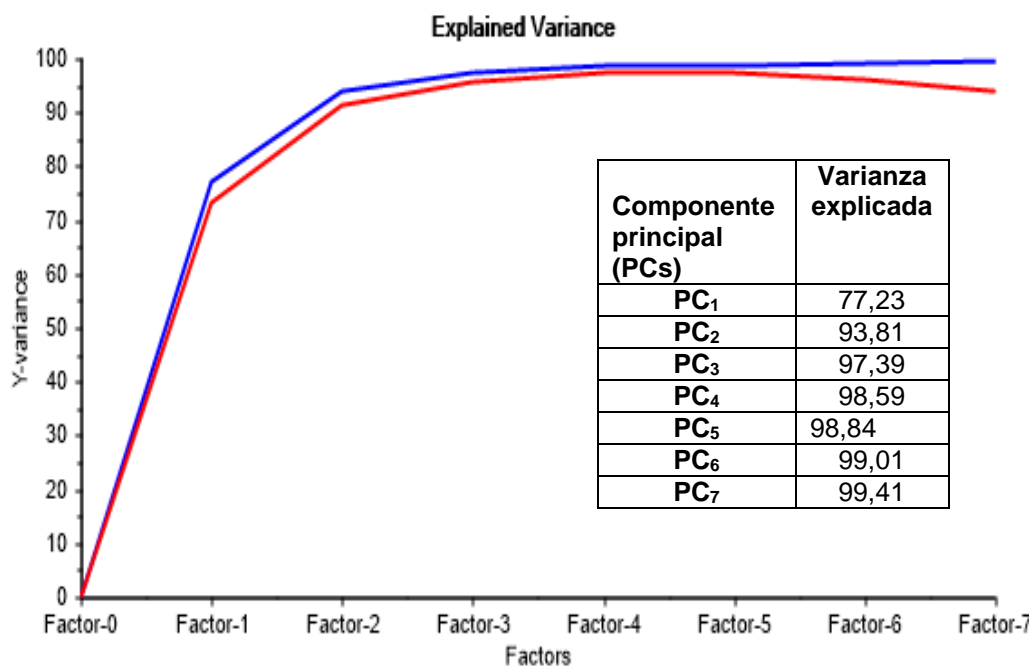
calibración con un coeficiente de correlación de 0.985 y otra de color rojo que es la predicción del modelo con un coeficiente de correlación de 0.975. Al igual se calculan el RMSEC que es la medida de la desviación estándar de los residuales que se determinaron por la diferencia entre los valores predichos y los de referencia por el modelo para las muestras de calibración y el RMSEP que se basa en un algoritmo repetitivo que selecciona muestras al azar dentro del grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y finalmente evaluarlo sobre las muestras faltantes para cada una de las rectas.

**Figura 15.** Predicción vs Referencia del modelo de predicción de poder calorífico.



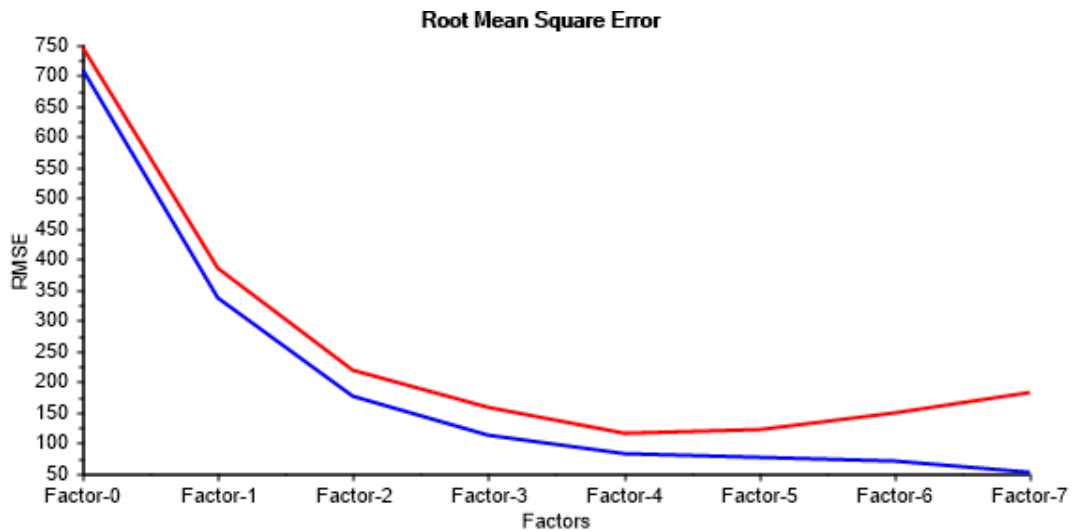
El modelo de predicción (Figura 16) explica una varianza acumulada del 98,59% tomando como máximo cuatro factores principales. A partir del quinto componente la varianza acumulada generó un aumento menor al 0.25%, no siendo un aporte significativo al modelo de predicción.

**Figura 16.** Gráfica de varianza explicada en el modelo PLS de poder calorífico.



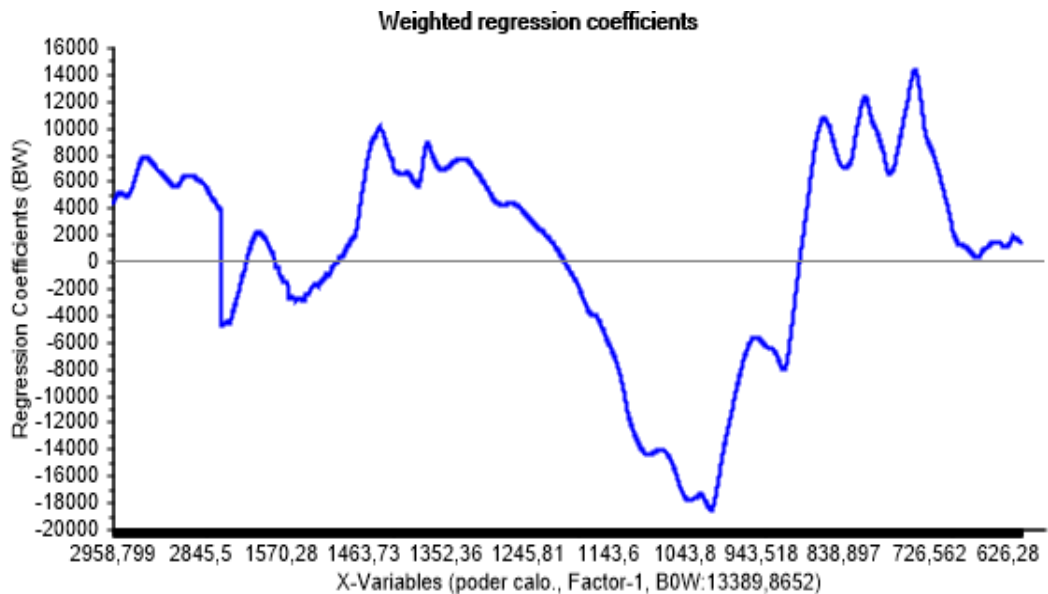
En la Figura 17, se comprobó que a medida que aumenta el factor va disminuyendo el RMSE, ya que se hace menor la cantidad de variables latentes, al retirar aquellas poco relevantes que no influyen sobre la propiedad de la muestra. Por lo tanto, nos indica que 4 es el número óptimo de componentes principales (PCs) usados para el modelo de predicción de poder calorífico, debido a que el RMSEP aumenta a partir de este componente en comparación al RMSEC. Los errores obtenidos para el cuarto componente son 84,14 y 117,47 para la curva de calibración y curva de validación respectivamente.

