

**DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y LA MATERIA VOLÁTIL
DE CARBONES COLOMBIANOS UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA DE
MASAS LDI TOF/TOF Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

MERCY NAHID ANGARITA DÍAZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

**DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y LA MATERIA VOLÁTIL
DE CARBONES COLOMBIANOS UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA DE
MASAS LDI TOF/TOF Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

MERCY NAHID ANGARITA DÍAZ

**Trabajo de Grado para optar el título de
QUÍMICO**

DIRECTOR

PhD. Enrique Mejía Ospino

CODIRECTOR

PhD. (c) Rafael Cabanzo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

A Dios quien supo guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mis padres, Jorge Angarita y Luz Marina Díaz de Angarita porque ellos siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo y sus consejos para hacer de mí una mejor persona.

A mi abuela, Isabel Angarita por su cariño de madre y querer siempre lo mejor para mí.

A mi novio, Ricardo Cediel Pinzón, por su amor incondicional, por su apoyo, colaboración y la comprensión que me ha brindado a lo largo de este tiempo juntos.

A mi hermano, George Jahir Angarita por sus palabras, ayuda y compañía.

A mi abuelo, Luis J. Díaz porque aunque ya no esté a mi lado siempre quiso que lograra ser la profesional que soy hoy por hoy.

A mis tíos y amigos, Gerardo Angarita Sánchez y Henry Díaz Rincón, aunque no están físicamente conmigo, siempre añoraron que obtuviera este título.

A todas aquellas personas que con sus consejos, conocimientos, compañía, amistad, hicieron posible la realización de este sueño.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por la oportunidad que me ofreció para mi formación como profesional.

Quiero darle las gracias a mi Director de Tesis PhD. Enrique Mejía Ospino por la oportunidad que me brindo al permitirme trabajar en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), por su enorme paciencia, conocimientos y en especial por su gran confianza para la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y a mi Codirector PhD. (c) Rafael Cabanzo por permitirme ser parte de este grupo de investigación.

A mi compañero, Camilo Andrés Sánchez Torrado por ser la persona quien realizó los análisis inmediatos de las muestras de carbón y permitirme de ahí seguir con el trabajo de mi tesis.

A mis padres, “Anguara y la Gordis” por ser por quienes lucho y me esfuerzo día a día para que se sientan orgullosos de su hija, y por quienes este sueño hago realidad.

A mi hermano, Jahir por los trabajos que me ayudo a realizar y a trasnochar.

A mi novio, amigo y compañero incondicional, “Mi Pito”, Ricardo Cediél Pinzón, por esperarme a lo largo de toda esta trayectoria, porque con su amor y cariño me apoyó a terminar este gran sueño, por creer en mí y haber confiado que lograría culminar esta meta.

A mi amigo, Oscar Mauricio Vázquez, por ser esa persona que me empujo, que muchas veces me escucho y me fortaleció cuando desfallecía, el que me acompañó a terminar estos últimos semestres de la carrera.

De igual forma quiero darles las gracias a todos aquellos que se alegran y comparten este triunfo conmigo, y a las personas que de una u otra forma hicieron posible la culminación de esta investigación.

| CONTENIDO | Pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 16 |
| 1.1 ASPECTOS GENERALES DEL CARBÓN..... | 16 |
| 1.2 ESTRUCTURA DEL CARBÓN..... | 19 |
| 1.3 ANÁLISIS PRÓXIMO..... | 20 |
| 1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS..... | 21 |
| 1.4.1 Fuentes de ionización..... | 23 |
| 1.4.1 Desorción / ionización por láser..... | 24 |
| 1.4.3 Analizadores..... | 25 |
| 1.4.3.1 Analizador de tiempo de vuelo..... | 26 |
| 1.4.3.1.1 Analizadores de tiempo de vuelo (TOF/TOF) – reflectrón..... | 27 |
| 1.5 QUIMIOMETRÍA..... | 29 |
| 1.5.1 Métodos univariantes y multivariantes..... | 29 |
| 1.5.2 Calibración multivariante..... | 30 |
| 1.5.3 Clasificación de los métodos de calibración multivariante..... | 30 |
| 1.5.3.1 Según la relación entre variables dependiente e independiente..... | 30 |
| 1.5.3.2 Según la forma de encontrar la relación entre variables..... | 31 |
| 1.5.3.3 Sistemas rígidos flexibles..... | 31 |
| 1.5.3.4 Según cual sea la variable dependiente y cual independiente..... | 31 |
| 1.5.4 Construcción de modelos..... | 31 |
| 1.5.4.1 Selección de las muestras de calibración..... | 32 |
| 1.5.4.2 Caracterización de muestras de calibración..... | 32 |
| 1.5.4.3 Toma de espectros..... | 32 |
| 1.5.4.4 Cálculo del modelo matemático..... | 32 |
| 1.5.4.5 Selección del modelo matemático..... | 32 |
| 1.5.5 Pre-tratamiento de datos..... | 32 |
| 1.5.5.1 Corrección línea base..... | 32 |
| 1.5.5.2 Normalización..... | 32 |
| 1.5.5.3 Suavizado espectral..... | 34 |
| 1.5.6 Método para la reducción dimensional..... | 34 |
| 1.5.6.1 Análisis de factores principales (pca)..... | 34 |
| 1.5.7 Mínimos cuadrados parciales (pls-r)..... | 36 |
| 1.5.7.1 Factores a incluir en el modelo..... | 38 |
| 1.5.8 Validación del modelo pls..... | 40 |
| 1.5.9 Errores de calibración y predicción..... | 40 |
| 1.5.9.1 Raíz cuadrada del error cuadrado medio de calibración (rmsec)..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.9.2 Raíz cuadrada del error cuadrado medio de predicción..... | 40 |
| 1.5.9.3 Raíz cuadrada del error medio de calibración cruzada..... | 40 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL..... | 42 |
| 2.1 MUESTRAS..... | 42 |
| 2.2 METODOLOGÍA..... | 42 |
| 2.2.1 Preparación de las muestras..... | 43 |
| 2.2.2 Prueba de caracterización..... | 43 |
| 2.2.3 Montaje experimental..... | 44 |
| 2.2.4 Determinación de los parámetros para el análisis de las muestras por LDI- TOF/TOF..... | 46 |
| 2.2.5 Determinación de parámetros instrumentales..... | 47 |
| 2.3 ADQUISICIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS..... | 49 |
| 2.4 PROCESAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES..... | 49 |
| 2.4.1 Pre-tratamiento de datos..... | 50 |
| 2.4.2 Análisis por componentes principales (pca)..... | 51 |
| 2.4.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales - (pls-r)..... | 51 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 53 |
| 3.1 PROCESAMIENTO ESPECTRAL..... | 53 |
| 3.2 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)..... | 54 |
| 3.3 DESARROLLO DE MODELO DE REGRESIÓN PLS..... | 59 |
| 3.3.1 Calibración de modelo pls-r para materia volátil..... | 59 |
| 3.4 DESARROLLO DEL MODELO DE MATERIA VOLÁTIL..... | 61 |
| 3.4.1 análisis de muestras excluidas..... | 61 |
| 3.4.2 error calculado del modelo..... | 64 |
| 3.5 MODELO PLS DE MATERIA VOLÁTIL..... | 64 |
| 3.6 DESARROLLO DEL MODELO DE PODER CALORÍFICO..... | 65 |
| 3.6.1 Calibración del modelo por mínimos cuadrados (pls-r) para poder calorífico..... | 65 |
| 3.6.2 Análisis de muestras excluidas..... | 68 |
| 3.6.3 Error calculado del modelo..... | 69 |
| 3.7 MODELO PLS-R DE PODER CALORÍFICO..... | 69 |
| 4. CONCLUSIONES..... | 71 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 72 |
| CITAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 73 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 77 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Clasificación del carbón según su rango (Norma ASTM 388)..... | 17 |
| Figura 2. Modelo para carbones de diferentes rangos..... | 17 |
| Figura 3. Esquema general de los espectros de masas..... | 20 |
| Figura 4. Esquema del principio de operación de un analizador TOF Reflectrón..... | 27 |
| Figura 5. Esquema de un analizador TOF/TOF..... | 28 |
| Figura 6. Diagrama de componentes principales PC-1 y PC-2..... | 35 |
| Figura 7. Descripción gráfica del modelo PLS-R..... | 37 |
| Figura 8. Gráfica del residual frente al leverage..... | 39 |
| Figura 9. Esquema de la metodología..... | 42 |
| Figura 10. Muestras de carbón en tubos de microcentrífuga..... | 44 |
| Figura 11. Dispersión de la muestra de carbón en la mezcla de THF y Cloroformo..... | 45 |
| Figura 12. Muestras de diferentes valor de carbono fijo dispersadas en la mezcla equivolumétrica de THF y Cloroformo..... | 45 |
| Figura 13. Viales con muestra de carbón..... | 46 |
| Figura 14. Imagen fotográfica del espectrómetro de masas..... | 46 |
| Figura 15. Muestras totales dispersas en la mezcla de THF y Cloroformo..... | 47 |
| Figura 16. Espectro de masas de carbón 6 a una intensidad del láser de 50%..... | 48 |
| Figura 17. Espectro de masa del carbón 8 a una intensidad del láser de 50%..... | 49 |
| Figura 18. Espectro de masa del carbón 20 a una intensidad del láser de 50%..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 19. Espectro de masas del carbón 10 a una intensidad del láser de 50%..... | 49 |
| Figura 20. Calibrante en E100_E101..... | 50 |
| Figura 21. Calibrante en E120_E121..... | 51 |
| Figura 22. Espectros de masas de todas las muestras de carbón a una intensidad del láser de 50%..... | 53 |
| Figura 23. Gráfica de puntuaciones (Scores) PC-2 Vs PC-1..... | 55 |
| Figura 24. Gráfico estadístico T^2 de Hotelling de los componentes principales con todas las muestras de carbón..... | 56 |
| Figura 25. Gráfica de influencia - varianza residual X Vs Influencia..... | 57 |
| Figura 26. Gráfico estadístico T^2 de Hotelling de los componentes principales con la exclusión de las muestras de carbón..... | 59 |
| Figura 27. Gráfica de varianza explicada..... | 60 |
| Figura 28. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la calibración..... | 62 |
| Figura 29. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la validación..... | 63 |
| Figura 30. Gráfica de la raíz del error cuadrado medio..... | 64 |
| Figura 31. Gráfica de predicción Vs referencia de materia volátil excluyendo 12 muestras – modelo PLS..... | 65 |
| Figura 32. Gráfica de la varianza explicada..... | 66 |
| Figura 33. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la calibración..... | 66 |
| Figura 34. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la validación..... | 68 |
| Figura 35. Gráfica de la raíz del error cuadrado medio..... | 69 |
| Figura 36. Gráfica de predicción Vs referencia del poder calorífico..... | 70 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Procesos de carbonificación del carbón..... | 16 |
| Tabla 2. Los principales procesos de utilización del carbón..... | 18 |
| Tabla 3. Características de los diferentes métodos de ionización usados en espectrometría de masas..... | 22 |
| Tabla 4. Tipos de láser más usados por LDI..... | 24 |
| Tabla 5. Características de los analizadores de masas..... | 25 |
| Tabla 6. Datos experimentales del análisis próximo..... | 43 |
| Tabla 7. Varianza explicada por 10 componentes principales en los carbones colombianos..... | 54 |
| Tabla 8. Valores de la varianza explicada con las 17 muestras de carbón..... | 60 |
| Tabla 9. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad de materia volátil en carbones colombianos (calibración)..... | 62 |
| Tabla 10. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad de materia volátil en carbones colombianos(validación)..... | 63 |
| Tabla 11. Valores de la varianza explicada de las muestras de carbón..... | 66 |
| Tabla 12. Parámetros de calibración del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad del poder calorífico en carbones colombianos..... | 68 |
| Tabla 13. Parámetros de validación del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad del poder calorífico en carbones colombianos..... | 68 |

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y LA MATERIA VOLÁTIL DE CARBONES COLOMBIANOS UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA DE MASAS LDI TOF/TOF Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

AUTOR: MERCY NAHID ANGARITA DIAZ.

PALABRAS CLAVE: Carbón, Análisis inmediato, LDI TOF/TOF, Quimiometría, Espectroscopía.

DESCRIPCIÓN :

En este trabajo, fueron estudiadas 29 muestras de carbón de diversas regiones de Colombia, suministradas por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular (LEAM), los espectros de masa se obtuvieron mediante un instrumento Ultraflex extreme de Bruker Daltonics, con un láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio, El analizador empleado fue un analizador de tiempo de vuelo (TOF/TOF) el cual operó en modo reflectrón permitiendo determinar el valor de la materia volátil y del poder calorífico en carbones.

La distribución de masas, para este proyecto fue de 800 Da (Dalton), para este proyecto las muestras fueron dispersadas en una mezcla de THF y cloroformo a una concentración de 500 ppm, debido a que presentan menor relación señal-ruido (S/N) y mayor intensidad en la obtención de picos.

Los datos obtenidos fueron analizados en el software TheUnscrambler® X 10.2, con el fin de encontrar las posibles agrupaciones de las muestras en función de los componentes principales para esto se realizó un pre-tratamiento de los datos con las diferentes normalizaciones, que tienen como función hacer que los datos de todas las muestras estén aproximadamente a la misma escala.

Se desarrolló una metodología para obtener unos modelos matemáticos que permitieran determinar la cantidad de materia volátil y el poder calorífico de los carbones, a partir de la correlación del espectro de masas y la caracterización por el método de referencia (suministrado por mi compañero Camilo Andrés Sánchez), mediante el análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R).

Los resultados de este trabajo demuestran que la espectrometría de masas LDI TOF/TOF, es un método eficaz para la ionización de carbones y junto con técnicas quimiométricas (PCA) permite correlacionar las muestras dependiendo de su análisis cuantitativo, y de esta manera predecir los valores de la materia volátil y del poder calorífico, lo cual proporciona una nueva alternativa para futuras investigaciones en el análisis de estas propiedades.

*Trabajo de Grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Rafael Cabanzo.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE HEAT CAPACITY AND VOLATILE MATTER OF COLOMBIAN COAL USING LDI TOF MASS SPECTROMETRY / CHEMOMETRIC TOF AND METHODS.

AUTHOR: MERCY NAHID ANGARITA DIAZ.

KEY WORDS: Coal proximate analysis, LDI TOF / TOF, Chemometrics, Spectroscopy.

DESCRIPTION:

In this work were studied 29 samples of coal from different regions of Colombia, supplied by the Laboratory of Atomic Spectroscopy Molecular (LEAM) mass spectra were obtained using a Ultraflex extreme instrument Bruker Daltonics, a SmartBeam II laser Garnet Aluminium and Neodymium-doped Yttrium, analyzer used was a time of flight (TOF / TOF) which operated in reflectron mode allowing to determine the value of volatile matter and calorific coals.

Mass distribution for this project was 800 Da (Dalton) to project the samples were dispersed in a mixture of THF and chloroform at a concentration of 500 ppm, because they have lower signal to noise ratio (S / N) and higher intensity peaks in obtaining.

The data obtained were analyzed in the TheUnscrambler® X 10.2 software, in order to find possible clusters of samples based on the main components for this pre-processing of data with different normalization was performed, whose function make the data of all samples are about the same scale.

A methodology was developed to obtain mathematical models that allow determining the amount of volatile matter and calorific value of coals, from mass spectral correlation and characterization by the reference method (provided by my partner Camilo Andres Sanchez) by principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS-R).

The results of this work show that LDI mass spectrometry TOF / TOF, is an effective method for ionization of coal and with chemometric techniques (PCA) allows correlate the samples depending on their quantitative analysis, and thus predict the values volatile matter and calorific value, which provides a new alternative for future research on the analysis of these properties.

*Trabajo de Grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Rafael Cabanzo.

INTRODUCCIÓN

El carbón es un mineral compacto, cuyo color va del pardo oscuro al negro y está compuesto principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Arde fácilmente y es uno de los combustibles para uso doméstico e industriales más comunes. ^[1] Con el paso del tiempo, la arena y el lodo se fueron acumulando sobre algunas de las tuberías. La presión de las capas superiores así como los movimientos de la corteza terrestre, en ocasiones, el valor volcánico, comprimieron y endurecieron los depósitos hasta formar carbón. ^[2]

La calidad de cada depósito de carbón se determina por la temperatura y presión, así como por el tiempo de formación, a lo que nos referimos como “madurez orgánica”. Inicialmente, la turba se convierte en lignito o “carbón marrón”, este carbón presenta una madurez orgánica baja. En cuanto a la preparación del carbón, se debe tener en cuenta que el carbón directamente extraído, conocido como “Mineral bruto” (ROM), a menudo contiene impurezas no deseadas, como rocas y suciedad, y llega en una mezcla de fragmentos de diferentes tamaños. Sin embargo, los usuarios de carbón necesitan un carbón con una calidad consistente. La preparación del carbón, también conocida como lavado del carbón, se refiere al tratamiento del mineral bruto para asegurar una calidad consistente y la mejora de su idoneidad para usos finales concretos. ^[2, 3,4]

El tratamiento depende de las propiedades del carbón y de su uso previsto. Puede requerir un simple triturado o pasar por un proceso de tratamiento complejo para reducir el nivel de impurezas. Para eliminar las impurezas, el mineral bruto se tritura y se separa en fracciones de diferentes tamaños. El material más grande se suele tratar utilizando un método de separación de densidad media. Durante este proceso, el carbón se separa del resto de impurezas haciéndolo flotar en un depósito que contiene un líquido de una gravedad específica, normalmente una suspensión de magnetita fina. Puesto que el carbón es más ligero, flota y puede separarse del resto, mientras que las rocas y el resto de impurezas más pesadas caen al fondo y se retiran como material residual. ^[3,4,5,6]

En resumen el carbón es un combustible fósil originado por la descomposición de materia vegetal. Normalmente se encuentra en depósitos o vetas causadas por factores como la sedimentación, el movimiento de la corteza terrestre y la erosión ^[7,8,9]. La producción total de carbón en el mundo es del mismo orden que la de petróleo o gas natural, también combustibles fósiles, pero las reservas de éstos son considerablemente más pequeñas, lo que hace pensar en estudios más específicos para el desarrollo de la industria carbonífera ^[10,11]. Colombia, es el principal productor en Suramérica aportando cerca del 60 % y cuenta con las mayores reservas estimadas para 175 años. El carbón no solamente es empleado en la producción de calor, sino además, y dependiendo de sus características

estructurales, también es usado en la generación de coque en la industria carbonífera, donde tiene en nuestra economía un muy favorable impacto.^[12]

En los procesos de exploración, explotación y comercialización del carbón, uno de los parámetros de mayor importancia para la evaluación de la calidad de los carbones es su potencia calorífica ya que el calor potencial es la mercancía objeto de compraventa. Depende de la cantidad de humedad y de cenizas, así como de la composición de la materia orgánica.^[13] Por lo tanto resulta importante la caracterización de su estructura, composición y propiedades físicoquímicas para que se pueda predecir su comportamiento como fuente de energía en la crisis de combustibles por la que atraviesa el mundo en la actualidad.

Los carbones tienen una composición elemental conformada principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Su estructura química es compleja por la presencia de macromoléculas de diferente masa, asociadas entre sí por medio de enlaces químicos y atracciones secundarias.^[14] Dentro de las técnicas de espectrometría de masas, una alternativa que permite la determinación del valor de la materia volátil y del poder calorífico es el uso de Ionización/Desorción láser (LDI) acoplado a analizadores de tiempo de vuelo (TOF/TOF).

La espectrometría de masas ha demostrado ser una técnica válida para determinar el valor de las propiedades que presentan los carbones. Sin embargo, también se han demostrado que deben llevarse a cabo experimentos sistemáticos que permitan determinar las condiciones óptimas de adquisición de los espectros, evitando de esta manera la formación de clusters que lleven a malas interpretaciones en los modelos que se desean realizar.

En este trabajo se plantea una metodología para obtener modelos matemáticos que permitan predecir las propiedades de materia volátil y poder calorífico de los carbones en Colombia, a partir del tratamiento de los datos espectrales adquiridos por espectrometría de masas LDI acoplado a analizadores de tiempo de vuelo (TOF/TOF), y mediante análisis por componentes principales (PCA) y la Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R), como técnicas de quimiometría.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ASPECTOS GENERALES DEL CARBÓN

El carbón es un agregado heterogéneo de componentes orgánicos provenientes de materia vegetal, con algunas impurezas inorgánicas, que luego de ser depositado en los suelos, experimentó diferentes grados de descomposición química, dados los movimientos de la corteza terrestre y las fuerzas de la erosión. Estos factores determinaron la naturaleza, calidad y la ubicación de tales depósitos, llamados vetas. El tipo de vegetación precursora es un factor decisivo de las características del carbón finalmente formado. La vegetación del período carbonífero, en el cual se formaron los principales yacimientos de carbón se constituyó principalmente de criptógama, que la hace muy diferente biológica y químicamente, por ejemplo, de las plantas del período cretáceo. La profundidad, el grado de acidez del suelo y la variación de la temperatura son también factores determinantes en el tipo de carbón finalmente formado. ^[15]

Tabla 1. Procesos de carbonificación del carbón.

| Material | Proceso parcial | Principales reacciones químicas |
|--------------------|---------------------|--|
| Vegetación inicial | | |
| ↓ | | |
| Turba | Turbitificación | Ciclos de vida de hongos y bacterias |
| ↓ | | |
| Lignito | Lignificación | Oxidación en presencia del aire, seguido por descarboxilación y deshidratación |
| ↓ | | |
| Carbón Bituminoso | Bituminización | Descarboxilación y deshidrogenación |
| ↓ | | |
| Semi-antracita | Pre-antracitización | Condensación de anillos aromáticos a pequeños sistemas |
| ↓ | | |
| Antracita | Antracitización | Condensación de anillos aromáticos a grandes sistemas únicos |
| ↓ | | |
| Meta-antracita | Grafitización | Carbonificación completa |

Fuente: Tomado de ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopía infrarroja. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2005. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander.

De acuerdo con el sistema de clasificación de la ASTM (ASTM D388), que se utiliza normalmente en muchas partes del mundo, el carbón puede dividirse según

su rango (parámetro fundamental que determina el contenido de carbono fijo, además del valor calorífico, en base a la materia mineral) desde lignitos en el extremo inferior de la escala, pasando por los carbones bituminosos hasta llegar a la antracita en el extremo superior. Por lo general, cuanto más alto sea el rango del carbón, mayor será su edad, contenido de carbono y poder calorífico, de igual modo, más bajo será su contenido de hidrógeno y materias volátiles.

Figura 1. Clasificación del carbón según su rango (Norma ASTM D388)

| Class/Group | Fixed Carbon Limits (Dry, Mineral-Matter-Free Basis), % | | Volatile Matter Limits (Dry, Mineral-Matter-Free Basis), % | | Gross Calorific Value Limits (Moist, Mineral-Matter-Free Basis) | | | | Agglomerating Character |
|---------------------------------|---|-----------|--|--------------------|---|-----------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|
| | Equal or Greater Than | Less Than | Greater Than | Equal or Less Than | Btu/lb | | Mj/kg ^c | | |
| | | | | | Equal or Greater Than | Less Than | Equal or Greater Than | Less Than | |
| Anthracitic: | | | | | | | | | |
| Meta-anthracite | 98 | ... | ... | 2 | ... | ... | ... | ... | nonagglomerating |
| Anthracite | 92 | 98 | 2 | 8 | ... | ... | ... | ... | |
| Semianthracite ^d | 86 | 92 | 8 | 14 | ... | ... | ... | ... | |
| Bituminous: | | | | | | | | | |
| Low volatile bituminous coal | 78 | 86 | 14 | 22 | ... | ... | ... | ... | commonly agglomerating ^e |
| Medium volatile bituminous coal | 69 | 78 | 22 | 31 | ... | ... | ... | ... | |
| High volatile A bituminous coal | ... | 69 | 31 | ... | 14 000 ^f | ... | 32.6 | ... | |
| High volatile B bituminous coal | ... | ... | ... | ... | 13 000 ^f | 14 000 | 30.2 | 32.6 | |
| High volatile C bituminous coal | ... | ... | ... | ... | 11 500 | 13 000 | 26.7 | 30.2 | agglomerating |
| Subbituminous: | | | | | 10 500 | 11 500 | 24.4 | 26.7 | |
| Subbituminous A coal | ... | ... | ... | ... | 10 500 | 11 500 | 24.4 | 26.7 | nonagglomerating |
| Subbituminous B coal | ... | ... | ... | ... | 9 500 | 10 500 | 22.1 | 24.4 | |
| Subbituminous C coal | ... | ... | ... | ... | 8 300 | 9 500 | 19.3 | 22.1 | |
| Lignite: | | | | | | | | | |
| Lignite A | ... | ... | ... | ... | 6 300 ^g | 8 300 | 14.7 | 19.3 | nonagglomerating |
| Lignite B | ... | ... | ... | ... | ... | 8 300 | ... | 14.7 | |

Fuente: Tomado de Norma ASTM D 388

El paso de un rango a otro está determinado por reacciones químicas en las cuales la temperatura juega un papel decisivo. La utilización industrial del carbón está determinada por el grado de carbonización del mismo.

El carbono constituye apenas un 0.04 por ciento en la composición de la tierra. En la corteza su contenido no supera el 0.1 por ciento y solamente una pequeña porción de éste, una parte en 5000, puede ser usado por el hombre. Es afortunado que en la naturaleza ésta pequeña cantidad de carbono, se encuentre agrupada en combustibles fósiles formados en el transcurso de millones de años. Este grupo de combustibles incluye al carbón, procedente de material vegetal, petróleo de origen sapropelítico y gas natural originado por conversiones químicas del petróleo y del carbón.

El carbón es un sistema altamente complejo formado por una fase orgánica (carbón propiamente dicho) y una fase inorgánica (impurezas); esta última está formada por material mineral y elementos metálicos a nivel de trazas. El material mineral y los metales tienen una importancia marcada en la calidad del carbón

debido a su relevancia en problemas de tipo ambiental y a la posibilidad de influencias en los procesos de conversión. La concentración de los elementos de la fase orgánica e inorgánica tiene gran importancia en la clasificación del carbón por rango y calidad. ^[16] 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. El rango y el poder calorífico del carbón están, de alguna manera, relacionados con la composición relativa de elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en la fase orgánica. El contenido de elementos metálicos en la fase orgánica e inorgánica y el contenido de elementos como azufre y nitrógeno en la fase orgánica, son responsables de los problemas de polución. ^[16,17] La espectrometría de masas ofrece, como ninguna otra técnica, los procedimientos adecuados para la determinación parcial o total de la estructura del carbón y el análisis de propiedades como la materia volátil y el poder calorífico.

Los cuatro grandes procesos a los que se somete el carbón son la combustión, la gasificación, la licuefacción y la coquización. La combustión es el proceso donde se emplea mayor cantidad de carbón, por lo que se considera el más importante. La gasificación consiste en la conversión del carbón por medio de reacciones químicas en monóxido de carbono que luego es utilizado en la producción de metano.^[18]

Tabla 2. Los principales procesos de utilización del carbón.

| Proceso | Parámetros característicos | | | | Agente activo sobre el carbón | Producto principal | Subproductos |
|---------------------|----------------------------|---------|------|------|-------------------------------|-----------------------|------------------|
| | %C | %H | H/C | O/C | | | |
| Combustión | 87-91 | 4.6-5.4 | - | - | Oxígeno | Calor | Cenizas, escoria |
| Gasificación | >91.5 | <4.5 | - | - | Vapor (+calor) | Gas | Cenizas, escoria |
| Licuefacción | 80 | 5.2 | 0.77 | 0.1 | Hidrógeno (+solventes) | Combustibles líquidos | Gas, cenizas |
| Coquización | 88 | 5.25 | 0.72 | 0.04 | Calor | Coque, alquitrán | Gas |

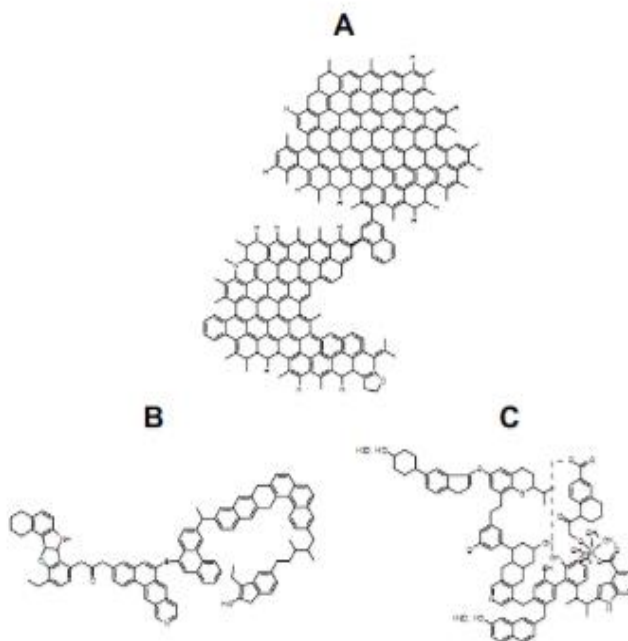
Fuente: Tomado de ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopía infrarroja. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2005. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander.

La licuefacción es la conversión del carbón en líquidos por medio de reacciones de hidrogenación. Mientras que la coquización consiste en el enriquecimiento en el porcentaje de carbono utilizando altas temperaturas y en ausencia de O₂. Se pueden distinguir dos categorías: coquización a altas temperaturas (900-1050 °C) y a temperaturas medias-bajas (500-850 °C). El primer proceso se emplea en la producción de coque metalúrgico, que es usado en altos hornos y fundiciones. El segundo, es usado en la producción de alquitrán.^[19,20,21]

1.2 ESTRUCTURA DEL CARBÓN

El carbón es un material de estructura no uniforme y alto peso molecular. Desde el punto de vista estructural el carbón es considerado como un cuasi polímero molecular orgánico en el que se encuentran cientos de estructuras moleculares como los grupos metilo, alquilo y carbonilos, los cuales proveen a los carbones de características particulares de cada clase o rango. ^[22,23]

Figura 2 Modelo para carbones de diferentes rango A:96 %C; B:82.5%C; C:75% C



Fuente: Tomado de ORREGO, J. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopia de Infrarrojo. Proyecto de Grado 2005 Universidad Industrial de Santander

1.3 ANÁLISIS PRÓXIMO

El análisis próximo de carbón según norma ASTM D3172 se define como la determinación de :

- Humedad residual
- Humedad superficial
- Humedad total
- Cenizas
- Materias volátiles
- Carbono fijo
- Poder calorífico

Humedad residual (ASTM D3173). Es la humedad que pierde un carbón seco al aire cuando se le somete a una temperatura de 106 °C. Por ejemplo, una humedad superficial entre 1,5 y 3% evita la generación de polvo. El exceso de la humedad superficial causa problemas de manejo tal como atascamiento en tolvas y reducción en el rendimiento de los trituradores, especialmente si va acompañado de un alto contenido de finos. Igualmente la presencia de una humedad muy alta retrasa el encendido del carbón dando lugar a que no exista el suficiente tiempo para su consumo total siendo evacuado parte de él en las cenizas.

Humedad superficial. Es la humedad que pierde el carbón cuando se le seca al aire del medio ambiente del laboratorio.

Humedad total (ASTM D3302M ISO 589). Es la suma de la humedad superficial y la humedad residual. Es necesario conocerla en los contratos de compra y venta, en la evaluación y construcción de procesos industriales, manejo y pulverización del carbón.^[24]

Materias Volátiles (ASTM 3175, ISO 562). Las materias volátiles son desprendimientos gaseosos de la materia orgánica durante el calentamiento exigido por la norma. A medida que el carbón se calienta, se desprenden productos gaseosos y líquidos. Los constituyentes son principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuros de hidrógeno, metano, amoníaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores alquitranes. Es importante en el diseño y la selección de calderas, en la clasificación de los carbones de acuerdo a las normas ASTM e ISO y en la selección de procesos de gasificación y licuefacción.^[25]

Cenizas (ASTM D3174, ISO 1171). Las cenizas de un carbón son un producto de la combustión, es decir un residuo de la calcinación a 750 °C (ASTM) ó 815 °C (ISO) de minerales y sales existentes en el carbón.

Las cenizas diluyen la fracción combustible del carbón; forman depósitos en las paredes de los hornos y normalmente cuando están en gran cantidad se deben extraer del carbón por estas razones se deben conocer para seleccionar los equipos de trituración, pulverización, combustión y determinar los procesos de lavado y limpieza.

El comportamiento de las cenizas depende de la composición. Cuando tienen alto contenido de sodio promueve la formación de costras y con alto contenido de hierro (Fe_2O_3) propicia la formación de escorias.

Carbono Fijo (ASTM D-3172). El carbono fijo es la parte que no es volátil y que quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a éste residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles. ^[26]

Es importante para calcular la eficiencia en equipos de combustión, en los procesos de carbonización y combustión de carbones; además junto con la ceniza, representa aproximadamente la cantidad de coque a obtener de un carbón coquizable.

Poder Calorífico (ASTM. D 2015). Representa la energía de combustión del carbono e hidrógeno en la fracción orgánica y del azufre tanto orgánico como pirítico generalmente se expresa en Calorías/Gramo o en Unidades Térmicas Británicas (BTU/Lb).

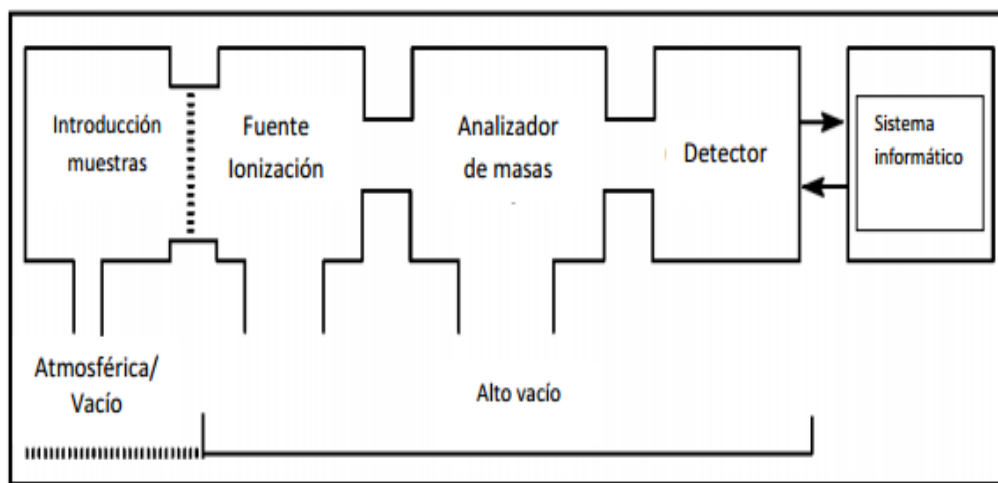
El poder calorífico depende de la proporción y calidad de la fracción orgánica; que se ve reducida en todos los rangos por el porcentaje de humedad y ceniza. Este parámetro es el más importante a tener en cuenta en los carbones térmicos y especialmente en los contratos de compra venta; además define el tamaño de la cámara de combustión y del sistema de alimentación de carbón a la caldera u horno, pues determina la cantidad de carbón que debe ser quemado para obtener una capacidad final dada. ^[26]

1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masa (EM) es una técnica de análisis basada esencialmente en generar iones en forma gaseosa y separarlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos según su relación masa/carga. Se trata de una técnica extremadamente sensible, de gran versatilidad y cuyos campos de aplicación experimentan un crecimiento vertiginoso en nuestros días, puesto que el método de ionización y de análisis de los iones ha permitido realizar el estudio de prácticamente todo tipo de moléculas tanto orgánicas como inorgánicas en

cualquiera de sus estados de agregación. La espectrometría de masas suministra información muy valiosa sobre los compuestos químicos: la masa molecular, la fórmula global y a partir del patrón de fragmentación, la estructura molecular, así como la composición isotópica en sustancias naturales. Esta técnica es la preferida para la determinación de trazas en los controles antidopaje y en química ambiental. En general todo espectrómetro de masas está compuesto por unos elementos esenciales como se muestra en la figura 3. [27]

Figura 3 Esquema general de los espectros de masas.



Fuente: J. Gross, Mass Spectrometry, 2004.

Los elementos que definen el tipo de espectrómetro y las capacidades del sistema son *la fuente de ionización*, donde son producidos los iones al suministrarle energía a la muestra que se estudia, y, *el analizador* (un campo eléctrico, un campo magnético, de tiempo de vuelo, trampa de iones, ICR, etc.), donde los iones son separados de acuerdo a la relación masa/carga (m/z).

La energía suministrada puede ser suficiente no solamente para ionizar la molécula y obtener el llamado ion molecular (la molécula intacta pero con una carga positiva o negativa), sino también para provocar la fragmentación de la molécula dando lugar a iones fragmentados. Los iones producidos son característicos de un determinado compuesto químico y por tanto es posible su identificación a partir del espectro de masas. [28]

1.4.1 Fuentes de ionización

La ionización de un analito es una etapa crucial en el análisis de cualquier compuesto por Espectrometría de Masas (MS: Mass Spectrometry). Existe una

amplia variedad de técnicas como se observa en la tabla 3, pero ninguna de ellas es universal. La elección del tipo de ionización viene determinada por la naturaleza de la muestra y la clase de información que se desea obtener. El aspecto de los espectros de masas obtenidos para diferentes especies moleculares depende en gran medida del sistema de ionización utilizado. [28,29]

Los espectrómetros de masa se pueden clasificar según el tipo de fuente de ionización y el tipo de analizador de iones. [30]

Tabla 3. Características de los distintos métodos de ionización usados en espectrometría de masas

| Técnica de ionización | Naturaleza del analito | Introducción de la muestra | Rango de masas | Breve descripción |
|--|--|--|----------------------------------|---|
| Impacto electrónico (EI) | Volátiles; térmicamente estables | Cromatografía de gases | <1000 Da | Método duro: básicamente fragmentación de iones |
| Ionización química (CI) | Volátiles; térmicamente estables | Cromatografía de gases | <1000 Da | Método suave; ion molecular |
| Bombardeo de átomos rápidos (FAB) | Componentes orgánico-metálicos | Cromatografía de líquidos; entrada directa | <5000 Da para un rango óptimo | Método suave; requiere matriz |
| Ionización/ desorción laser asistida por matriz MALDI | Biomoléculas (proteínas, ADN, entre otros) | La muestra es cocrystalizada en una matriz | Puede ir más allá de los 500.000 | Método muy suave |
| Ionización por electrospray (ESI) | Componentes orgánicos e inorgánicos | Muestra en solución | Desde muy bajas a muy altas | Método muy suave |

Fuente: Tomado de CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDY TOF/TOF.2013.Tesis.

1.4.2 Desorción/ionización por láser.

La Desorción/Ionización por láser (LDI: Laser Desorption/Ionization) es una técnica de ionización suave introducida a finales de los 60's y mucho antes de la técnica Bombardeo de átomos rápidos (FAB: FastAtomBombardment). LDI es un proceso que usa un láser, de forma continua o en pulsos (para un láser Nd: YAG 335-226 nm la duración del pulso láser es aproximadamente de 4-7 ns). El haz de radiación incide en un área pequeña de la muestra problema a fin de desorber moléculas, para producir la vaporización (*Desorción*; aumento de la energía cinética) y la ionización (energía de excitación electrónica que conduce al despojo de electrones) del analito, en la que sucede la captura electrónica (M^-).^[31]

Longitud de onda del láser. La longitud de onda del láser es un parámetro importante en MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization). La longitud de onda que se usa con mayor frecuencia es la de 337 nm de un láser de nitrógeno, pero también han sido empleados los armónicos del láser de Nd:YAG y más recientemente láseres infrarrojos tales como Er:YAG (IR-MALDI). En la tabla 4 se muestran algunos de los láseres más usados con su correspondiente longitud de onda y energía de los fotones emitidos.