**Figura 17.** Gráfica de los errores RMSEC Y RMSEP calculados en función de los PCs usados para el modelo de PLS de poder calorífico.



Para el modelo PLS de poder calorífico se encontró los coeficientes de regresión para cada componente utilizado, donde el primer componente principal es el que explica mejor la variabilidad en los datos.

**Figura 18.** Gráfico del Coeficiente de regresión ponderado.



En la figura 18, se encuentran 2 regiones espectrales que concuerdan con las regiones de mayor absorbancia, correspondientes al rango de 1700 a 1013  $\text{cm}^{-1}$  y 905 a 700  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente.

La primera región muestra diferentes bandas de absorbancia; la banda de 1700 a 1590  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la tensión de los anillos aromáticos, la banda de 1563 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la flexiones alifáticas (C-H)<sub>al</sub>, la banda de 1440 a 1143  $\text{cm}^{-1}$ , a las deformaciones de C-O y la banda de 1143 a 1013  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a los enlaces minerales(Si-O entre otros). Por último, la segunda región comprendida entre 905 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , característica de los enlaces aromáticos (C-H)<sub>ar</sub> (flexión fuera del plano).

### **Validación interna del modelo PLS para la predicción del poder calorífico**

Los resultados hallados en esta etapa demostraron un modelo para la predicción del poder calorífico en carbones minerales satisfactorio para el rango de calibración 12171,13 a 14521,55 (BTU/lb) ya que se obtuvieron bajos porcentajes de error. Para las 20 muestras evaluadas, se obtuvieron porcentajes de error relativo del 0.07% hasta 1.30%, siendo la muestra 14 la que tiene el mayor porcentaje de error, probablemente porque se ve afectado por otras propiedades fisicoquímicas diferentes a las evaluadas para los análisis.

La validación interna utilizó para la predicción las mismas muestras usadas en la validación cruzada y las muestras no incluidas en el modelo fueron usadas para la validación externa.

**Tabla 10.** Validación interna del modelo de predicción (P.C.S)

Muestras	Referencia (P.C.S)	Predicción (P.C.S)	Residual	Error relativo (%)
2	13501,7	13574,1	101,457	-0,53
3	13601,2	13535,6	130,373	0,48
5	12253,1	12180,8	113,417	0,59
6	12617,6	12653,2	80,7203	-0,28
8	12830,6	12845,6	99,1877	-0,11
9	13187,0	13086,9	73,5526	0,76
10	12503,7	12446,1	99,8255	0,46
13	12171,1	12233,3	104,726	-0,50
14	13544,1	13723,6	53,3213	-1,30
16	13906,7	13949,5	62,3907	-0,30
17	14382,8	14326,6	52,4222	0,39
18	14521,5	14604,5	101,691	-0,56
19	13869,0	13879,8	48,9528	-0,07
20	13934,3	13785,8	61,577	1,07
21	13611,5	13684,1	98,3792	-0,53
24	13685,5	13728,1	73,3400	-0,30
25	14507,4	14483,5	71,9024	0,16
26	14231,5	14067,5	77,2694	1,16
27	13059,9	13145,9	73,6470	-0,65
28	12859,9	12838,5	69,0322	0,16

La prueba de la validación externa (Tabla 11), consistió en seleccionar algunas muestras aisladas de los modelos de calibración. Los resultados demuestran que el modelo es consistente, ya que el mayor porcentaje de error obtenido fue 2,85% para la mina 7 cercano al mayor error de la validación interna que fue de 1,30%.

**Tabla 11.** Validación externa PLS para poder calorífico.

Muestras	Referencia (P.C.S)	Predicción (P.C.S)	Residual	Error relativo (%)
7	13496,93	13882,44	100,68	-2,85
12	12586,31	12316,93	254,56	2,14
22	13689,47	13397,43	84,996	2,13
29	12759,96	12600,42	159,13	1,25

### 7.2.2. Modelo PLS para la predicción del porcentaje de cenizas (%Cz)

Los parámetros estadísticos para la predicción del porcentaje de cenizas: error estándar de calibración (RMSEC), error estándar de predicción (RMSEP) y la varianza explícita se muestran en la tabla 12, para los cinco componentes principales que indicaron el mejor desempeño para el modelo en la predicción de calibración.

**Tabla 12.** Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje de cenizas (%Cz).

Rangos usados( $\text{cm}^{-1}$ )	Muestras excluidas	PCs	Varianza explicada	RMSEC	RMS EP
1700-1143 $\text{cm}^{-1}$ 900 a 700 $\text{cm}^{-1}$	2,3, 5, 7, 9,10, 12, 21, 23, 29	5	98,5920	0.5180	0.96 83