Tabla 4. Tipos de Láseres más usados para LDI.

| Rango espectral | Longitud de onda | Energía del Fotón | Tipo de Laser |
|-----------------|-----------------------|-------------------|---|
| UV | 193 nm | 6.4 eV | ArFExcimer laser |
| UV | 248 nm | 5.0 eV | KrFExcimer laser |
| UV | 266 nm | 4.7 eV | Cuarto armónico Nd:YAG laser |
| UV | 308 nm | 3.8 eV | XeCIExcimer laser |
| UV | 337 nm | 3.7 eV | Nitrogen laser* |
| UV | 355 nm | 3.5 eV | Tercer armónico Nd:YAG laser* |
| IR | 1.06 μm | 1.2 eV | Nd:YAG laser** |
| IR | 2.94 μm | 0.4 eV | Er:YAG laser** |
| IR | 1.7–2.5 μm | 0.7–0.5 eV | Opticalparametricoscillator (OPO) laser |
| IR | 10.6 μm | 0.1 eV | CO ₂ laser |

* Láseres UV de uso más frecuente; ** Láseres IR de uso más frecuente

Fuente: J. Gross, *Mass Spectrometry*, 2004.

Cada pulso láser genera un pequeño plasma que se expande en vacío, del cual se extraen los iones (positivos o negativos) del analito que son acelerados por

un potencial de 10-30 Kv y controlados por medio de campos electromagnéticos. Debido a diferencias de velocidades, que resultan de sus diferencias en masas, los iones llegan al detector en diferentes tiempos. [31,32,33]

1.4.3 Analizadores

El analizador de masas constituye el corazón de un espectrómetro de masas, su funcionamiento y desempeño dependen en gran medida de su diseño. El analizador tiene dos misiones fundamentales: separar los iones en función de su relación m/z y enfocar los iones separados hacia un determinado punto. El movimiento de las partículas cargadas permite distinguir unas de otras en función de la energía cinética y la velocidad de cada ion.

Tabla 5. Características de los analizadores de masas

| Analizador de masas | Rango de masas | Resolución | Ventajas | Desventajas |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------|--|---|
| Sector magnético | 1-15.000 m/z | 10^2 - 10^5 | Alta resolución | Baja sensibilidad Costoso |
| Cuadrupolo | 1-15.000 m/z | 10^3 - 10^4 | Fácil de usar Poco costoso Alta sensibilidad | Baja resolución Bajo rango de masas |
| Trampa de iones | 1-15.000 m/z | 10^3 - 10^4 | Poco costoso Alta sensibilidad | Bajo rango de masas |
| Tiempo de vuelo | Ilimitado | 10^3 - 10^4 | Alto rango de masas Diseño simple | Baja resolución |
| Resonancia ciclotrónica de iones | Superior a los 70 KDa | 10^4 - 10^6 | Alta resolución y rango de masas | Alto costo Alto conocimiento técnico |

Fuente: Tomado de CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones

pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDY TOF/TOF.2013.Tesis.

1.4.3.1. Analizadores de tiempo de vuelo

Es uno de los analizadores más sencillos, el primero fue construido y dado a conocer en 1946 por W. E. Stephens, pero actualmente tiene una gran presencia en los laboratorios. El principio de operación del analizador de tiempo de vuelo (TOF: time-of-flight) involucra la medición del tiempo requerido por un ion para viajar desde la fuente de iones hasta el detector localizado a 1-2 m de la fuente. Todos los iones reciben la misma energía cinética durante la aceleración instantánea, pero debido a que tienen diferentes valores de m/z , se separan en grupos de acuerdo a su velocidad a medida que recorren la región que deriva entre la fuente de iones y el detector. Los iones chocan secuencialmente en el detector a medida que aumenta su masa. Los de baja m/z llegan al detector antes que aquellos con m/z alta, debido a que, entre más m/z tengan los iones tendrán una velocidad menor. ^[34]

- **Ventajas y Limitaciones**

El analizador TOF es el analizador de masas más rápido, puede adaptarse a los métodos de ionización por pulsos (MALDI), tiene alta transición de iones y el rango de masas más grande de todos los analizadores de masas, por lo que son de amplia utilización para el análisis de sustancias de muy elevado peso molecular.

Algunas limitaciones son que requieren exclusivamente de un método de ionización por pulsos y que la selectividad de los iones puede limitarse en algunos experimentos, además, el principal problema en este tipo de analizador es que el tiempo que tardan los iones en alcanzar el detector se encuentra en el entorno de unos pocos microsegundos, lo que exige sistemas de detección muy rápido.

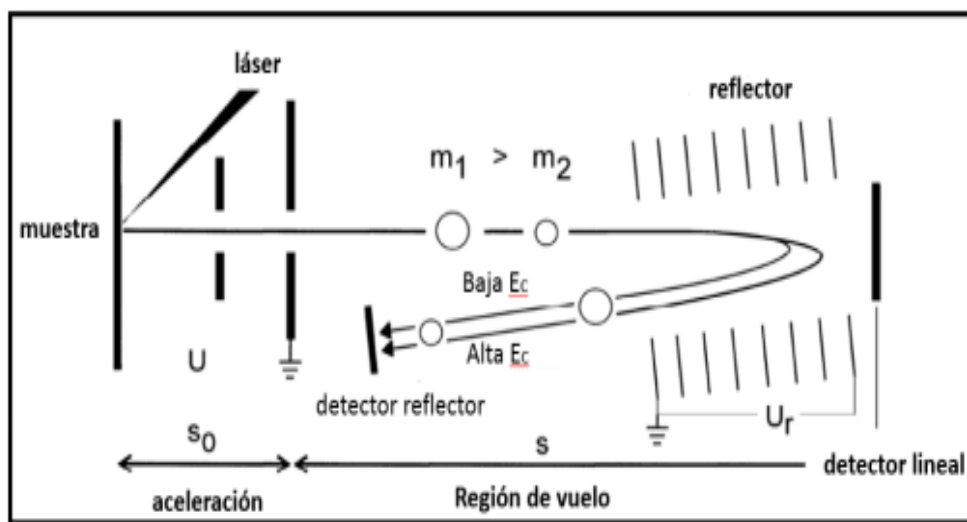
La baja resolución que presenta este analizador se debe a la dispersión que sufren en las velocidades que alcanzan los iones tras la aceleración, por no ser estos generados en la fuente en un punto geométrico sino en un volumen de espacio. El efecto de dispersión de velocidades tiende a compensarse en un punto, llamado *punto focal primario*, y si el detector se ubica en este punto, la anchura del paquete de iones será la menor posible y el analizador alcanzará su máxima resolución; sin embargo, en la gran mayoría de los equipos, la distancia del punto focal primario es del orden de 10 cm; muy corta para proporcionar un tiempo de vuelo suficiente. ^[35]

1.4.3.1.1. Analizador de tiempo de vuelo - reflectrón

El reflector o reflectrón fue ideado por Mamiryn en 1994. Generalmente, los instrumentos reflectores también están equipados con un detector detrás del reflector que permite el funcionamiento en modo lineal con sólo apagar el voltaje de éste. La siguiente es una breve explicación cualitativa de este tipo de analizador TOF.

Un simple reflector consiste en un campo eléctrico de retardo ubicado detrás de la región de deriva libre de campo libre y opuesto a la fuente de iones. En la práctica, un reflector está compuesto por una serie de electrodos en forma de anillo en el que se va aumentando el potencial. El voltaje de la reflexión U_r se establece alrededor de 1,5 a 1,10 veces el voltaje de aceleración U con el fin de asegurar que todos los iones se reflejen dentro de la porción homogénea del campo eléctrico del dispositivo. Un ejemplo de la representación esquemática de este tipo de analizador TOF se muestra en la figura 4. [36]

Figura 4. Esquema del principio de operación de un analizador TOF Reflectrón.

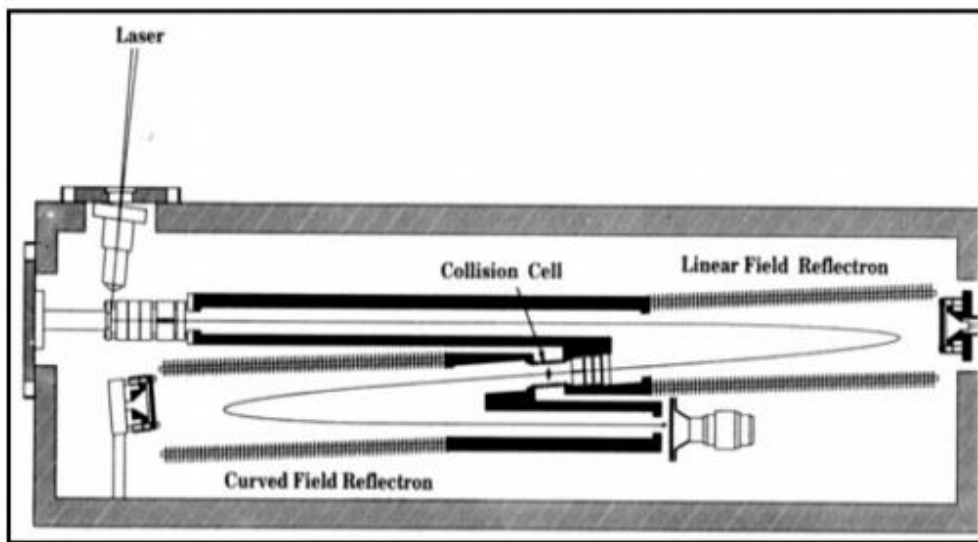


Fuente: J. Gross, Mass Spectrometry, 2011.

Los iones penetran en el reflectrón hasta que alcanzan energía cinética cero y luego son expulsados del reflector en la dirección opuesta. La energía cinética de los iones que salen del reflector permanece inalterada, sin embargo, los iones que tienen más energía cinética volarán más profundamente en el campo de desaceleración, y así pasarán más tiempo en el reflector en comparación con los iones menos energéticos. [36]

Los analizadores TOF/TOF (time of flight) proporcionan un mayor enfoque de los iones y por tanto, mayor resolución y precisión másica. Este tipo de analizadores consta principalmente de tres secciones: un TOF lineal, una región de colisión que sirve como fuente de iones y un TOF reflector, esta última sección introduce una corrección en la energía de dispersión de los iones que salen de la fuente de ionización y que tienen el mismo valor m/z .

Figura 5. Esquema de un analizador TOF/TOF



Fuente: Cotter. Time-of-flight mass spectrometry, 1997

En el TOF lineal los iones son acelerados mediante un campo eléctrico, de manera que la energía cinética que adquieren viene dada por:

$$\frac{mv^2}{2} = ZeE \quad (1)$$

Despejando v se obtiene:

$$v = \left(\frac{2ZeE}{m}\right)^{1/2} \quad (2)$$

En la segunda región de tiempo de vuelo, el reflectrón, crea un campo retardador que actúa como un espejo y envía los iones de retorno hacia el tubo de vuelo. El reflectrón incrementa la resolución espectral a expensas de la sensibilidad dado que muchos iones se pierden en su área y además introduce una limitación en el alcance de masas.

Una de las grandes ventajas de los analizadores TOF, es que no existe un límite en el rango de valores de masa. Los analizadores TOF tienen una transmisión

iónica eficaz por lo que son instrumentos muy sensibles. Además su tiempo de análisis es extraordinariamente corto, convirtiéndolo en componentes ideales en los equipos acoplados con cromatógrafos. [37]

1.5 QUIMIOMETRÍA

Según la sociedad de quimiometría y cualimetría de España, el término quimiometría fue acuñado entre los años de 1970 y básicamente resume el concepto que engloba la medida en química, también se refiere a que la quimiometría trata específicamente de todos aquellos procesos que buscan transformar señales analíticas y datos en información, para lo cual usa métodos de origen matemático, estadístico y los procedentes de la lógica formal.

Dado que, los métodos espectroscópicos proporcionan datos analíticos sobre muchos componentes de una única muestra, la calibración multivariable se emplea en el análisis de sistemas químicos complejos como aguas residuales, formulaciones de medicamentos, aceites y combustibles, caracterización de materiales industriales, entre otros, mostrando así ser un método de calibración efectivo, puesto que la información contenida en las variables de una señal puede ser reducida a un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante.

En comparación con los métodos de calibración convencional, como la determinación simultánea de varias variables aplicando métodos ASTM, la técnica de calibración multivariable presenta ventajas como la sencillez, rapidez y bajo costo en el análisis.

Por lo anterior, se considera importante el desarrollo y aplicación de los nuevos métodos de calibración multivariable en la quimiometría, para lograr así, extraer la máxima información química del análisis de muestras a partir de señales o respuestas instrumentales con escasa selectividad. [38]

1.5.1 Métodos univariantes y multivariantes

En los métodos univariantes se define una única variable experimental a partir de una serie de características relativas a una única muestra. Antes del desarrollo de la quimiometría, a lo máximo que solía recurrir era aplicar pruebas univariantes para extraer información de los datos mediante estudio muy elementales, aunque la incidencia quimiométrica actual ha permitido nuevos enfoques en la extracción de información.

El siguiente paso en la estructura de los datos implica considerar las variables (sistema bivariante). Aquí las variables pueden determinarse sobre una misma muestra o sobre muestras distintas y, aunque desde el punto de vista quimiométrico la aplicación sigue siendo muy simple, se pueden abordar

situaciones de enorme trascendencia para los métodos analíticos. Basta pensar en detectar diferencias entre los valores medidos de una variable cuantitativa en función de los distintos niveles establecidos por una variable cualitativa (método ANOVA), o en la definición de las rectas de calibrado en los procedimientos analíticos (regresión lineal simple).

En otros casos se requiere el conocimiento de variables para definir el problema y tomarlo apto para una determinada aplicación. En general, para visualizar el problema, los datos se ordenan en una tabla o matriz de datos, donde cada columna corresponde a una variable y cada fila a una muestra. En los métodos de regresión, donde se distinguen las variables independientes y las dependientes, los métodos se consideran univariantes si únicamente existen una variable dependiente, mientras que serán multivariantes cuando existe más de una variable dependiente. [39,40,41]

1.5.2 Calibración multivariante

La calibración multivariante permite predecir una propiedad utilizando respuestas instrumentales no selectivas con la relación entre una o más variables de respuesta “Y” y una matriz de variables predictorias “X”, es el caso del espectro de una muestra; esta relación se cumple según la ecuación 3:

$$Y = G(X) \quad (3)$$

La variable “Y” puede ser un parámetro cualitativo o cuantitativo que representa una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “X” contiene información relevante de la muestra determinada por un método de análisis químico. La función “G(X)” puede ser difícil de determinar por el número de variables en la matriz “X” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “Y” y “X”. La forma de la función “G(X)” depende del método de regresión empleado, por lo tanto, puede existir más de una posibilidad de ajuste de los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos. [42]

1.5.3 Clasificación de los métodos de calibración multivariante

Según Martens & Neas, se proponen sistemas de clasificación basados en los métodos de calibración y conceptos fundamentales no tan matemáticos, así:

1.5.3.1. Según la relación entre las variables dependiente e independiente.

- **Calibración lineal.** Descrita por un modelo lineal en los parámetros, como se describe en la ecuación 8.

$$Y = b_0 + \sum_{k=1}^k b_k X_k \quad (4)$$

Los parámetros a determinar son b_0 y b_k , y las variables independientes X_k .

- **Calibración no-lineal.** Descrita por un modelo no lineal en los parámetros, según la ecuación 9.

$$Y = \alpha x^\beta \quad (5)$$

Los parámetros a determinar son α y β .

1.5.3.2. Según la forma de encontrar la relación entre las variables.

Estas pueden llegar a ser:

- **Métodos directos.** En esta calibración los parámetros se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos de forma individual.
- **Métodos indirectos.** Los parámetros de la calibración se calculan a partir de las señales analíticas de mezclas de los componentes.

1.5.3.3 Sistemas Rígidos-Flexibles. En los primeros es necesario tener información de todas las especies presentes que pueden contribuir a la señal, mientras que en los flexibles únicamente es necesario tener información de los analitos que se desean cuantificar.

1.5.3.4 Según cual sea la variable dependiente y cual la independiente.

- **Calibración clásica.** La señal analítica actúa como variable dependiente de la concentración, que es la variable independiente.
- **Calibración inversa.** Se utiliza la concentración como variable dependiente y la señal analítica como independiente.

1.5.4. Construcción de modelos

El principal objetivo de los métodos de calibración multivariable es construir modelos de calibración para predecir el valor de la propiedad analizada para nuevas muestras, a las que se ha registrado la señal analítica. Para obtener modelos válidos y de los que dependen la fiabilidad de las predicciones, se debe construir bajo el desarrollo de los siguientes parámetros:

1.5.4.1. Selección de las muestras de calibración. Se tienen en cuenta muestras altamente representativas del sistema en estudio, considerando las

variaciones químicas y físicas, y que permitan aplicar el modelo de predicción a muestras futuras.

1.5.4.2. Caracterización de muestras de calibración. Esta caracterización se debe ejecutar mediante métodos de referencia establecidos para este fin, que sean altamente confiables y estadísticamente evaluados.

1.5.4.3 Toma de espectros. Se deben seleccionar las condiciones óptimas para la adquisición espectral y realizar pre-tratamiento a los datos, para minimizar las contribuciones presentes pero no deseadas en la señal analítica que a su vez disminuyen la reproducibilidad del sistema.

1.5.4.4. Cálculo del modelo matemático. Enseguida del pre-tratamiento óptimo de la señal, se emplean técnicas de regresión sobre los datos espectrales.

1.5.4.5 Selección del modelo matemático. Establece la relación más simple posible entre la propiedad a determinar y la señal analítica. Para esto, en muchos casos se requiere de un estudio complejo de la matriz de datos analíticos obtenidos, ya que no siempre es necesaria la utilización de toda la información registrada.

Las últimas etapas corresponden a la validación e implementación del modelo para el análisis de muestras desconocidas, realizando controles frecuentes para evaluar su desempeño. [42,43]

1.5.5. Pre-tratamiento de datos.

De una manera genérica se encuentran además de la contribución del analito a la señal, efectos no deseados como lo es el ruido; este puede ser un ruido aleatorio o un ruido estructurado consecuencia de interferencias químicas y/o físicas. Además, no siempre el instrumento responde linealmente a los cambios de concentración del analito por lo que la calidad de la señal puede ser deficiente. Existen varios pre-tratamientos que se pueden aplicar antes de un procesamiento para la mejora de la calidad de datos.

1.5.5.1. Corrección línea base. Por medio de este tratamiento se pretende corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta ruido espectral a la señal. Determinado por el efecto que se debe corregir, hay varios tipos de corrección como el Offset y la corrección lineal. [43]

1.5.5.2. Normalización. Se utiliza para obtener todos los datos en aproximadamente la misma escala, o una distribución más equitativa de las variaciones y de los valores medios. Existen varios tipos, los siguientes son los más aplicados:

- **Normalización por área.** Se normaliza el espectro calculando el área bajo la curva del mismo. Se intenta corregir los espectros de longitud de camino indeterminado cuando no hay manera de medir, o aislar una banda de un componente constante; tiene como propiedad que el área bajo la curva se convierte en la misma para todas las muestras.
- **Normalización por rangos.** En esta transformación se normaliza un espectro X_i calculando el área bajo la curva del mismo. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.

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

- **Normalización media.** Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos. Es equivalente a la sustitución de las variables originales por un perfil centrado alrededor de 1: solo los valores relativos de las variables que se utilizan para describir la muestra, y la información correspondiente a su nivel absoluto se ha abandonado. Esto se indica en el caso concreto cuando todas las variables se miden en la misma unidad, y los valores se supone que es proporcional a un factor que no puede ser directamente tomado en cuenta en el análisis.

$$\hat{X}_i = X_i / \bar{x}_i \quad (7)$$

- **Normalización Máxima.** Esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por un valor máximo absoluto en lugar de la media. Las propiedades de un máximo de muestras normalizadas son :
 - Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1.
 - Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1
 - Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.