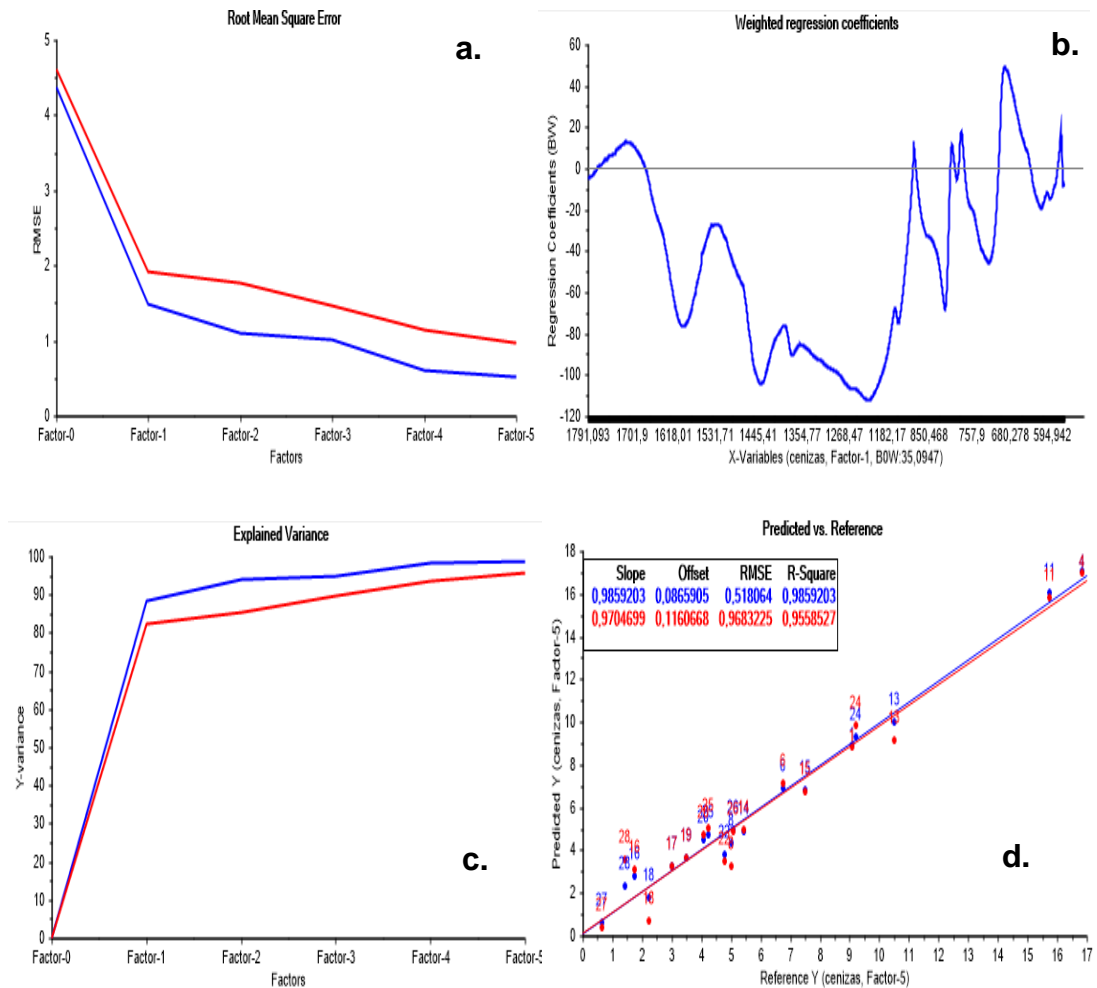
Se utilizó un total de 19 muestras para construir el modelo, en un rango de calibración 0.66% a 16.84% de cenizas (%Cz). El modelo determina para los datos espectrales un 98,59% de varianza explicada acumulada tomando como máximo cinco factores principales (**Figura 19c**) en la región de 1700 a 1143 $\text{cm}^{-1}$  y 900 a 700

$\text{cm}^{-1}$ , a partir del sexto componente el aumento de la varianza es menor a 0,32%, por lo tanto no hace parte significativa en el modelo de predicción.

En la **Figura 19a** se determinó que el error estándar disminuye hasta el quinto componente principal tanto para la calibración como para la predicción alcanzando valores de 0.51% y 0.96% respectivamente. El coeficiente de regresión calculado para el primer componente principal en la predicción del porcentaje de ceniza, es el que mejor se ajusta a la variabilidad en los datos con un 88.46% en la varianza explicada, en las regiones de  $1700\text{-}1143\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 19b**). En la validación cruzada se obtuvo un coeficiente de correlación mayor de 0.98 para la curva de calibración y mayor a 0.95 para la curva de predicción, indicando un desempeño favorable para la determinación del % Cz. (**Figura 19d**).

En la **Figura 19d** se observan que los puntos 16, 18 y 28 están situadas en el extremo del intervalo de mayor influencia y sobresalen del resto de los valores de las muestras de carbón, afectando la estimación de los coeficientes de regresión, a pesar de esto no se hace una eliminación de las muestras porque al hacerlo se aumentaría el error de predicción.

**Figura 19.** Modelo PLS de predicción del contenido de %Cz con PC<sub>5</sub>



Las muestras excluidas fueron 2, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 21, 23 y 29. Las muestras 23 y 29 se comportan como dangerous outliers, explicado en el análisis PCA. Las muestras 10 y 21 se eliminaron por ensayo prueba y error para mejorar el modelo al disminuir la varianza residual. Las muestras 2, 5, 7, 12 y 23 se descartaron porque posiblemente no indiquen los valores reales de % de ceniza debido a que han sido sometidas a largos tiempos de almacenamiento donde los procesos de oxidación de los compuestos del carbón (oxidación de piritas) pudieron estar presentes [2]. La cantidad de silicoaluminatos y otros minerales presentes, varían su proporción cuantitativa en las muestras de carbón aireadas, lo que hace más difícil comparar

los datos espectrales de estas muestras con otras muestras similares, cuyos datos no se han visto afectados.

Las muestras 3 y 9 fueron excluidas por presentar baja variabilidad en su porcentaje de ceniza en comparación con otras muestras.

En la tabla 13 se observa el porcentaje de error relativo que presentan las muestras en el modelo de predicción % Cz por validación interna (muestras de calibración), encontrándose como valor máximo de error un 20,08% correspondiente a la muestra 18. Este valor se aleja de la distribución del promedio del contenido de las demás muestras.

**Tabla 13.** Validación interna del modelo de predicción para el %Cz.

<b>Muestras</b>	<b>Valor Referencia (%Cz)</b>	<b>Valor Predicho (%Cz)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error relativo (%)</b>
1	9,09	8,90	0,8063	2,09
4	16,84	17,07	0,9743	-1,36
6	6,76	6,93	0,6204	-2,51
8	5,02	4,34	0,8169	13,5
11	15,73	16,03	1,2757	-1,90
13	10,49	10,00	0,7303	4,67
14	5,42	4,90	0,6613	9,59
15	7,50	6,82	0,8393	9,06
17	3	3,25	0,5582	-8,33
18	2,24	1,79	0,8346	20,0
19	3,48	3,63	0,4169	-4,31
20	4,08	4,48	0,4355	-9,80
22	4,79	3,81	0,6273	20,4
24	9,21	9,30	0,6988	-0,97
25	4,24	4,72	0,7354	-11,3
26	5,09	4,98	0,7078	2,16

**Tabla 14.** Validación externa PLS la predicción del %Cz.

<b>Muestras</b>	<b>Referencia (%Cz)</b>	<b>Predicción (%Cz)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error relativo (%)</b>
7	4,18	4,81	0,74	-15,20
10	4,98	5,14	1,26	-3,26
12	10,26	9,39	1,38	8,50

La validación externa se realizó seleccionando 3 muestras excluidas de los modelos de calibración (Tabla 14), obteniéndose un porcentaje de error máximo del 15,20 % Cz; valor que es menor al 20,08% de error obtenido en la validación interna. Este resultado al igual que la muestra 22 de la validación interna (tabla 14) se aleja de la distribución del promedio del contenido de las demás muestras pero no descarta la viabilidad del modelo.

### 7.2.3. Modelo PLS para la predicción del porcentaje de materia volátil (%Mv)

De acuerdo a los parámetros estadísticos evaluados: error estándar de calibración (RMSEC), de validación (RMSEP) y la varianza explicada, los datos que mejor explican el desempeño para el modelo de predicción del porcentaje de materia volátil en la etapa de calibración se presentan en la tabla 15.

**Tabla 15.** Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje de Materia volátil (%Mv).

<b>Rangos usados(cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Muestras excluidas</b>	<b>PCs</b>	<b>Varianza explicada</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSEP</b>
2976 a 2854 cm <sup>-1</sup> 1680 a 700 cm <sup>-1</sup>	4-5,10-13, 23, 25-29	5	99,34	0,408	0,592

Las muestras 23 y 29 se consideraron dangerous outliers (sección 6.1). Las muestras 4 y 10 se excluyeron del modelo por presentar alta varianza residual (posible outliers). Las muestras 5, 11, 12 y 13 se eliminaron porque al igual que en la propiedad de % cenizas pudieron estar expuestas a procesos oxidativos y disociación de carbonatos [2] ocasionando que el factor de aromaticidad en los anillos disminuya o aumente, generando en algunos casos estructuras más compactas, que ocasionan una menor capacidad de materia volátil, de tal manera que al realizar el ensayo, se liberarían distintas cantidades de hidrogeno, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular; sin saber si esa cantidad correspondería a los datos espectroscópicos de la muestra ocasionando errores en el modelo de predicción [14].

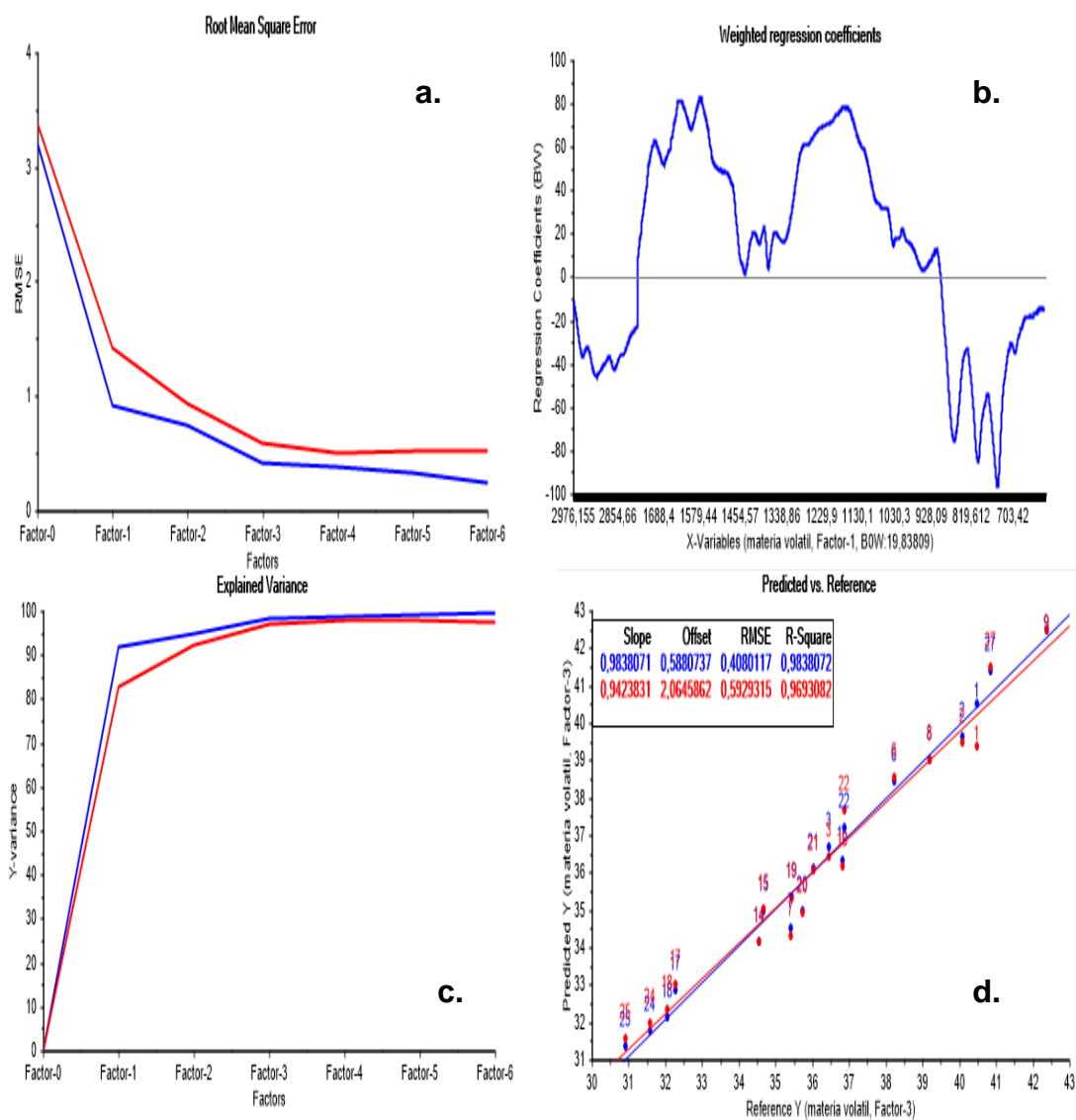
Las muestras 25 y 26 se descartaron por presentar valores de materia volátil en los límites del rango de calibración y por no tener datos cercanos en la distribución, con lo cual se comprobó que se comportan como posibles outliers. Por último las muestras 27 y 28 se excluyeron por presentar composiciones alejadas de los promedios calculados para los coeficientes de correlación del modelo de predicción de %Mv.