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

1.5.5.3 Suavizado espectral. En ciertos casos en que la relación señal/ruido es pequeña, suele no ser suficiente la disminución del ruido de alta frecuencia, por

lo que se hace necesario aplicar sobre los espectros diferentes algoritmos que minimicen este efecto. Los métodos más utilizados son los basados en filtro de Savitzky - Golay y transformadas de Fourier. [43,44]

1.5.6. Métodos para la reducción dimensional

Debido a la gran cantidad de datos ligados a la espectroscopia, surge la necesidad de reducir el número de variables con las que se va a trabajar y así es como aparece una técnica ampliamente usada en trabajos de diversas disciplinas llamada PCA (Análisis por componentes principales).

1.5.6.1 Análisis por componentes principales (pca)

El análisis por componentes principales (PCA: Principal Component Analysis) es una técnica de descomposición multivariante, que permite reducir el número de variables perdiendo la menor cantidad de información posible y reduciendo la contribución del ruido. El PCA construye una transformación lineal que escoge un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto original de datos denominados componentes principales (PC) el cual explica la máxima variabilidad de las muestras; el segundo PC se escoge de forma que sea ortogonal al primero mostrando la máxima variabilidad de las muestras una vez restada la explicada por el primer PC.

Esta técnica está definida por la norma de la ASTM E131 como un procedimiento matemático para resolver conjuntos de datos hallando componentes o vectores ortogonales entre sí, llamados componentes principales (PC), cuya combinación lineal se aproxima a los datos originales de acuerdo al grado de exactitud deseado. Tales componentes modelan la variación estadística significativa en el conjunto de datos así como el error aleatorio presente, de manera que se puedan detectar fenómenos que a primera vista no parecen evidentes. [43,44] No es una técnica útil cuando las variables no están correlacionadas. La idea del PCA es encontrar componentes principales Z_1, Z_2, \dots, Z_n que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, \dots, X_n que describen cada muestra de acuerdo a la ecuación 9.

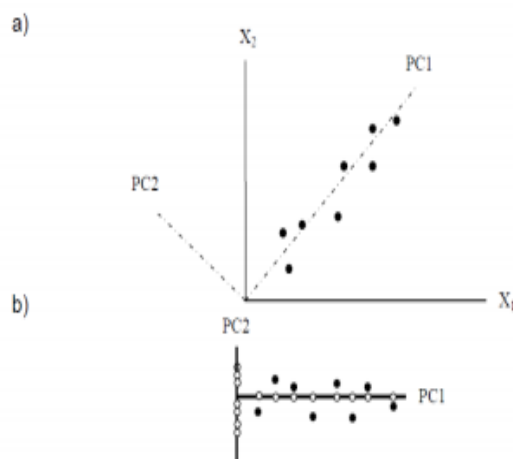
$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (9)$$

Los coeficientes $a_{11}, a_{12},$ etc., se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentran correlacionadas unas con otras. De esta forma se obtienen m nuevas variables en lugar de la n original, y en consecuencia hay una reducción en el conjunto de datos. Sin embargo los componentes principales se eligen de manera que la primera componente

principal (PC1), Z_2 , recoge la siguiente mayor parte de la variación y así sucesivamente.

La figura 6 explica el método cuando solo hay dos variables y, por lo tanto solo dos componentes principales, se muestra que el PCA es equivalente a una rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentra en la dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes. Con más de dos variables, no resulta posible ilustrar el método gráficamente pero de nuevo se puede especular el PCA como una rotación de los ejes de tal manera que PC1 se encuentre en la dirección de máxima variación y el PC2 se encuentra en la dirección de la siguiente mayor variación, así sucesivamente en la parte (a) se muestran los componentes principales PC1 y PC2 mediante líneas de trazos suspensivos para dos variables, X_1 y X_2 . Los componentes principales forman ángulos rectos unas con otras, esta propiedad es conocida como ortogonalidad. En la parte (b) de esta figura se muestran los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2. Se puede ver que en este caso Z_1 , recoge la mayor parte de la variación y así sería posible la cantidad de datos a manejar trabajando con Z_1 en una dimensión en lugar de trabajar en dos dimensiones con X_1 y X_2 .^[44]

Figura 6. Diagrama de componente principales PC1 y PC2



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

6a) Ilustración de dos componentes principales PC1 y PC2, para dos variables X_1 y X_2 . **6b)** Puntos referidos a los ejes de los PC, los puntos negros indican datos y sus puntos blancos sus proyecciones sobre los ejes.

Cuando se emplean técnicas como la espectrometría de masas, como en este caso, cada muestra genera respuestas de relación m/z e intensidades. A partir de la matriz "X", que fue construida con la información espectral obtenida, en las muestras, se realiza una descomposición por componentes principales que proporcionan una aproximación en la matriz X (matriz de puntuaciones, "scores"). La matriz X contiene información pertinente de las relaciones entre las muestras y está constituida por S filas, que corresponden al número de muestras, y A columnas, que corresponden al número de componentes principales. ^[44]

En el PCA la gráfica de pesos (loadings) y la de puntuaciones (scores), permiten definir los PC; la primera contiene los coeficientes de las transformaciones lineales de las variables originales que luego, darán lugar a ellos mismos, y geoméricamente son los cosenos de los ángulos que forman con los antiguos ejes, y la segunda, revela las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes. La gráfica de puntuaciones permite interpretar las diferencias y similitudes de las muestras, ya que, cuanto más cerca se encuentren éstas, más similares son con respecto a los componentes en cuestión. ^[45]

Los componentes principales se determinan con base en el criterio de varianza máxima. El primer componente es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en la matriz X. Los componentes sucesivos explican cada vez menos información de los datos originales. En resumen, el análisis por componentes principales es un método que tiene como objetivo reducir la complejidad de una matriz de datos a partir de combinaciones lineales de las variables originales. ^[45]

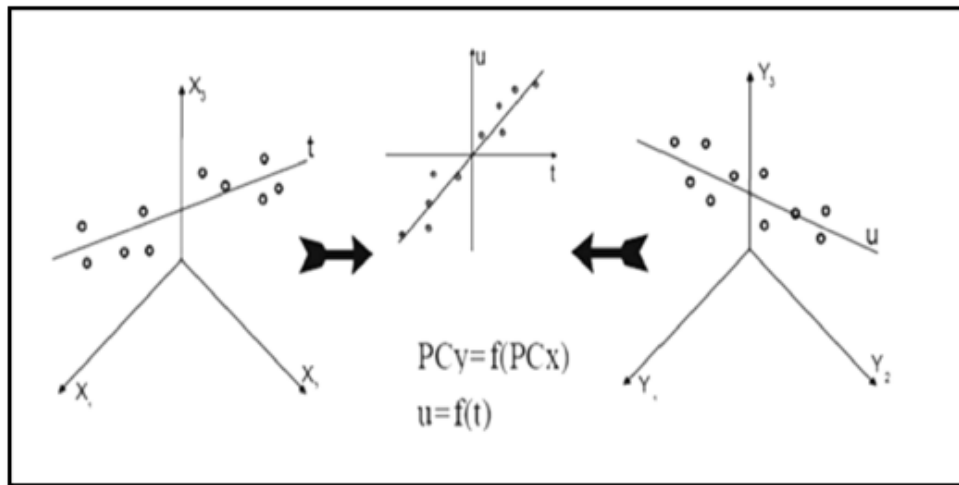
1.5.7 Mínimos cuadrados parciales (pls-r)

Como método de calibración multivariante la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R, PartialLeast – SquaresRegression), es utilizado para la reducción de variables, generaliza y combina características del Análisis por Componentes Principales y Análisis de Regresión Múltiple. Además, para estudiar la estructura de covarianza entre los espacios correspondientes a dos matrices X y Y, para predecir un conjunto de variables dependientes a partir de uno grande de variables independientes.

El algoritmo PLS utiliza la información contenida en la matriz de datos (X, Datos espectroscópicos) y en la matriz de la propiedad a determinar (Y, propiedad),

obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes (VL), una descripción grafica se representa en la figura 7.

Figura 7. Descripción Grafica del modelo PLS-R



Fuente: Miller, N. J. Estadística y Quimiometría para química analítica. 2002

Estas nuevas variables (VL) en la matriz X y la matriz Y se pueden representar como un producto de matrices, como se muestra en las ecuaciones 10 y 11.

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (10)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (11)$$

Donde, para X y Y, las matrices de puntuación (scores) son T y U respectivamente, y las matrices de cargas (loadings) son P y Q, y los residuos son E y F.

Las variables originales X y Y se pueden relacionar mediante los scores de cada una de las nuevas variables latentes como lo muestra la ecuación 12.

$$u_a = b_a t_a \quad (12)$$

Donde, b_a es el coeficiente de regresión para cada variable latente obtenido a través de la ecuación 13.

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (13)$$

Los coeficientes b_a hallados para cada componente son agrupados en una matriz diagonal B , que contiene los coeficientes de regresión de las puntuaciones U y T de las matrices Y y X respectivamente. De tal forma que la matriz Y se puede calcular mediante la ecuación 14.

$$Y = TBQ^T + F \quad (14)$$

Resumiendo el procedimiento para realizar la descomposición de la matriz de las respuestas consta de ciertos pasos como son: calcular los cargas (loadings) y las puntuaciones (scores), calcular la matriz residual y calcular una nueva matriz. Finalmente es importante determinar el tamaño óptimo del modelo, decidiendo el número de factores o componentes principales (PC). [45]

1.5.7.1 Factores a incluir en el modelo.

- **Detección de valores atípicos (outliers).** Gracias a la capacidad que tienen los métodos multivariantes de detectar la observación inconsistente con el resto de los datos, la localización de los outliers en esta etapa de establecimiento del modelo, se puede realizar con la información de la influencia de los objetos en el conjunto de calibración (leverage) y de los residuales, tanto en la propiedad de interés como en la respuesta instrumental.

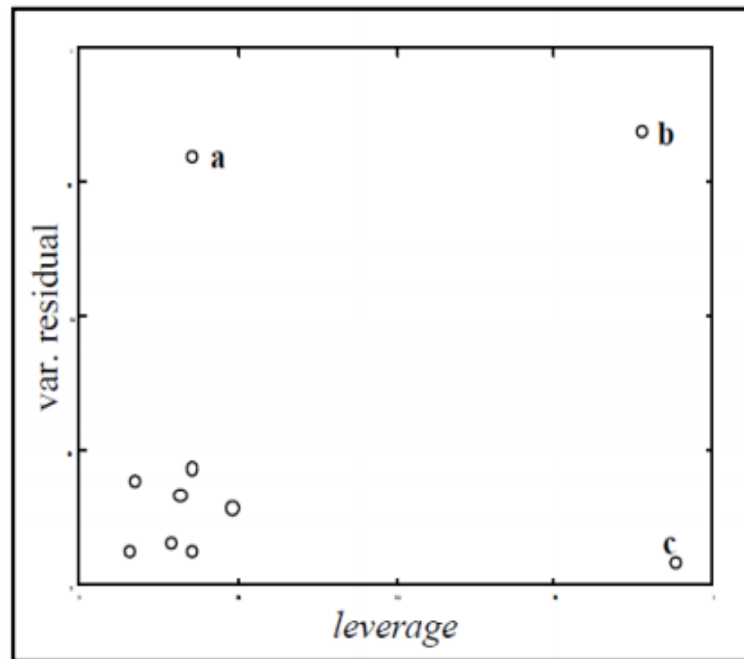
Es importante excluir estas muestras discrepantes en el modelo para minimizar la degradación de la capacidad predictiva del mismo.

- **Apalancamiento (Leverage).** Es una medida de la influencia de una matriz en relación al modelo. Muestras con un elevado valor de leverage están muy alejadas del centro del modelo, por lo que tendrán una influencia muy alta sobre el mismo.
- **Residuales en la propiedad.** En la etapa de establecimiento del modelo se dispone del valor de la propiedad de interés determinado por el método de referencia. Los residuales en esta propiedad comparan el valor predicho por el modelo multivariante \hat{c} con el valor considerado verdadero, c , que proporciona el método de referencia. Ecuación 15.

$$f = c - \hat{c} \quad (15)$$

En varias ocasiones la detección de outliers se realiza combinando las herramientas descritas, un buen ejemplo es la figura 8 en la que se representa el residual (propiedad) frente al leverage de las muestras. [46]

Figura 8. Gráfico del residual frente al leverage



Fuente: Miller, N. J. Estadística y Quimiometría para química analítica. 2002

- a) Objetos con una varianza residual elevada se consideran outliers, **b)** si además tienen un leverage alto son outliers peligrosos para el modelo, debido a que tienen mucha influencia sobre él. Las muestras con un leverage alto **(c)** son muestras influyentes y no necesariamente outliers.
- **Estadístico T^2 de Hotelling.** Originalmente propuesto por Hotelling; se calcula como la suma de los cuadrados de los scores y mide la variación de cada muestra dentro del modelo PCA. El gráfico T^2 muestra la distancia de una nueva medida al valor de referencia en el espacio reducido de los factores PC. Permite detectar si la variación incluida en los componentes principales considerados es más grande que la que le correspondería si solo influyeran variaciones aleatorias, su interpretación gráfica es como la de cualquier gráfico univariante, donde las muestras fuera de control aparecen más allá de la línea de control por poseer un valor de T^2 superior al límite.

1.5.8 Validación del modelo pls.

Debido a que el método de calibración PLS no se apoya directamente en un modelo teórico y puede incorporar viabilidad de los datos no necesariamente relacionada con la propiedad de interés, es necesario validarlo cuantitativa y cualitativamente.

La validación se puede realizar con un análisis de un grupo de muestras independiente al utilizado en la calibración, comprobando que no existe un error sistemático entre las predicciones que realizan el modelo y los valores proporcionados por el método de referencia. [46,47]

1.5.9 Errores de calibración y predicción

Mediante el análisis de los errores en la regresión, se determina la validez del proceso de calibración y de predicción, y estos son:

1.5.9.1 Raíz cuadrada del error cuadrado medio de calibración (RMSEC por sus siglas en inglés): describe el grado de concordancia entre las propiedades estimadas por el modelo de calibración para las muestras de calibración y los valores aceptados como verdaderos para las muestras de calibración utilizados para obtener los parámetros del modelo. De acuerdo a la ecuación 16.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-m-1}} \quad (16)$$

1.5.9.2 Raíz cuadrada del error cuadrado medio de predicción (RMSEP por sus siglas en inglés): El modelo de regresión se calcula a partir de los datos del conjunto de calibración, y el modelo calculado, se pone a prueba con los datos del conjunto de validación que no han sido utilizados para calcular la ecuación de calibración del modelo. El número de muestras de validación, p, debe ser grande, de manera que la estimación del error de predicción refleje con precisión todas las fuentes de variabilidad en el método de calibración. De acuerdo a la ecuación 17:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2}{p}} \quad (17)$$

1.5.9.3. Raíz cuadrada del error cuadrado medio de calibración cruzada (RMSECV por sus siglas en inglés): Consiste en la utilización de los datos del conjunto de calibración para validar el modelo. El conjunto de calibración inicial se divide en diferentes grupos de cancelación. Cada vez que se calcula el modelo se

deja un grupo de cancelación fuera y se calcula la ecuación de la regresión con los demás datos. Una vez realizada la calibración se pone a prueba el modelo con los datos del grupo de cancelación excluido. ^[47] De acuerdo a la ecuación 18:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - y_{CV,i})^2}{n_c}} \quad (18)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL

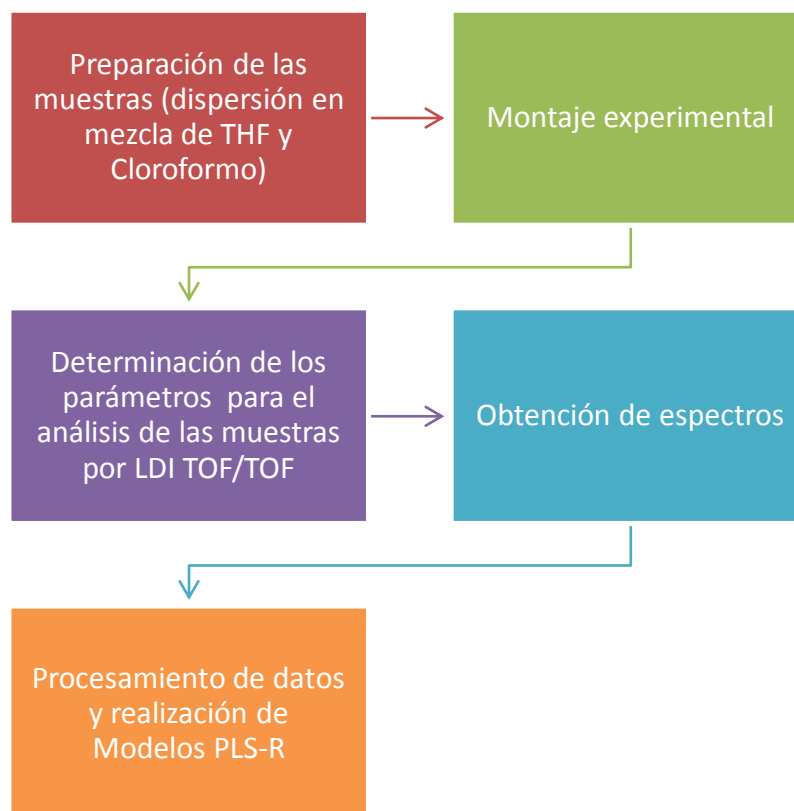
2.1 MUESTRAS

Se estudiaron un total de 29 muestras de carbón, procedentes de las diferentes regiones de Colombia. Todas las muestras fueron suministradas por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander. A estas muestras se les realizó un análisis próximo según norma ASTM D3172 que se define como la determinación de la humedad total, cenizas, materias volátiles, carbono fijo y poder calorífico.

2.2 METODOLOGÍA

El esquema de la metodología empleado para la realización de este proyecto, se ilustra en la figura 9.

Figura 9. Esquema de la metodología



2.2.1 Preparación de las muestras

La materia volátil, las cenizas, el poder calorífico y la cantidad de carbono fijo son cuatro de los parámetros principales utilizados para evaluar la calidad del carbón.

Para poder comenzar a trabajar con las muestras de carbón, se les realizó una trituración hasta lograr un tamaño de 0.25 mm. El pre-tratamiento específico que se les realizó a las muestras, fue un trabajo realizado por el compañero Camilo Andrés Sánchez, en donde se hallaron los valores de las propiedades a tener en cuenta en este proyecto.

2.2.2 Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras de carbón se llevó a cabo en las instalaciones de Metalurgia, en el laboratorio de Piro-metalurgia de la Universidad Industrial de Santander, y donde cada uno de los carbones fue caracterizado siguiendo una metodología estándar así: determinación de la humedad (ASTM D3173), porcentaje de cenizas (ASTM D3174), carbono fijo (ASTM D-3172), poder calorífico (ASTM. D 5865) y materia volátil (ASTM 3175), en la siguiente tabla 6 se relacionan los correspondientes datos.

Tabla 6. Datos experimentales del análisis próximo

| Nombre | Numeración | Humedad | Cenizas | M. Volatil | Carbono Fijo | P. Calorífico |
|----------------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| Hatillo | 1 | 2.95 | 9.09 | 40.48 | 47.46 | 11495.2 |
| Barranca | 2 | 1.48 | 3.63 | 40.08 | 54.78 | 13501.7 |
| Cúcuta | 3 | 0.27 | 2.28 | 36.45 | 60.98 | 13601.21 |
| Espe m- Quintina | 4 | 0.63 | 16.84 | 31.07 | 51.44 | 12876.01 |
| La Loma | 5 | 5.63 | 5.04 | 38.81 | 50.51 | 12253.12 |
| Primavera | 6 | 2.94 | 6.76 | 38.24 | 52.04 | 12617.62 |
| El Proceso | 7 | 0.35 | 4.18 | 35.41 | 60.05 | 13496.93 |
| Santa Marta | 8 | 1.61 | 5.02 | 39.19 | 54.17 | 12830.61 |
| Yerba m-10- 11 | 9 | 3.57 | 0.76 | 42.37 | 53.28 | 13187.05 |
| yerba m-10 | 10 | 5.63 | 4.98 | 41.21 | 48.17 | 12503.74 |
| El Zarzal | 11 | 5.61 | 15.73 | 34.17 | 44.47 | 12149.21 |
| El Zarzal m-1- 40 | 12 | 6.03 | 10.26 | 32.98 | 50.71 | 12586.31 |
| Zulia | 13 | 7.11 | 10.49 | 32.37 | 50.02 | 12171.13 |
| Beta Grande | 14 | 0.58 | 5.42 | 34.54 | 59.45 | 13544.13 |
| Cuarón | 15 | 0.67 | 7.5 | 34.65 | 57.15 | 13167.06 |
| Diamante | 16 | 0.85 | 1.74 | 36.81 | 60.58 | 13906.79 |
| El Cerezo | 17 | 1.52 | 3 | 32.28 | 63.19 | 14382.87 |
| El Tesoro | 18 | 2.65 | 2.24 | 32.04 | 63.05 | 14521.55 |
| Espe- Rebelión | 19 | 0.88 | 3.48 | 35.44 | 60.19 | 13869.06 |
| Espe - Ciscuda | 20 | 0.26 | 4.08 | 35.73 | 59.91 | 13934.31 |
| Espe-TPH-3 | 21 | 0.28 | 5.29 | 36.03 | 58.38 | 13611.5 |
| Fortaleza | 22 | 1.95 | 4.79 | 36.88 | 56.37 | 13689.47 |
| Jamundí | 23 | 0.88 | 5.3 | 44.29 | 49.51 | 13093.04 |
| la lega | 24 | 0.85 | 9.21 | 31.57 | 58.62 | 13685.58 |
| S. Antonio m1 | 25 | 1.71 | 4.24 | 30.92 | 63.11 | 14507.46 |
| S. Antonio m2 | 26 | 6.84 | 5.09 | 28.64 | 59.42 | 14231.57 |
| Mina 2 | 27 | 6.46 | 0.66 | 40.84 | 52.02 | 13059.96 |
| X-M | 28 | 4.83 | 1.43 | 41.78 | 51.95 | 12859.96 |
| Yerba- m-40 | 29 | 3.42 | 6 | 41.03 | 49.53 | 12759.96 |

2.2.3 Dispersión de las muestras en una mezcla equivolumétrica de thf y cloroformo

Las muestras de carbón se pasaron a tubos de microcentrífuga plásticos para su mejor manejo, como se observa en la figura 14.

Figura 10. Muestras de carbón en tubos de microcentrífuga.



Se seleccionaron 3 muestras de las 29 con diferente valor de carbono fijo, las cuales correspondían a las minas de: Cúcuta (muestra 3), Yerba m-40 (muestra 29) y la de Yerba m-10 (muestra 10), tomando 1 mlg de cada una de ellas, a las cuales se les realizó la dispersión en una mezcla equivolumétrica de THF y cloroformo a diferentes concentraciones: 1:1, 1:3, 1:5 como se observa en la figura 15.

Figura 11. Dispersión de la muestra de carbón de la mina de Cúcuta en la mezcla de THF y Cloroformo



Figura 12. Muestras de diferentes valor de carbono fijo dispersas en la mezcla equivolúmetrica de THF y Cloroformo



Figura 13. Viales con muestra de carbón.



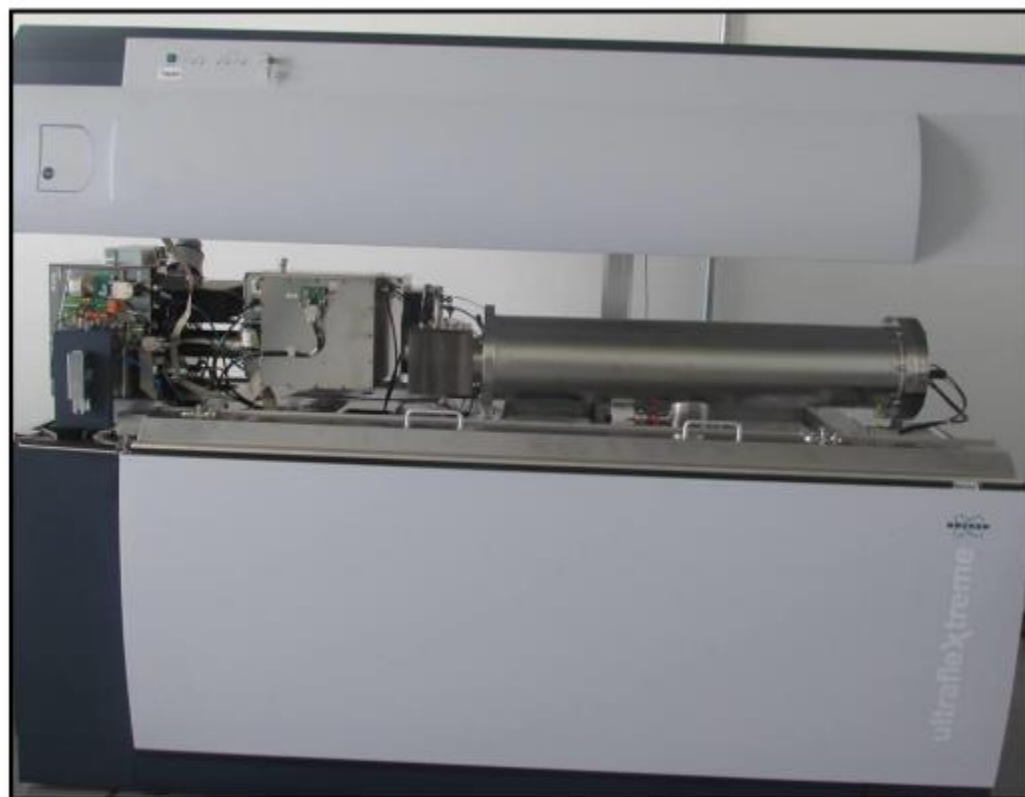
Figura 14. Muestras totales dispersas en la mezcla de THF y Cloroformo



2.2.4 Montaje experimental

Se utilizó el espectrómetro de masas TOF/TOF, ultrafleXtreme (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) como el ilustrado en la figura 15.

Figura 15. Imagen fotográfica del Espectrómetro de masas



Fuente: Tomado de VEGA RAMIREZ, Karen Juliette. Determinación de la masa molecular promedio de fondos de vacío de crudos colombianos utilizando espectrometría de masas LDI TOF/TOF.2014.Tesis.

2.2.5 Determinación de parámetros instrumentales

A continuación se describe la metodología usada para la determinación de los mejores parámetros instrumentales para el análisis por Espectrometría de masas de las muestras de carbón en el Laboratorio de masas de la UIS sede Guatiguará.

- ❖ **Modo de operación del equipo.** Para este análisis el equipo se operó en modo Reflectrón positivo, debido a que en este modo se cuenta con la mayor resolución y sensibilidad hacia masas de alto peso molecular. La fuente de ionización que se utilizó es un láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio y con anchos de pulso del orden de nanosegundos.
- ❖ **Rango de masas.** El rango de masas que se utilizó para la toma de espectros fue de 0 a 1000 Da, pues en este rango se observaron las distribuciones de masas para estas muestras.

- ❖ **Energía del pulso del láser.** La potencia del láser empleada en el análisis de las muestras fue del 50 % de su energía total ya que a mayor intensidad se puede presentar una distribución adicional del espectro. Cada adquisición corresponde a la suma de 500 disparos láser que fueron adquiridos de forma aleatoria en el spot para cada muestra.

Figura 16. Espectro de masas del carbón 6 a intensidad del laser de 50%

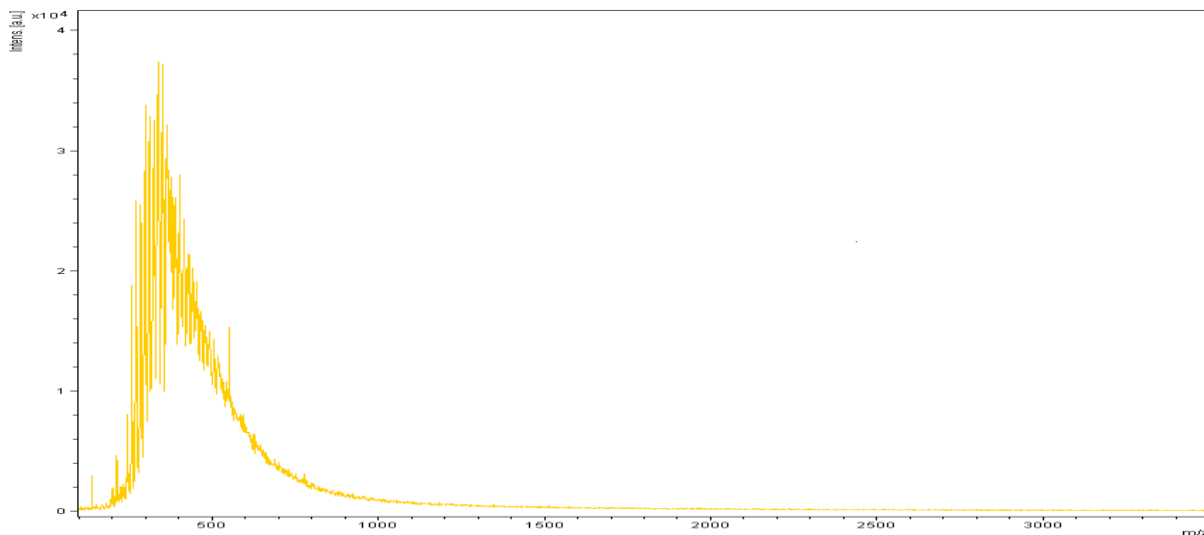


Figura 17. Espectro de masas del carbón 8 a intensidad del laser de 50%

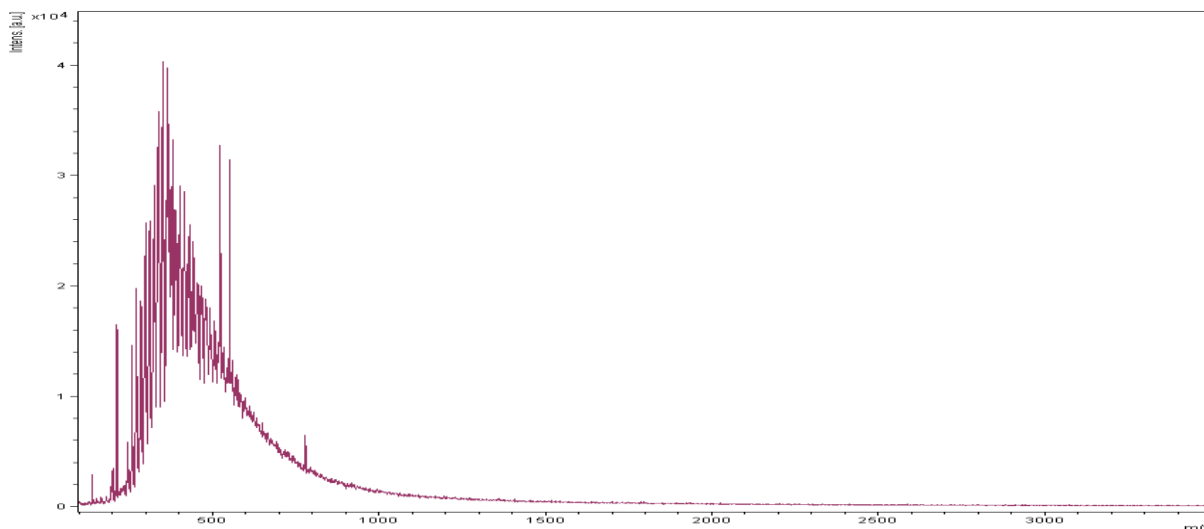


Figura 18. Espectro de masas del carbón 10 a intensidad del laser de 50%

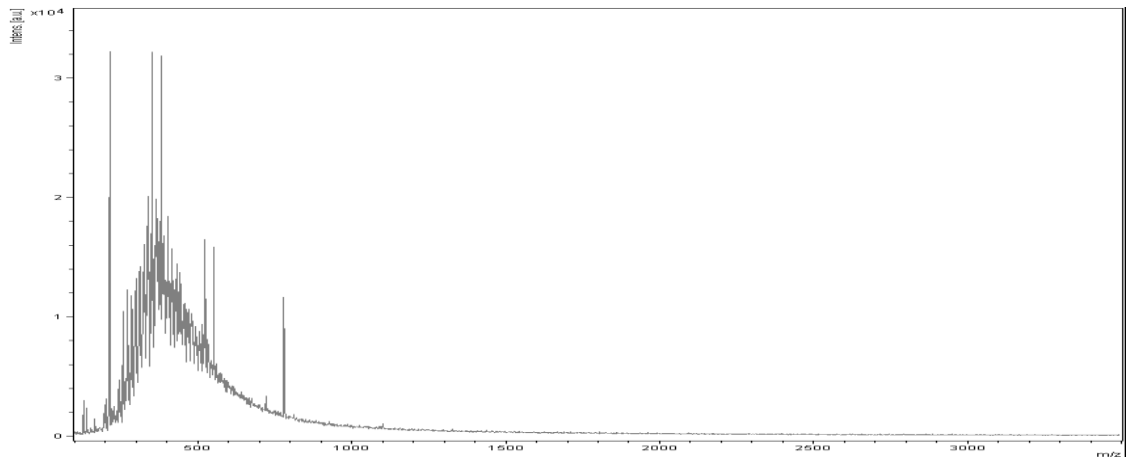
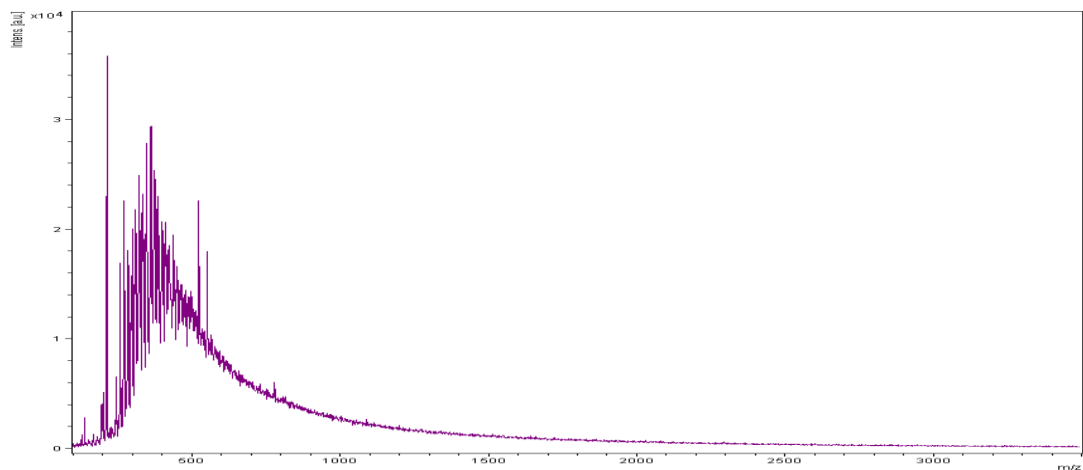


Figura 19. Espectro de masas del carbón 20 a intensidad del láser de 50%



2.3 ADQUISICIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS

La adquisición de espectros se realizó mediante el software de análisis FlexControl, que permite la variación de diferentes parámetros como: intensidad láser, rango de masas, método de adquisición de los espectros, voltajes de extracción de las placas, entre otros. Bajo las condiciones experimentales establecidas se obtuvieron espectros con un rango de masas de 150 – 750 m/z.

2.4. PROCESAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES

Se realizó un pre-tratamiento a los espectros obtenidos utilizando las herramientas del software de procesamiento FlexAnalysis 3.3.

2.4.1. Pre-tratamiento de datos.

Inicialmente, con el fin de detectar influencias de posibles errores instrumentales y humanos durante el manejo de muestras y posterior adquisición de espectros de masas, se realizó una exploración visual a los mismos.

El pre-tratamiento de los datos se realizó con el software FlexAnalysis, con el fin de obtener la máxima y más útil información de los datos, minimizando las contribuciones presentes en la señal analítica que reducen la reproducibilidad e inducen comportamientos del sistema que darían lugar a estimaciones erróneas de los parámetros esperados.

Teniendo en cuenta que esta técnica analítica requiere calibración antes de la toma de espectros con calibrante que cubran el rango de masa de las muestras se utilizó una mezcla de péptidos (patrón estándar) como calibrante. Esta mezcla fue depositada en un spot del target lo más cercano posible a la muestra a analizar.

A continuación, se realizó una calibración interna del espectro de masas con la del calibrante más próximo según el spot en el que se encontraban en el target. Finalmente, se implementó un método de trabajo definiendo las características de los parámetros de suavizado espectral para reducir el ruido aleatorio que existe en la señal analítica, y de la corrección de la línea base para intentar corregir ciertas tendencias en ésta que aporta ruido espectral a la señal. También, se especificó el valor de la relación señal-ruido (S/N) de aproximadamente 1.8, el ancho de pico de 0.02 m/z, y el número máximo de picos (rango entre 150 y 750), todo lo anterior para obtener una mejor identificación de los picos característicos.

Figura 20. Calibrante en E100_E101

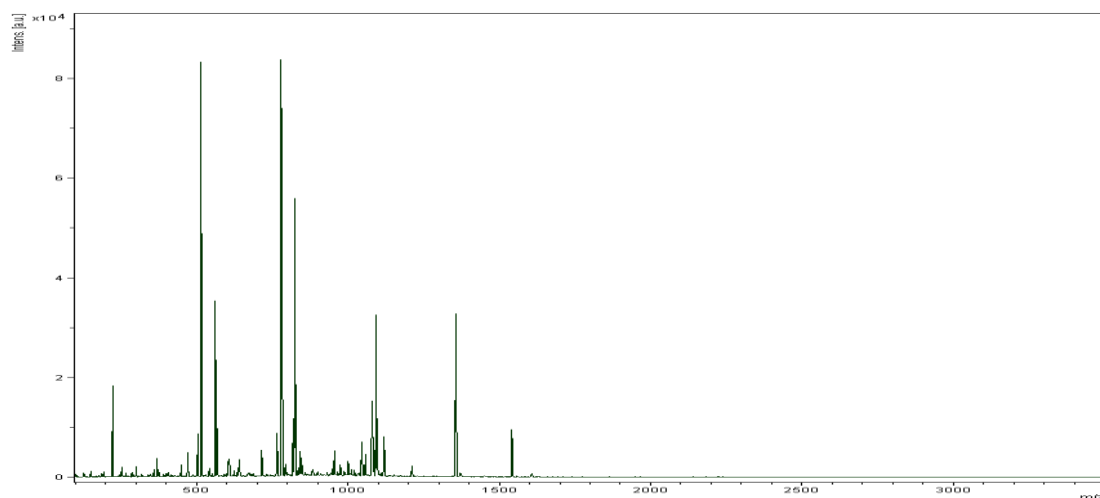
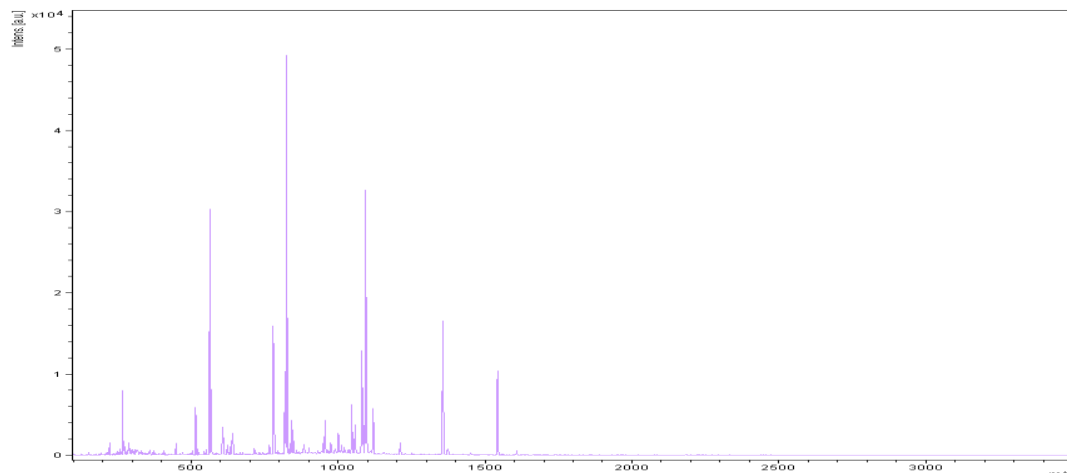


Figura 21. Calibrante en E120_E121



Se realizó el análisis con los espectros obtenidos y así se determinó la mejor concentración en donde se obtuvo un espectro manejable. Posteriormente al observar y analizar los espectros por medio del programa FlexAnalysis, se escogió la concentración 1:1 por el método de asfaltenos 2, el cual fue el establecido por el laboratorio donde se observó:

- Un espectro con una campana de Gauss mejor definido.
- Una menor intensidad de la relación señal – ruido.
- Unos picos más definidos.
- Una mayor intensidad de la señal.