El modelo con cinco componentes principales ( $PC_5$ ) indica que a partir de la señal del infrarrojo medio en las regiones  $2976$  a  $2854\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  se presenta más del 99,34 % en la variabilidad de los datos del contenido de materia volátil, a partir del sexto componente el aumento de la varianza explicada acumulada es menor a 0,2%, por lo tanto no hace parte significativa en el modelo de predicción (**Figura 20c**).

El coeficiente de regresión calculado para el modelo que mejor explica la mayor variabilidad de datos es el primer componente, presentando un desempeño óptimo para la predicción de la propiedad en las regiones  $2976$  a  $2854\text{ cm}^{-1}$  y  $1680$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  del espectro MIR (**Figura 20b**). El error estándar disminuye hasta el quinto componente, adquiriendo los valores mínimos de 0.25 y 0.59 para la etapa de calibración y validación respectivamente (**Figura 20a**).

Los valores hallados de coeficientes de correlación para la curva de calibración y validación fueron de 0.98 y 0.96 respectivamente, expresando un desempeño favorable para la predicción del porcentaje de materia volátil (**Figura 20d**).

**Figura 20.** Modelo PLS de predicción del contenido de %Mv. con PC<sub>6</sub>.



En la tabla 16 se muestra el porcentaje de error relativo que presentan las muestras en el modelo de predicción del porcentaje de cenizas por validación interna (muestras de calibración). Determinando como valor máximo de error relativo un 13,12% correspondiente a la muestra 16.

**Tabla 16.** Validación interna del modelo de predicción para el %Mv.

<b>Muestras</b>	<b>Referencia (%Mv.)</b>	<b>Predicción (%Mv.)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error relativo (%)</b>
1	40,48	40,90	0,624	-1,04
2	40,08	40,15	0,432	-0,19
3	36,45	36,88	0,489	-1,18
6	38,24	38,35	0,407	-0,30
7	35,41	34,42	0,372	2,78
8	39,19	38,96	0,448	0,57
9	42,37	42,02	0,416	0,80
14	34,65	34,77	0,421	-0,35
15	36,81	34,60	0,395	5,98
16	32,28	36,51	0,379	-13,1
17	32,04	33,01	0,324	-3,03
18	35,44	32,05	0,442	9,53
19	35,73	35,45	0,312	0,78
20	36,03	34,89	0,346	3,15
21	36,88	36,57	0,726	0,83
22	34,65	37,45	0,487	-8,10
24	31,57	31,30	0,487	0,84
25	30,92	31,15	0,434	-0,75
27	40,84	40,56	0,594	0,67

La validación externa se obtuvo al seleccionar muestras excluidas de los modelos de calibración, obteniendo un error máximo del 14.71% (tabla 17), valor cercano al error máximo obtenido en la validación interna.

**Tabla 17.** Validación externa del modelo de predicción para el %Mv.

Muestras	Referencia (%Mv)	Predicción (%Mv)	Residual	Error relativo (%)
4	31,07	31,39	1,463	-1,043
5	38,81	39,32	1,440	-1,314
10	41,21	38,77	1,916	5,914
11	34,17	37,82	1,395	-10,65
13	32,37	36,18	1,533	-11,79
23	44,29	37,77	0,939	14,71
28	41,78	39,74	1,147	4,87

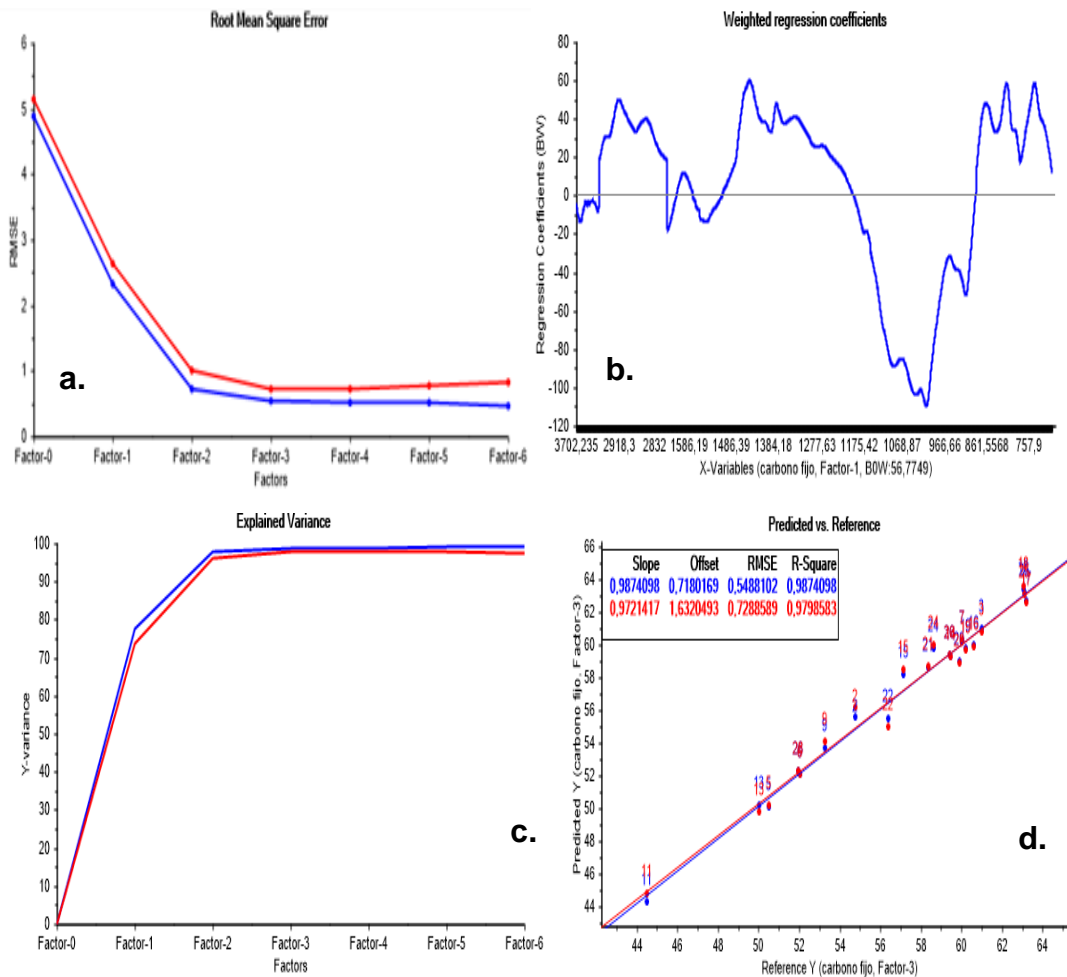
#### 7.2.4. Modelo PLS para la predicción del porcentaje de Carbono fijo (% CF)

Los parámetros estadísticos del modelo mencionado en la tabla 18, fueron los seleccionados debido a que presentan la mayor varianza explicada y los menores porcentajes de error tanto de RMSEC Y RMSEP. El rango de calibración en el que se desarrollaron los análisis fue de 44,47-63,34 % CF.