2.4.2. Análisis por componentes principales (pca)

Se utilizó el software Unscrambler 10.2 para el análisis por PCA. En este análisis se escogió una matriz de 9.999 datos que corresponde a un rango 150 a 750 m/z para cada muestra. Debido a que el software Unscrambler tiene diferentes tipos de normalización para la corrección de los datos espectrales; se realizó un análisis exploratorio por el cual se identificó la Normalización por Área como la más apropiada, ya que logra la mejor agrupación de las muestras con alta varianza explicada.

2.4.3. Regresión por mínimos cuadrados parciales (pls)

Mediante la Regresión PLS se evaluó el potencial de la técnica Espectrometría de Masas LDI -TOF/TOF para predecir el valor de la materia volátil y el poder calorífico en carbones de Colombia.

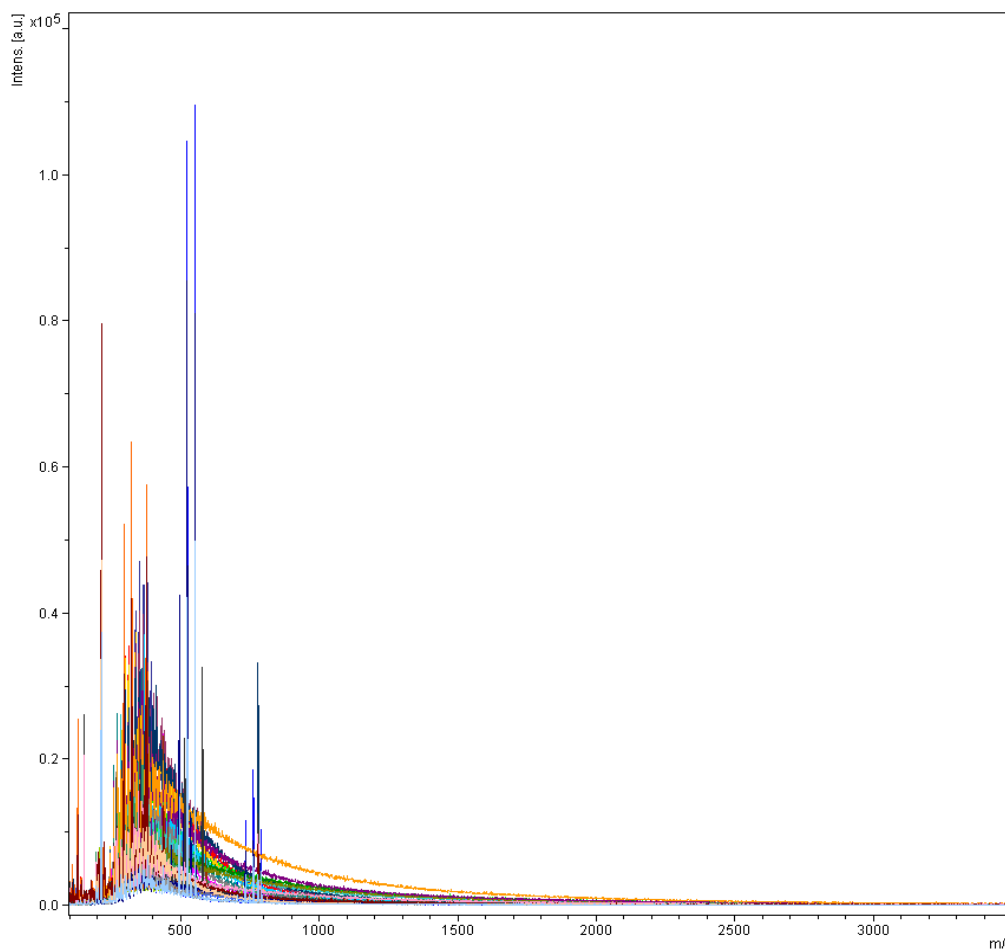
Para el desarrollo de este modelo se realizó la respectiva calibración y validación, se evaluaron los parámetros estadísticos RMSEC junto con la varianza explicada para identificar el número óptimo de Variables Latentes (VL).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. PROCESAMIENTO ESPECTRAL

El procesamiento espectral consistió en la designación del rango específico que caracterizaba una mejor distribución tipo gaussiana donde las señales de los picos más intensos se encontraban distribuidas en valores mayores de relación m/z . La inspección visual de los espectros de masas permitió observar detalladamente el rango para la realización de la matriz el cual fue entre 150 y 750 m/z . En estos espectros vemos la representación bidimensional donde las intensidades de las señales se encuentran en las ordenadas y la relación masa/carga en las abscisas.

Figura 22. Espectros de masas de todas las muestras de carbón a intensidad del laser de 50%



3.2. ANÁLISIS POR LOS COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Para el análisis por PCA se estableció una matriz, compuesta por las muestras y las intensidades de los espectros, en donde permitió identificar claramente las muestras que están correlacionadas entre si y aquellas que se alejan del grupo.

En este análisis se definió el número de componentes principales (PC) a utilizar en el modelo de calibración, con el fin de disminuir la dimensionalidad de los datos lo más posible. Debido a que no existe una regla definida sobre el número de PC que se debe utilizar, esta se determinó a través de la varianza explicada acumulada.

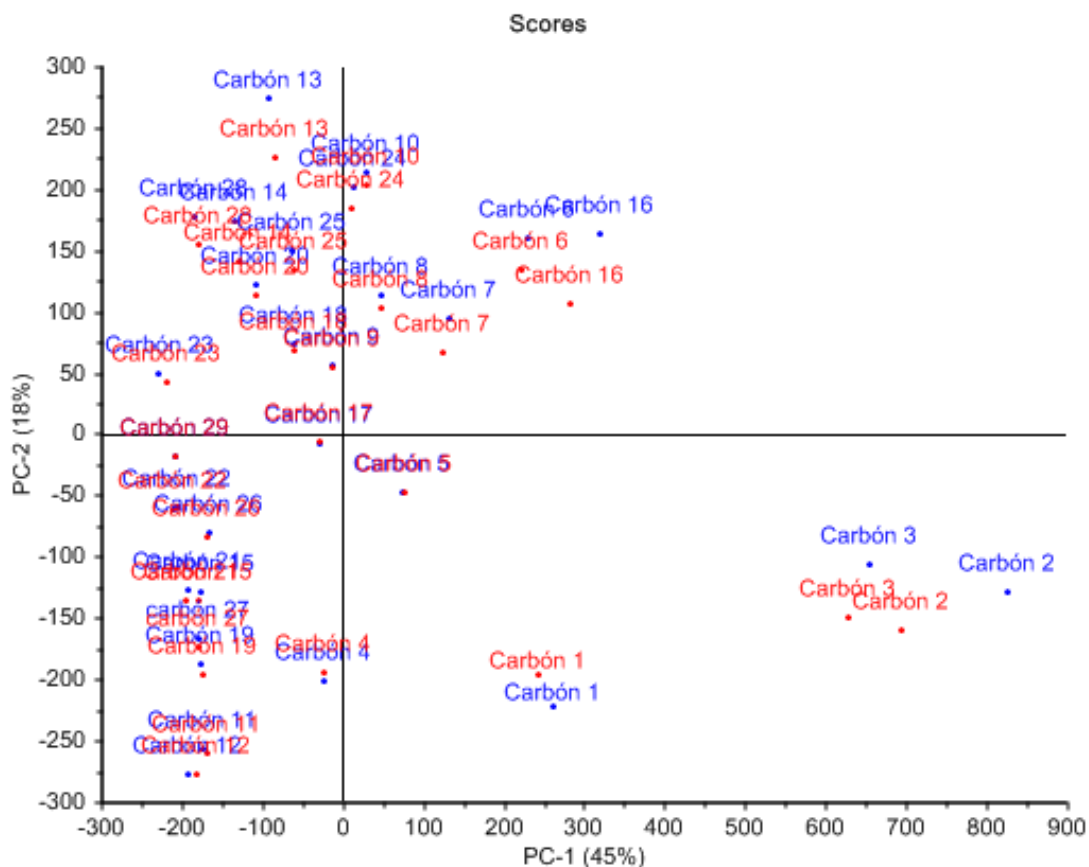
Tabla 7. Varianza explicada por 10 componentes principales en los carbones Colombianos.

| Componente Principal | Varianza Explicada % | Varianza Explicada Acumulada % |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| PC- 1 | 36.53 | 36.53 |
| PC-2 | 19.1 | 55.63 |
| PC-3 | 12.28 | 67.91 |
| PC-4 | 8.38 | 76.29 |
| PC-5 | 5.63 | 81.92 |
| PC-6 | 3.63 | 85.55 |
| PC-7 | 2.84 | 88.39 |
| PC-8 | 1.99 | 90.38 |
| PC-9 | 1.61 | 91.99 |
| PC-10 | 1.49 | 93.48 |

Teniendo en cuenta el porcentaje de varianza de los datos espectrales que explica los primeros 10 componentes principales, se encontró que a partir del PC-10 el aumento de la varianza explicada no es considerable, por lo que 10 es el número óptimo de componentes a utilizar en los modelos de calibración.

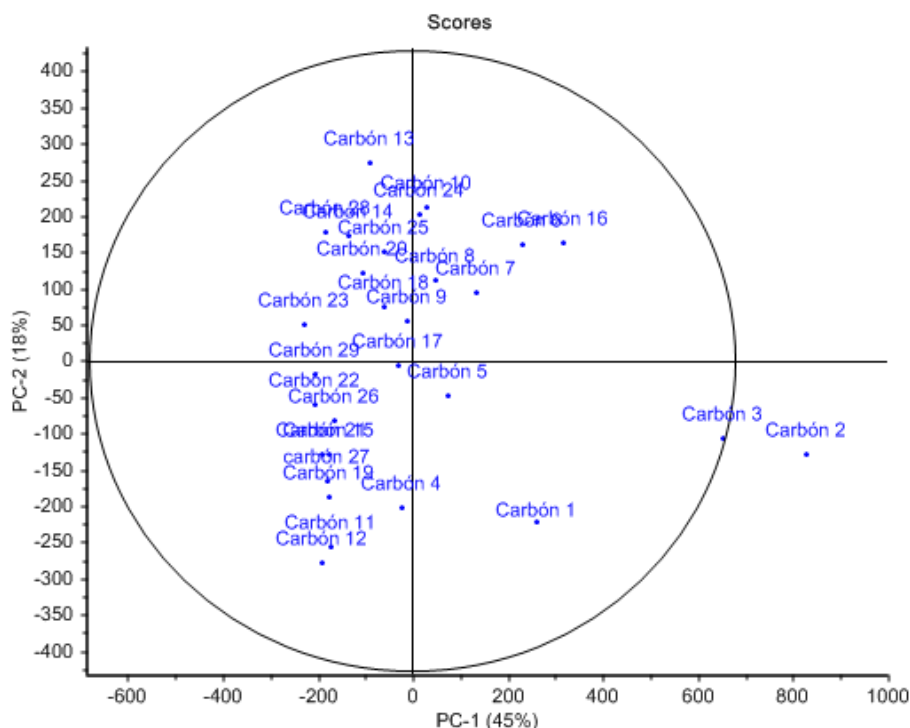
La representación de los dos primeros componentes principales se muestra en el gráfico de puntuaciones en la figura 23. En el primer cuadrante aparecen las muestras que son explicadas de una forma positiva tanto para el PC1 como el PC2. En el segundo aparecen las que son explicadas de una forma negativa por el PC1 pero positiva para el PC2. En el tercer cuadrante los de forma negativa para los dos componentes. Y para el cuarto cuadrante aparecen las que son explicadas de una forma positiva para el PC1, pero negativa para el PC2.

Figura 23. Gráfico de puntuaciones (Scores) PC2 vs PC1



Teniendo en cuenta el análisis de la composición elemental de cada una de las muestras, se observó de una manera clara cómo se estaban agrupando. En el primer cuadrante, las muestras tienen como características principales poseer valores bajos de humedad. En el cuadrante número dos, las muestras de carbón se agrupan por que poseen gran cantidad de carbono fijo en su composición. En el tercer cuadrante, las muestras se agrupan por tener valores elevados de poder calorífico. Y finalmente en el cuarto cuadrante, las muestras que se observan presentan agrupamiento por poseer valores semejantes en la cantidad de materia volátil.

Figura 24. Gráfico Estadístico T² de Hotelling de los componentes principales con todas las muestras de carbón.



El gráfico de Hotelling, es un gráfico de dispersión en dos dimensiones de los componentes principales PC1 y PC2. Se observa que los carbones (figura 24) acumulan un 63% de la varianza total de las intensidades espectrales las cuales están indicadas por el 45% y el 18% de varianza respectivamente. Además nos permite establecer las relaciones entre las muestras según su cercanía en el plano PC-1 y PC-2 ya que en cuanto más cerca están las muestras al eje de coordenadas del gráfico, más similares son con respecto a los dos componentes en cuestión.

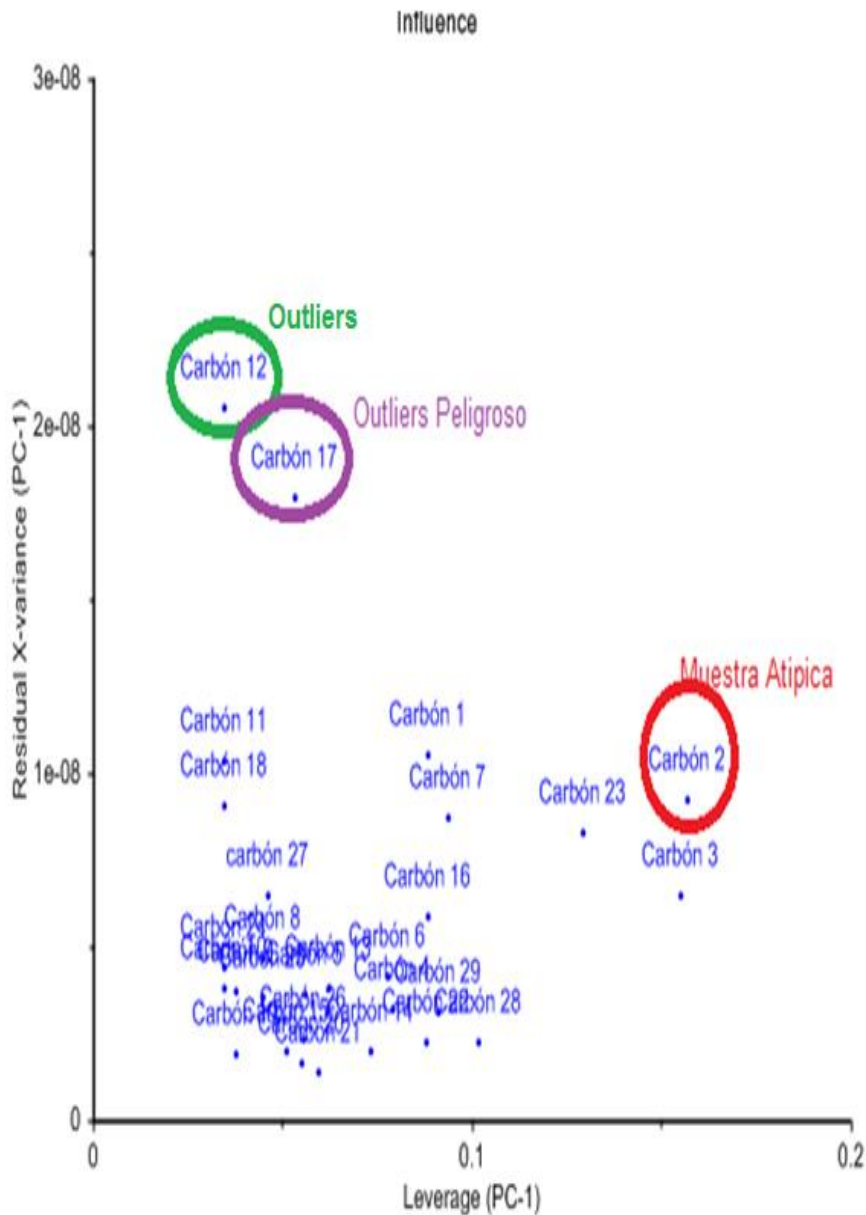
Comparando las muestras cercanas con las propiedades disponibles, se determinó que las muestras se están agrupando dependiendo de su estructura molecular, y a sus propiedades fisicoquímicas. Detalladamente se observa que la muestra de carbón 2, se sale del estadístico T² de Hotelling, ya que es una muestra fuera de control, debido a que aparece más allá de la línea de control por poseer un valor de T² superior al límite.

Las muestras de carbón 3, 1, 12, 11, 13 y 4 se encuentran más alejadas del centro del gráfico, mostrando que sus características fisicoquímicas no son tan semejantes como el resto de muestras. Se observa que la muestra de carbón 13 es la que posee el valor más elevado en cenizas junto con la muestra de carbón 12; la muestra de carbón 4 posee el valor más alto de cenizas junto con la muestra de carbón 11; la

muestra de carbón 3 posee uno de los valores más altos de carbono fijo y finalmente la muestra 1 presenta uno de los valores máximos de materia volátil.

El gráfico de influencia (figura 25) permite clasificar de manera detallada e identificar con mayor precisión aquellas muestras que de alguna manera podrían distorsionar el modelo, como: valores atípicos (outliers), de alta influencia y posibles valores peligrosos (dangerous outliers) de las muestras analizadas.

Figura 25. Gráfico de influencia con varianza residual X Vs Influencia.



Las muestras ubicadas en la parte superior izquierda de esta gráfica presentan *altos valores de varianza residual* y pueden ser catalogadas como valores atípicos. Las muestras ubicadas en la parte inferior derecha de la gráfica son catalogadas como muestras de alta influencia para los modelos, denominadas muestras con *alto apalancamiento*, lo que significa que estas muestras atraerán el modelo para que las describa mejor; las muestras con valores *altos de leverage y varianza residual* se definen como valores extremos peligrosos, lo que muestra que no serán descritas por el modelo que describe la mayoría de las muestras, estas distorsionan el modelo con el fin de estar mejor descritas.