**Tabla 18.** Parámetros estadísticos. Modelo de PLS para el porcentaje carbono fijo (%CF).

Rangos usados (cm <sup>-1</sup> )	Muestras excluidas	PCs	Varianza explicada	RMSEC	RMSEP
2976 a 2854 cm <sup>-1</sup> 1680 a 1050 cm <sup>-1</sup> 905 a 700 cm <sup>-1</sup>	1, 4, 8, 10, 12, 23, 29.	3	98,74	0,54	0,72

**Figura 21.** Modelo PLS de predicción del contenido de Carbono fijo (%CF).



En el gráfico de error relativo (**Figura 21a**) se obtiene que el error estándar disminuye hasta el cuarto componente (PC<sub>4</sub>) tanto para la calibración como para la predicción con un error del 0,52% y 0,72% respectivamente.

La varianza acumulada de los datos que mejor explica el modelo es la expresada para máximo tres factores principales en la región de 2976 a 2854  $\text{cm}^{-1}$  1680 a 700  $\text{cm}^{-1}$  del MIR. (**Figura 21c**), la cual genera el mejor resultado positivo para la predicción del porcentaje de carbono fijo.

El coeficiente de regresión calculado que mejor expresa la variabilidad en las regiones 2976 a 2854  $\text{cm}^{-1}$  1680 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , es el primer componente principal como se observa en la **figura 21b**, con coeficientes de correlación mayor de 0.98 para la curva de calibración y mayor de 0.95 para la curva de predicción en la validación cruzada (**Figura 21d**).

Algunas muestras que se hicieron prescindibles para el modelo de calibración fueron las siguientes: 1, 4, 8, 10, 12, 23 y 29. Inicialmente las muestras 23 y 29 se consideraron dangerous outliers, por razones descritas anteriormente en el análisis por componentes principales (PCA) y su baja variabilidad entre los datos. Las muestras 1, 8 y 10, debido a que están muy alejadas del centro del modelo de las muestras y del residual espectral (outliers). La muestra 12 posiblemente por las propiedades fisicoquímicas diferentes a los análisis próximos.

A continuación, en la tabla 19 se observa el porcentaje de error relativo que presentan las muestras en el modelo de predicción del porcentaje de carbono fijo por validación interna (muestras de calibración) encontrándose como valor máximo 4,21% correspondiente a la muestra 27.

**Tabla 19.** Validación interna del modelo de predicción para el porcentaje de Carbono fijo (%CF).

Muestras	Referencia (%CF)	Predicción (%CF)	Residual	Error relativo (%)
2	54,78	55,59	0,55	-1,48
3	60,98	60,94	0,80	0,05
5	50,51	50,08	0,72	0,84
6	52,04	52,08	0,46	-0,07
7	60,05	60,22	0,41	-0,28
9	53,28	53,69	0,51	-0,75
11	44,47	44,22	0,67	0,56
13	50,02	50,18	0,63	-0,31
14	59,45	59,26	0,30	0,32
15	57,15	58,14	0,52	-1,73
16	60,58	59,91	0,30	1,11
17	63,19	62,65	0,43	0,85

<b>Muestras</b>	<b>Referencia (%CF)</b>	<b>Predicción (%CF)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error relativo (%)</b>
18	63,05	63,34	0,74	-0,46
19	60,19	59,71	0,30	0,80
20	59,91	58,96	0,28	1,57
21	58,38	58,57	0,72	-0,32
22	56,37	55,44	0,76	1,66
24	58,62	59,72	0,36	-1,85
25	63,11	63,10	0,57	0,02
26	59,42	59,38	0,51	0,06
27	52,02	54,21	0,72	-4,21
28	51,95	52,29	0,68	-0,66

La validación externa se realizó con muestras excluidas del modelo, siendo 4.8% el mayor error hallado para el % CF (tabla 20). Por lo tanto, al comparar con la validación interna cuyo máximo error fue de 4,21%, estos resultados nos indican una predicción favorable de la propiedad.

Tabla 20. *Validación externa del modelo de predicción para el %CF.*

<b>Muestras</b>	<b>Referencia (%CF)</b>	<b>Predicción (%CF)</b>	<b>Residual</b>	<b>Error relativo (%)</b>
10	48,1717	47,5566	1,232	1,27
12	50,7198	48,2819	0,991	4,80
29	49,5328	49,1872	0,869	0,69

## 8. CONCLUSIONES

Se determinó que la información molecular de 29 carbones de diferentes zonas del territorio colombiano, caracterizados por la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), en combinación con técnicas multivariantes quimiométricas (PCA y PLS), son una técnica alternativa para la predicción del contenido de los análisis próximos (porcentaje de ceniza, porcentaje de materia volátil, porcentaje carbono fijo,) y poder calorífico que evita la realización de pruebas de alto consumo de tiempo y costo.

El análisis por PCA permitió identificar 2 agrupaciones de acuerdo con la estructura molecular y el contenido en materia mineral: las muestras de alto y bajo contenido mineral.

Para las muestras analizadas por PCA se emplearon seis componentes principales, siendo este el número óptimo a incluir en el modelo de predicción por contener la mayor cantidad de información de las variables originales equivalente al 92,45%; por esta razón se determinó que las regiones de mayor importancia se encuentran en los rangos  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750-1050\text{ cm}^{-1}$  y  $900-700\text{ cm}^{-1}$  del espectro MIR.

Se comprobó que al aplicar un adecuado tratamiento quimiométrico a los datos espectroscópicos se pueden realizar modelos predictivos de las propiedades: poder calorífico, % de cenizas, % de materia volátil y % de carbono fijo, por medio de la técnica de regresión parcial por mínimos cuadrados (PLS). La validación cruzada mostró resultados satisfactorios para la predicción de las propiedades fisicoquímicas con errores estándar de predicción de 1.30% (poder calorífico), 20.08% (cenizas), 13.12% (materia volátil) y 4.21% (carbono fijo), de modo similar los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) entre los valores predichos y de referencia fueron superiores a 0,95.

## **9. RECOMENDACIONES**

Se recomienda ampliar el rango y mejorar la distribución en los datos de referencia para la calibración, evaluando continuamente los resultados con nuevas muestras y reforzando los modelos desarrollados para así mantener la información actualizada para otros tipos de carbones colombianos.

Es preciso tener en cuenta que los análisis deben hacerse bajo las mismas condiciones y los parámetros instrumentales establecidos en este trabajo, para obtener resultados confiables aplicables a los modelos.

Se debe utilizar muestras que cuenten con tiempos cortos de extracción y en correcto almacenamiento con el fin de evitar posibles alteraciones en las propiedades fisicoquímicas.

## REFERENCIAS

- [1] UNIDAD DE PLANEACION MINERO ENERGETICO (UPME) – MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA. El Carbón Colombiano. Colombia 2005. p. 5-25.
  
- [2] Dr. CORTÉS, J., Vicente. *CARBON*. p. 3-33.
  
- [3] HUSSEIN, A., FELIX, J., TAYLOR, S. *Heavy Oil RMN, Oilfield Review*; Edmonton, Alberta, Canada. (2006).p. 78-112
  
- [4] SISTEMA DE INFORMACIÓN AMBIENTAL DE COLOMBIA. PERFIL DEL ESTADO DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL MEDIO AMBIENTE EN COLOMBIA. Tomo. 3 Carlos Castaño, Ricardo Carrillo Carrillo, Fernando Salazar Holguín Editores. Colombia: 2002.p. 102-111.
  
- [5] MEJIA OSPINO, Enrique "Study of colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy". *Int. J. Coal Geol.* 2011,p. 85, 307.
  
- [6] MEJIA OSPINO, Enrique "Structural study of colombian coal by fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR)". *Rev. Mex. Fis.* 2010,p. 56, 251.
  
- [7] Sastry, M S., Chopra, A., Sarpal, S. K., Jain, S P., Srivastava. & Bhatnagar, A K. (1998). Determination of Physicochemical Properties and Carbon-Type Analysis of Base Oils using Mid-IR Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression Analysis. *Energy & Fuels*.12,p. 304-311.
  
- [8] Encyclopedia of Energy, Elsevier Inc. vol 1. 2004.p. 411-550.
  
- [9] HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 2nd ed. Chichester, England: John Wiley & Sons. 1992.p. 32-65.
  
- [10] MELÉNDEZ C., Lesly V., LACHE G., Adriana. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Bucaramanga. Universidad Industrial Santander. 2010. 115p.

- [11] ORREGO R., Jorge Armando. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por Espectroscopía Infrarroja. Universidad Industrial Santander. 2005. 95p.
- [12] MACHO SANTIAGO., Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica. Tarragona. Tesis Doctoral : Universidad de Rovira y Virgili, Departamento de Química analítica y química orgánica. 2002. 115p.
- [13] SKOOG, D. A., Holler, J. H., NIEMAN, T. A. Principios de Análisis Instrumental. Madrid, España : McGraw Hill, 2001. 5a Ed .p. 410.
- [14] ORREGO R., Jorge Armando. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio. Universidad Industrial Santander. 2008 .p. 34-36
- [15] NORRIS, K.H. Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies. Oxford. Shemilt ed. Pergamon Press. 1983. p. 65-98
- [16] DEFERNEZ. M. & R.H. Wilson. Analytical. Chemometrics. 1997 .p. 1288
- [17] FERNÁNDEZ, G.M. Quimiometría. Editorial Publicaciones Universidad de Valencia, 2005 .p. 423.
- [18] HOSKULDSSON, A. (1988). PLS Regression Methods. Journal of Chemometrics, .p. 211-228.
- [19] MILLER, J. N y MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para química analítica. España : Prentice Hall, 2002. cuarta edición .p.595.
- [20] OTERO REIJA, Belén. Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes . s.l. : Universidad de Santiago de compostela, facultad de ciencias.Tesis de doctorado. 220p.
- [21] VILCA, J.C. Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada. Universidad de Puerto Rico. Mayaguez. 2004. 89p.

- [22] SAVITZKY A. & J.M. Golay, Analytical. Chemometrics. VOL 36, 1964 .p. 1267
- [23] KELLY J. C. H. Barlow, T. M. Jinguji & J.B. Callis, Analytical. Chemometrics, VOL 61.p.1989.
- [24] STEINER J., Y. Termonia and J Deltour, Analytical. Chemometrics. VOL 44, 1972.p.1906
- [25] AMERICAN SOCIETY FOR TERTING AND MATERIALS. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. Philadelphia: ASTM 2005. 29h. (ASTM E 1655).
- [26] RUBINSON, K. A., RUBINSON, J. F. Análisis Instrumental. Madrid, España : Pearson Educación, S.A. 5a Ed, 2001. p. 40-52
- [27] LOHMOLLER, J. B. Das Programmsystem LVPLS für Pfadmodelle mit Latenten Variablen. 1984 .p.15.
- [28] Harald Martens; Tormod Naes. *Multivariate Calibration*; Wiley & Sons, Great Britain, 1989 .p. 22-26
- [29] R. G. Brereton, In Calibration; Applied Chemometrics for Scientists; John Wiley & Sons,Ltd: 2007.p. 193-220.
- [30] P. Gemperline. Practical Guide to Chemometrics, Second Edition, CRC Press, Boca Raton.FL, 2006 .p. 30-32
- [31] PORCEL. Aplicación de Técnicas Quimiométricas para el Desarrollo de nuevos Métodos Cinético-Espectrofotométricos de Análisis. M, Barcelona : Universidad Autónoma de Barcelona , 2001 .p. 11-15
- [32] WOLD H. Soft Modelling by Variables; the Non-Linear Iterative Partial Least Squares Approach, en Perspectives in Probability and Statistics, Paper in Honour of M. S. London : Barlett, ed J. Gani, Academic Press, 1975.
- [33] EISENHART, y otros. Techniques of statistical analysis. H. Hotelling. Multivariate Quality Control. New York : Mc Graw-Hil, 1947.