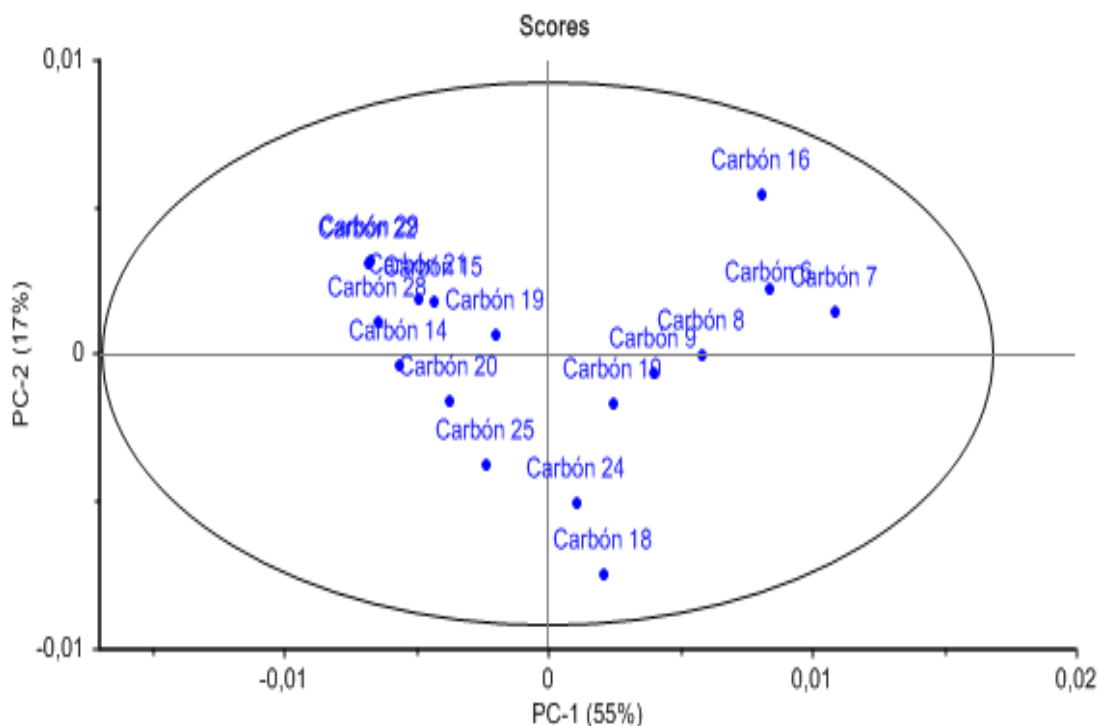
Teniendo en cuenta lo anterior y con la información suministrada en la gráfica de influencia se observa que la muestra de C12 presenta alta varianza residual o Q-residual y alta influencia, clasificándose como valores atípicos, La muestra de C17 se puede ver que tiene un valor potencialmente peligroso, por esto se considera su exclusión para el desarrollo del modelo PLS; revisando las propiedades fisicoquímicas de esta muestra con respecto a los demás, se encuentra que el carbón 17 presenta el valor más alto de carbono fijo, y uno de los valores más elevados de poder calorífico. La muestra de C 2, tiende a ser una muestra atípica, debido a que se muestra en sus propiedades con un valor alto de carbono fijo, materia volátil y poder calorífico, esta muestra fue determinada como un posible peligroso valores atípicos (Dangers Outliers) debido a que se encontraban en la parte superior derecha, mostrando valores altos de leverage y varianza residual, por esto su determinada exclusión.

Las muestras de carbón 5,23,1,4,8,9 son muestras que se excluyeron, debido a que se pueden catalogar como posibles valores atípicos (outliers) ya que presentan valores altos de varianza residual, son muestras que por sus propiedades fisicoquímicas pueden en definitiva no ajustarse al modelo.

Las muestras de carbón 16, 18, 7, 11 y 27 que presentan alta influencia atraerán el modelo para que las describa o modele mejor. Podría esperarse que alguna de estas muestras no sea modelada satisfactoriamente, teniendo en cuenta que sus características fisicoquímicas pueden tener valores distantes del valor medio de las muestras en análisis.

Al realizar la exclusión de estas muestras, en la gráfica de scores se observa que sus PC varían y aumentan, con una varianza total de 72% de las intensidades espectrales las cuales están indicadas por el 55% y el 17% de varianza respectivamente.

Figura 26. Gráfico Estadístico T² de Hotelling con la exclusión de muestras de carbón.



3.3 DESARROLLO DE MODELOS DE REGRESIÓN PLS

Mediante el software TheUnscrambler® versión 10.2 licenciado por la UIS y el algoritmo de Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R), se analizaron los datos espectroscópicos para predecir los modelos de las propiedades de materia volátil y poder calorífico. El desarrollo de este modelo de predicción abarcó dos grandes etapas: calibración y validación, procedimientos que se detallan a continuación.

3.3.1 Calibración de modelo pls-r para la materia volátil

Debido al número de muestras disponibles (17), después de las exclusiones realizadas en el análisis de PCA, se utilizó este conjunto total de muestras para construir el modelo.

La gráfica de la varianza explicada muestra el porcentaje de varianza de la calibración (línea azul) y la validación (línea roja) de las muestras para cada uno de

los componentes principales, de manera acumulativa, logrando de esta manera que sea fácil de ver cuánto de la variación total se presentan en los datos.

Figura 27. Gráfica de Varianza Explicada.

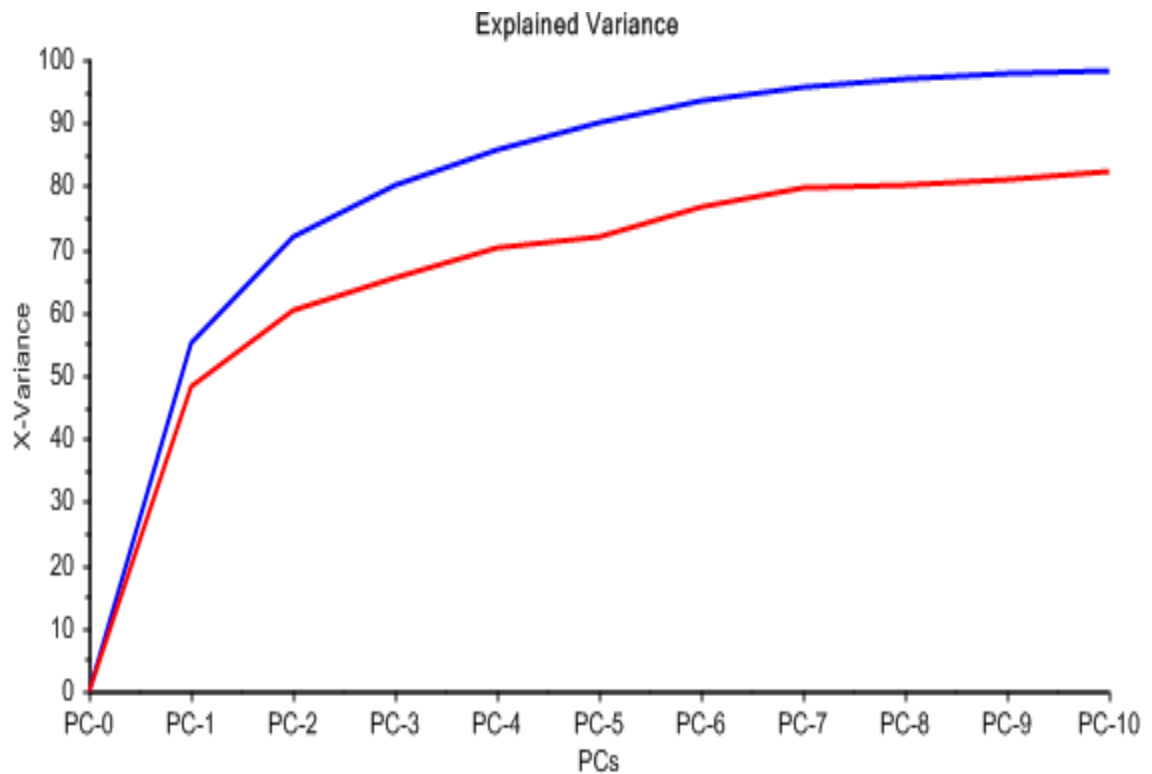


Tabla 8. Valores de la varianza explicada con las 17 muestras de carbón.

| Explained X | PC-1 | PC-2 | PC-3 | PC-4 | PC-5 | PC-6 | PC-7 | PC-8 | PC-9 | PC-10 | PC-11 |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cal | 0 | 55.35 | 72.01 | 80.23 | 85.98 | 90.13 | 93.60 | 95.64 | 96.77 | 97.72 | 98.40 |
| Val | 0 | 48.20 | 60.42 | 65.50 | 70.09 | 72.13 | 76.59 | 79.77 | 80.34 | 81.13 | 82.19 |

Como se observa en la tabla 7, el PC-10 tiene una varianza explicada del 97.72% en la calibración total, indicando que el 97.72% de la variación de los datos es descrito por el PC-10 y el restante 2.28%, podría ser ruido o también puede proceder de errores sistemáticos.

Esta selección del número óptimo de componentes principales (PC) o factores, requirió además evaluar el parámetro estadístico RMSEC, error estándar de calibración y validación, respectivamente, donde se mide la desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores observados y los predichos por el modelo para las muestras de calibración.

Los modelos inicialmente contaba con 306175 variables x, del cual se eliminaron las variables x de menor importancia (con coeficientes de regresión cercanos a cero), aumentando así el coeficiente de correlación (R^2) y disminuyendo la raíz cuadrada media del error de calibración RMSEC hasta que permanecieran estables.

3.4 DESARROLLO DEL MODELO DE MATERIA VOLÁTIL

3.4.1. Análisis de muestras excluidas

En el desarrollo de este modelo, además de la reducción de variables, se excluyeron varias muestras teniendo en cuenta los resultados del análisis por componentes principales.

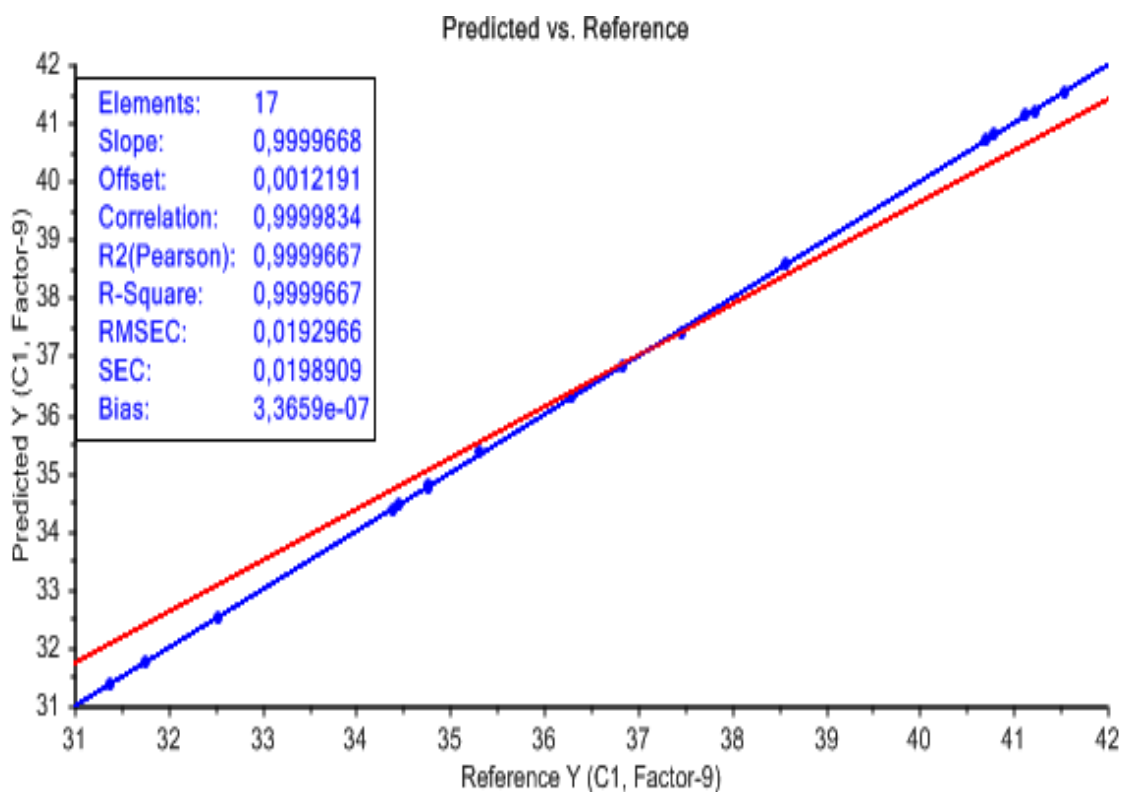
Se eliminaron del modelo un total de 12 muestras, los carbones 5, 23, 1, 4,8 y 9 son muestras que se excluyeron, debido a que se pueden catalogar como posibles valores atípicos (outliers) ya que presentan valores altos de varianza residual, son muestras que por sus propiedades fisicoquímicas pueden en definitiva no ajustarse al modelo.

Las muestras como el C2, C3, C17 fueron determinadas como unos Dangers Outliers debido a que se encontraban mostrando valores altos de leverage y varianza residual, por esto su determinada exclusión.

Las muestras de C26, C13, C27 y C12 se presentan como muestras atípicas posiblemente por efecto de propiedades fisicoquímicas diferentes en su composición.

En la curva de valores de referencia contra valores predichos (figura 28) se identifican los parámetros estadísticos para esta etapa de calibración (azul).

Figura 28. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la calibración.



Los parámetros estadísticos evaluados en el modelo PLS-R para predecir la propiedad de materia volátil con 10 componentes principales en muestras de carbones colombianos.

Tabla 9. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad de materia volátil en carbones colombianos (calibración).

| Rango Espectral (m/z) | Muestras excluidas | PC | Varianza explicada (%) | RMSEC (%) | R ² |
|-----------------------|--------------------|----|------------------------|-----------|----------------|
| 150-750 | 12 | 10 | 99.99 | 0.019 | 0.99 |

Figura 29. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la validación.

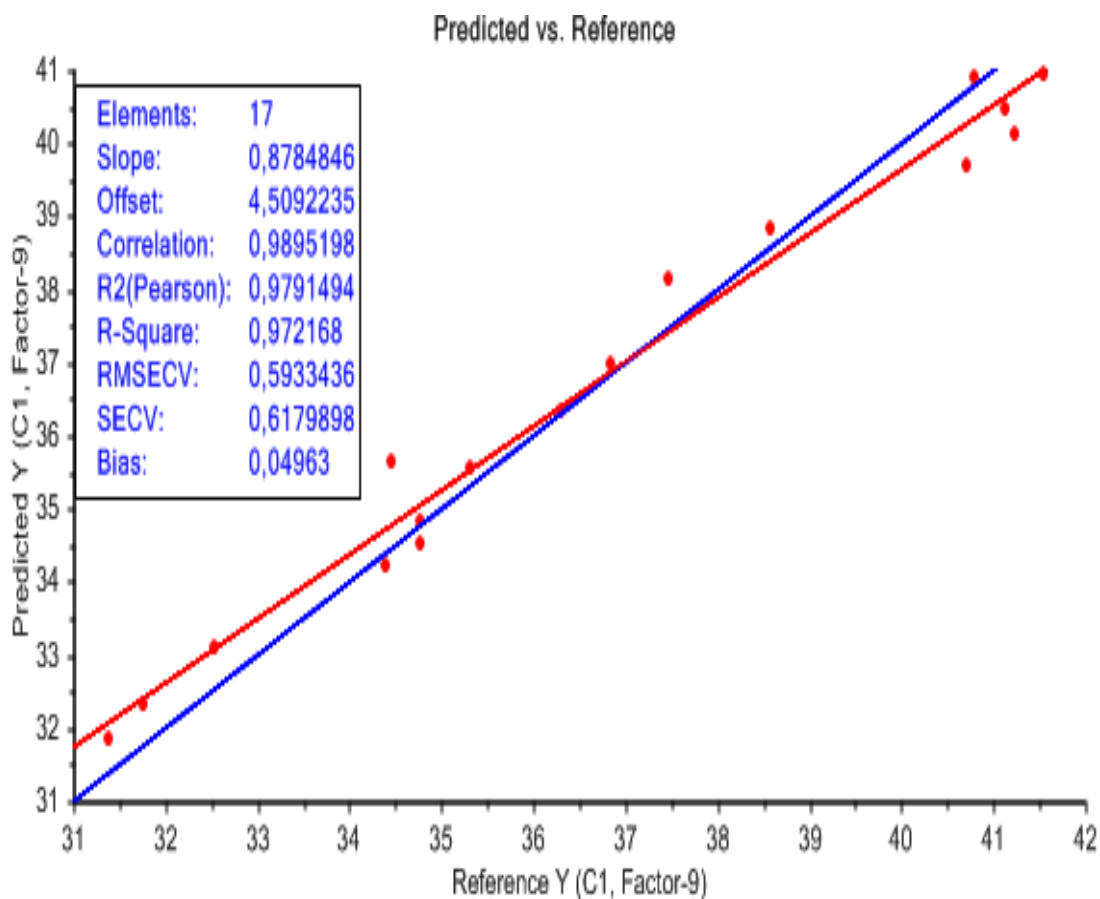


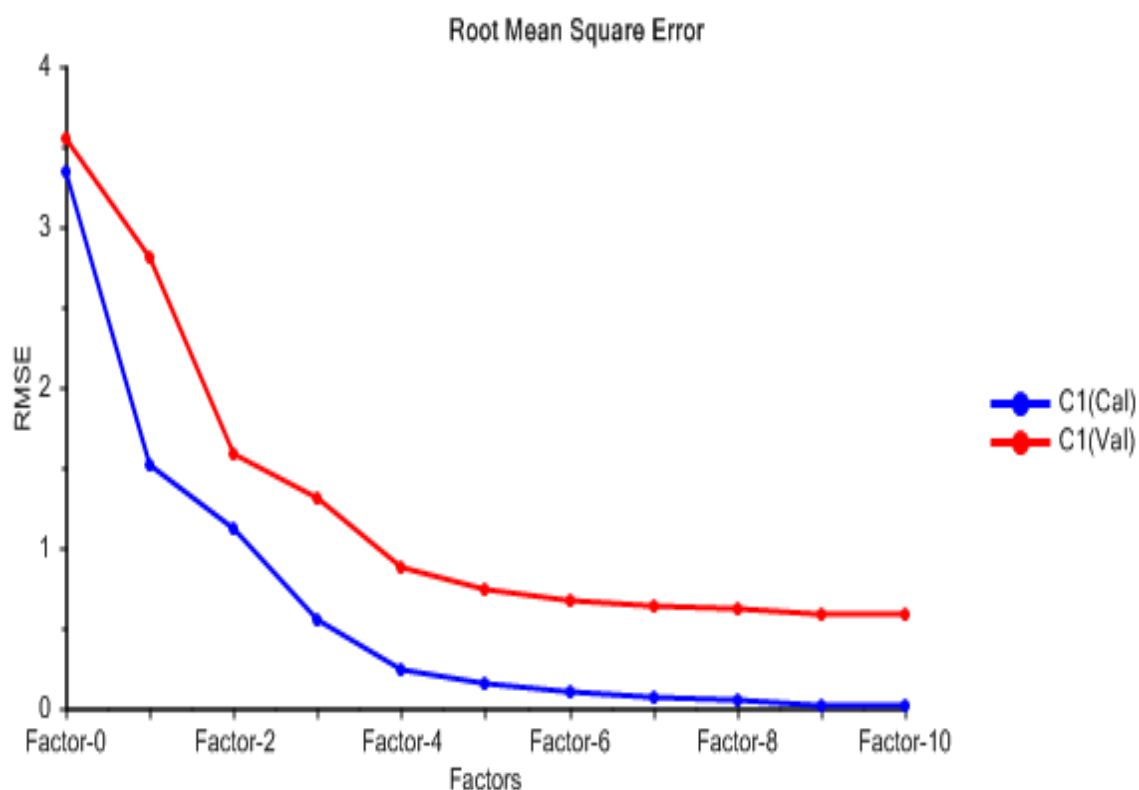
Tabla 10. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad de materia volátil en carbones colombianos (validación).

| Rango Espectral (m/z) | Muestras excluidas | PC | Varianza explicada (%) | RMSEC (%) | R ² |
|-----------------------|--------------------|----|------------------------|-----------|----------------|
| 150-750 | 12 | 10 | 97.21 | 0.59 | 0.97 |

3.4.2. Error calculado del modelo

Al evaluar el parámetro estadístico RMSEC y RMSECV, error estándar de calibración y validación, mostrados en la figura (figura 30), donde el primero mide la desviación estándar por la diferencia entre los valores observados y los predichos por el modelo para las muestras de calibración (azul), y el segundo es un algoritmo que relaciona las muestras dentro de un grupo de calibración, para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente evaluarlo sobre las muestras restantes (rojo). Se observa como disminuyen a medida que aumenta el número de factores, a partir del PC 10 estos valores tienden a permanecer constantes.