- [34] MARZEC Anna. Towards an understanding of the coal structure: a review. Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences, Sowinskiego 5, 44-121 Gliwice, Polan (2002) 25-32
- [35] SALOMON S., SOLOMONT PETER R AND MIKNISL FRANCIS P. Use of Fourier Transform infrared spectroscopy for determining oil shale properties. *FUEL*, 1980, Vol 59 .p. 893-895
- [36] WALKER R., MASTALERZ M. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking. *International Journal of Coal Geology* 58 (2004) .p.181–191
- [37] ZHANG, G Z., SHAOHUI, G., ZHAO, S., GUANGXU, Y., SONG, L., & CHEN, L. (2009). Alkyl Side Chains Connected to Aromatic Units in Dagang Vacuum Residue and Its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). *Energy and Fuels*. 23 .p. 374-385.
- [38] SOCRATES, A., CASTRO, A., NEGRIN, J., GASTON, F., AND PISCITELLI, V. (2007). Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy and Fuels*. 21 (2).p. 2165-2175.
- [39] KHARRAT A.M., ZACHARIA J., CHERIAN V.J., & ANYATONWU A. (2007). Issues with comparing SARA methodologies. *Energy and Fuels*. 21 (6) .p. 3618-3621.
- [40] HONGFU, Y., XIAOLI, C., HAORAN, L., & YUPENG, X. (2006). Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 85(12-13) .p. 1720-1728.
- [41] SATYA, S., ROEHNER, & HANSON, F. V. (2007). Estimation of properties of crude oil residual fractions using chemometrics. *Energy and Fuels*, 21(2) .p. 998-1005.
- [42] Peinder, P. Visser, T. Petrauskas, Salvatori F. Soulimani, F., & Weckhuysen, B. M. (2009). Partial least squares modeling of combined infrared, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*, 51(2) .p. 205-212.
- [43] DENMARK, Frederiksberg. Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemistry *analytica Chimica Acta*. R, BRO. issues 1-2. p. 185-194: s.n., 2003, Vol. 500.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. ASTM. Philadelphia. 2005.

DENMARK, Frederiksberg. Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemistry *analytica Chimica Acta*. R, BRO. 2003, Vol. 500 .p. issues 1-2, 185-194: s.n.

Dr. CORTÉS, J., Vicente. *CARBON*. p. 3-33.

EISENHART, y otros. Techniques of statistical analysis. H. Hotelling. Multivariate Quality Control. Mc Graw-Hil. New York , 1947.

Encyclopedia of Energy, Elsevier Inc. 2004. Volume 1. p. 411-550.

FERNÁNDEZ, G.M. Quimiometría. Editorial Publicaciones Universidad de Valencia, 2005. p. 423.

HONGFU, Y., XIAOLI, C., HAORAN, L., & YUPENG, X. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 2006. 85(12-13), 1720-1728.

HOSKULDSSON, A. PLS Regression Methods. *Journal of Chemometrics*. 1988. p. 211-228.

MACHO, SANTIAGO., Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica.

Tarragona. Tesis Doctoral : Universidad de Rovira y Virgili, Departamento de Química analítica y química orgánica. 2002. 115p.

MELÉNDEZ C., Lesly V., LACHE G., Adriana. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Bucaramanga. Universidad Industrial Santander. 2010. 115p.

MEJIA OSPINO, Enrique. "Structural study of colombian coal by fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR)". Rev. Mex. Fis. 2010. p. 56, 251.

MEJIA OSPINO, Enrique. "Study of colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy". Int. J. Coal Geol. 2011. p. 85, 307.

MILLER, J. N y MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para química analítica. Prentice Hall, cuarta edición. España. 2002.595p.

NORRIS, K.H. Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies. Oxford. Shemilt ed. Pergamon Press. 1983. p. 65-98

ORREGO R., Jorge Armando. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por Espectroscopía Infrarroja. Universidad Industrial Santander. 2005. p. 22-26.

ORREGO R., Jorge Armando. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio. Universidad Industrial Santander. 2008.p. 34-36.

OTERO REIJA, Belén. Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes . s.l. : Universidad de Santiago de compostela, facultad de ciencias.Tesis de doctorado. 220p

PEINDER, P. VISSER, T. PETRAUSKAS, SALVATORI F. SOULIMANI, F., & WECKHUYSEN, B. M. (2009). Partial least squares modeling of combined infrared, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*, 51(2), 205-212.

PORCEL. Aplicación de Técnicas Quimiométricas para el Desarrollo de nuevos Métodos Cinético-Espectrofotométricos de Análisis. M., Universidad Autónoma de Barcelona. Barcelona, 2001. p. 11-15

R. G. Brereton. In Calibration; Applied Chemometrics for Scientists; John Wiley & Sons, Ltd. 2007; p. 193-220.

RUBINSON, K. A., RUBINSON, J. F. Análisis Instrumental.: Pearson Educación, S.A. Madrid, España. 2001. 5a Edición. p. 40-52

SALOMON 5. SOLOMONT PETER R AND MIKNISL FRANCIS P. Use of Fourier Transform infrared spectroscopy for determining oil shale properties. *FUEL*, 1980, Vol 59, p. 893-895

SASTRY, M S., CHOPRA, A., SARPAL, S. K., JAIN, S P., SRIVASTAVA. & BHATNAGAR, A K. Determination of Physicochemical Properties and Carbon-Type Analysis of Base Oils using Mid-IR Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression Analysis. *Energy & Fuels*. 1998. 12, p. 304-311.

SISTEMA DE INFORMACIÓN AMBIENTAL DE COLOMBIA. PERFIL DEL ESTADO DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL MEDIO AMBIENTE EN COLOMBIA.

Tomo. 3 Carlos Castaño, Ricardo Carrillo Carrillo, Fernando Salazar Holguín Editores. Colombia: 2002. p. 102-111.

SKOOG, D. A., Holler, J. H., NIEMAN, T. A. Principios de Análisis Instrumental. Madrid, España : McGraw Hill, 2001. 5a Ed. p. 410.

SOCRATES, A., CASTRO, A., NEGRIN, J., GASTON, F., AND PISCITELLI, V. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy and Fuels*. 2007. 21 (2), 2165-2175.

UNIDAD DE PLANEACION MINERO ENERGETICO (UPME) – MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA. El Carbón Colombiano. Colombia 2005. p. 5-25.

VILCA, J.C. Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada. Universidad de Puerto Rico. Mayagaez. 2004. 89p.

WALKER RACHEL. MASTALERZ MARIA. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking. *International Journal of Coal Geology* 58. 2004. p.181–191

ZHANG, G Z., SHAOHUI, G., ZHAO, S., GUANGXU, Y., SONG, L., & CHEN, L. Alkyl Side Chains Connected to Aromatic Units in Dagang Vacuum Residue and Its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SF EFs). *Energy and Fuels*. 2009. 23, 374-385.