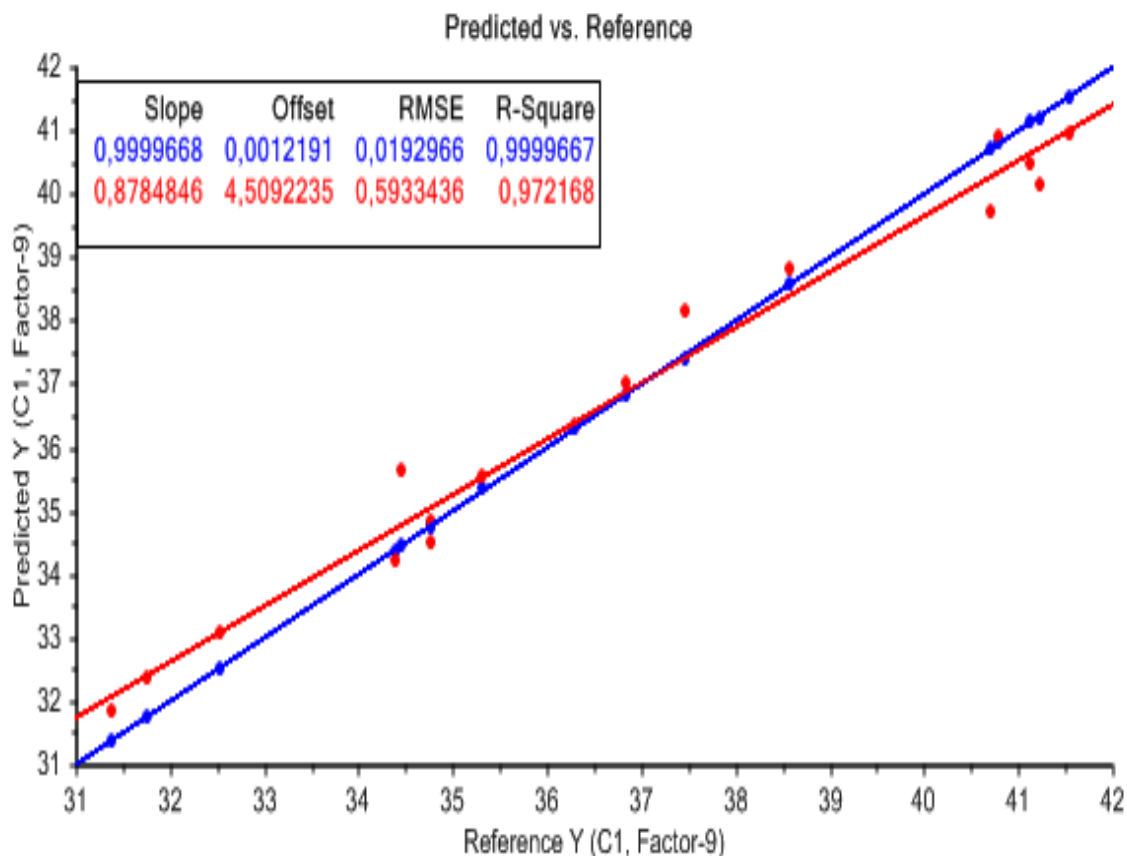
Figura 30. Gráfica de la raíz del error cuadrado medio



3.5 MODELO PLS-R DE MATERIA VOLÁTIL

Finalmente después de una validación cuantitativa y cualitativa en el modelo PLS-R permitió identificar la calidad del modelo como favorable para la predicción de la materia volátil, ya que el coeficiente de correlación entre los valores de referencia y de predicción fue superior a 0.99 para la curva de calibración y superior a 0.97 para la curva de validación. Además, los valores de corte de las curvas (offset) presentan valores con tendencia a 0.

Figura 31. Gráfica de predicción Vs referencia de materia volátil



3.6 DESARROLLO DEL MODELO DE PODER CALORÍFICO

3.6.1. Calibración de modelo por mínimos cuadrados (pls-r) para poder calorífico

Debido al número de muestras disponibles (18), después de las exclusiones realizadas en el análisis de PCA, se utilizó este conjunto total de muestras para construir el modelo.

La gráfica de varianza explicada muestra el porcentaje de la varianza explicada de la calibración (línea azul) y la validación (línea roja) de las muestras para cada uno de los componentes principales, de manera acumulativa, logrando de esta manera que sea fácil de ver cuánto de la variación total se presentan en los datos.

Figura 32. Gráfica de Varianza Explicada

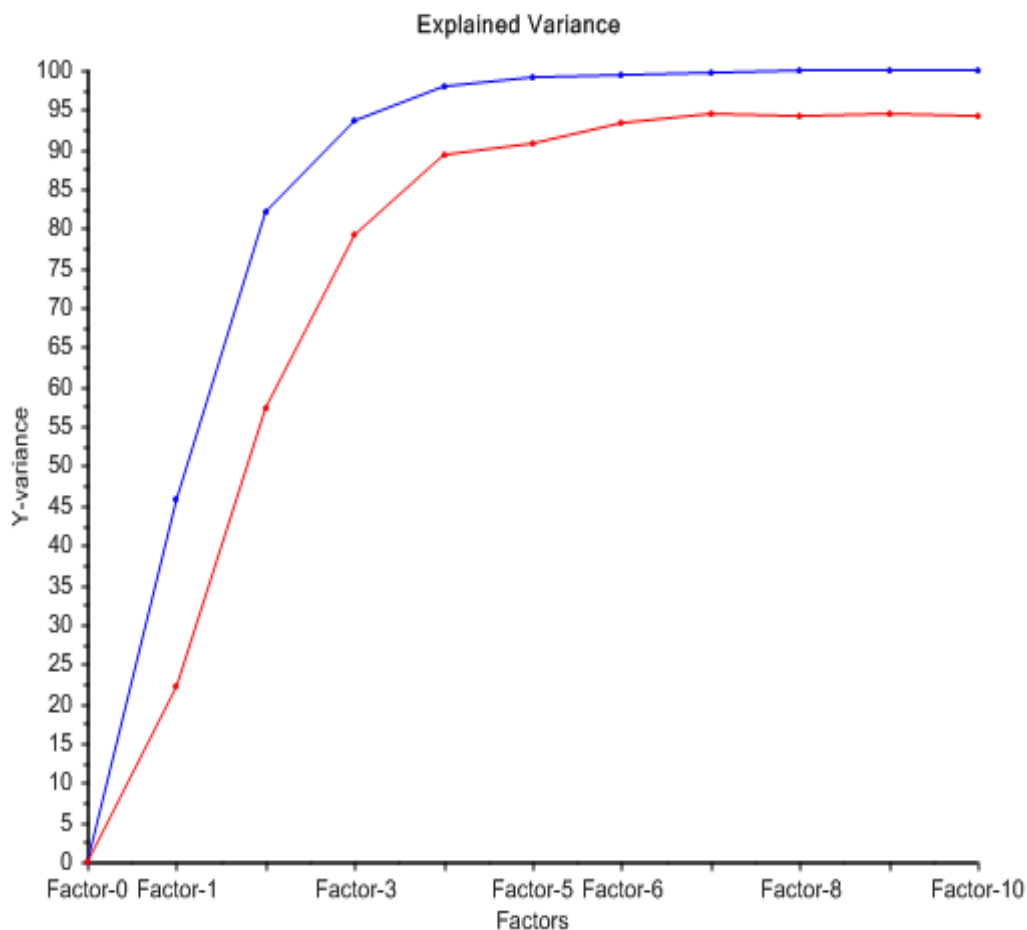


Tabla 11. Valores de la varianza explicada de las muestras de carbón.

| Explained X | PC-1 | PC-2 | PC-3 | PC-4 | PC-5 | PC-6 | PC-7 | PC-8 | PC-9 | PC-10 | PC-11 |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cal | 0 | 36.53 | 55.63 | 67.91 | 76.29 | 81.92 | 85.55 | 88.39 | 90.38 | 91.99 | 93.48 |
| Val | 0 | 30.05 | 42.78 | 53.32 | 62.63 | 66.56 | 69.69 | 72.26 | 73.52 | 74.17 | 74.88 |

Como se observa en la tabla 10, el PC-10 tiene una varianza explicada del 91.99 % en la calibración total, indicando que el 91.99 % de la variación de los datos es descrito por el PC-10 y el restante 8.01 %, podría ser ruido o también puede proceder de errores sistemáticos.

3.6.2. Análisis de muestras excluidas

En el desarrollo de este modelo, además de la reducción de variables, se realizó la exclusión de varias muestras teniendo en cuenta los resultados del análisis por componentes principales (PCA).

Se eliminaron del modelo un total de 11 muestras, los carbones 5,12, 4 y 23 son muestras que se excluyeron, debido a que se pueden catalogar como posibles outliers ya que presentan valores altos de varianza residual, son muestras que por sus propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente pueden en definitiva no ajustarse al modelo.

La muestra de carbón 17 fue determinada como un Dangers Outliers debido a que se encontraba mostrando valores altos de leverage y varianza residual, además es la que posee mayor cantidad de carbono fijo dentro de todas las muestras analizadas, por esto su determinada exclusión.

Las muestras de carbón 25, 7, 29, 19 y 26 se presentan como muestras atípicas posiblemente por efecto de propiedades fisicoquímicas anteriormente mencionadas las cuales son diferentes en su composición. En la curva de valores de referencia contra valores predichos (figura 33) se identifican los parámetros estadísticos para esta etapa de calibración (azul).

Figura 33. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la calibración.

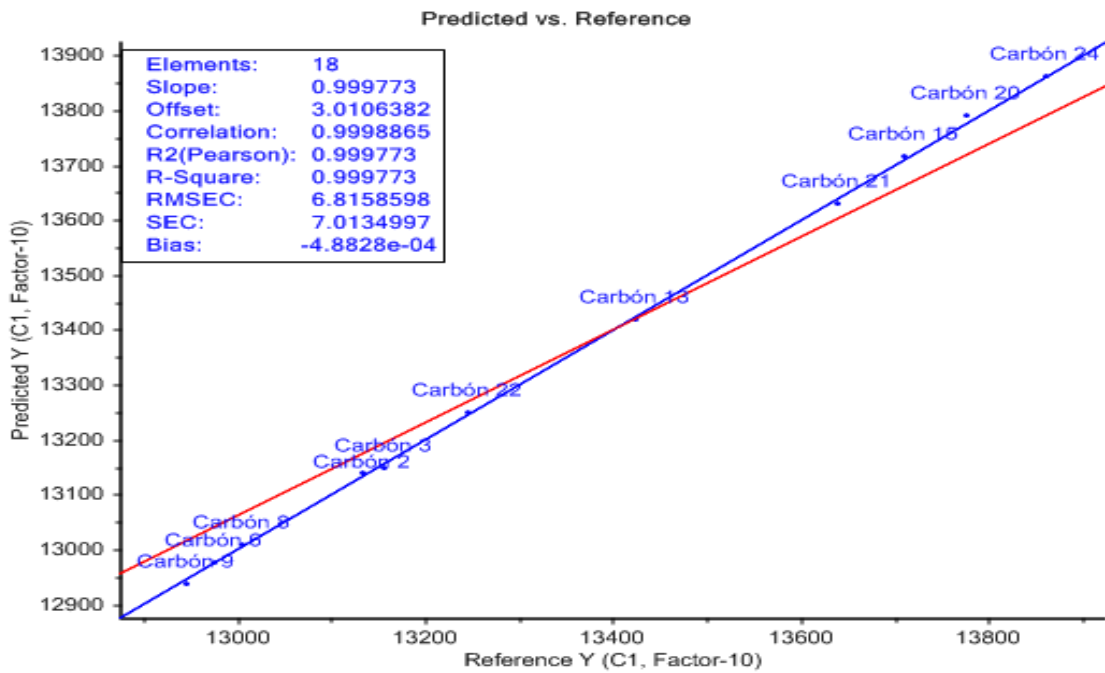


Tabla 12. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad de poder calorífico en carbones colombianos.

| Rango Espectral (m/z) | Muestras excluidas | PC | Varianza explicada (%) | RMSEC (%) | R ² |
|-----------------------|--------------------|----|------------------------|-----------|----------------|
| 150 - 750 | 11 | 10 | 99.97 | 6.81 | 0.99 |

Figura 34. Curva de valores de referencia contra valores predichos en la validación.

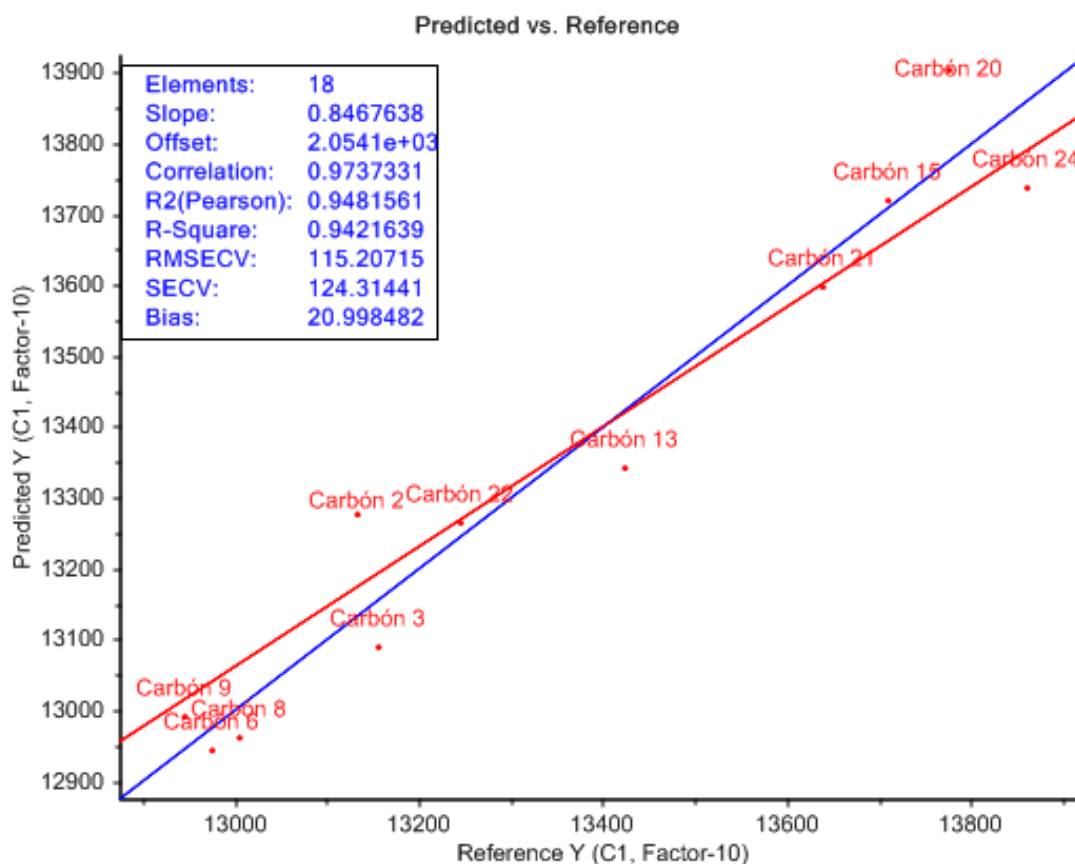


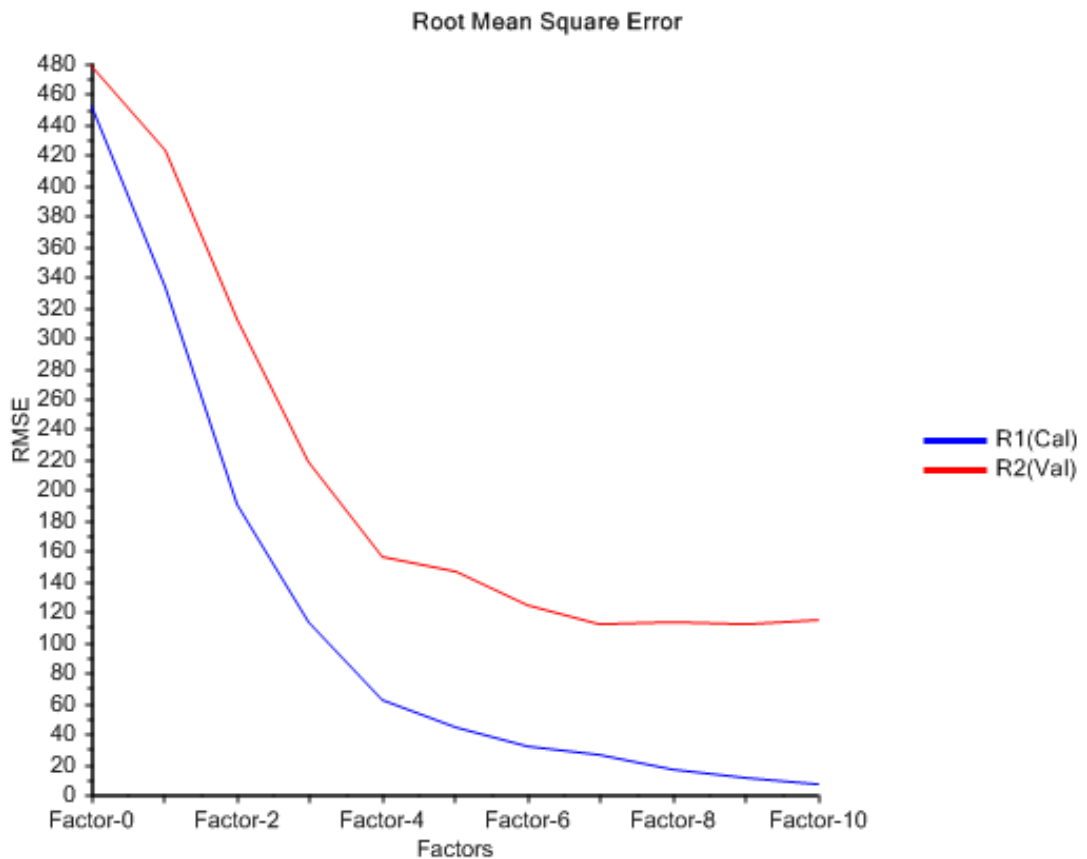
Tabla 13. Parámetros del modelo seleccionado para la predicción de la propiedad del poder calorífico en carbones colombianos.

| Rango Espectral (m/z) | Muestras excluidas | PC | Varianza explicada (%) | RMSEC (%) | R ² |
|-----------------------|--------------------|----|------------------------|-----------|----------------|
| 150 - 750 | 11 | 10 | 94.21 | 115.20 | 0.94 |

3.6.3. Error calculado del modelo

Al evaluar los parámetros estadísticos RMSEC Y RMSECV, errores estándar de calibración y validación, mostrados en la figura (figura 35), donde el primero mide la desviación estándar por la diferencia entre los valores observados y los predichos por el modelo para las muestras de calibración (azul), y el segundo mide la desviación con las muestras tratadas (rojo). Se observan que disminuye a medida que aumenta el número de factores, a partir del PC 10 estos valores tienden a permanecer constantes.

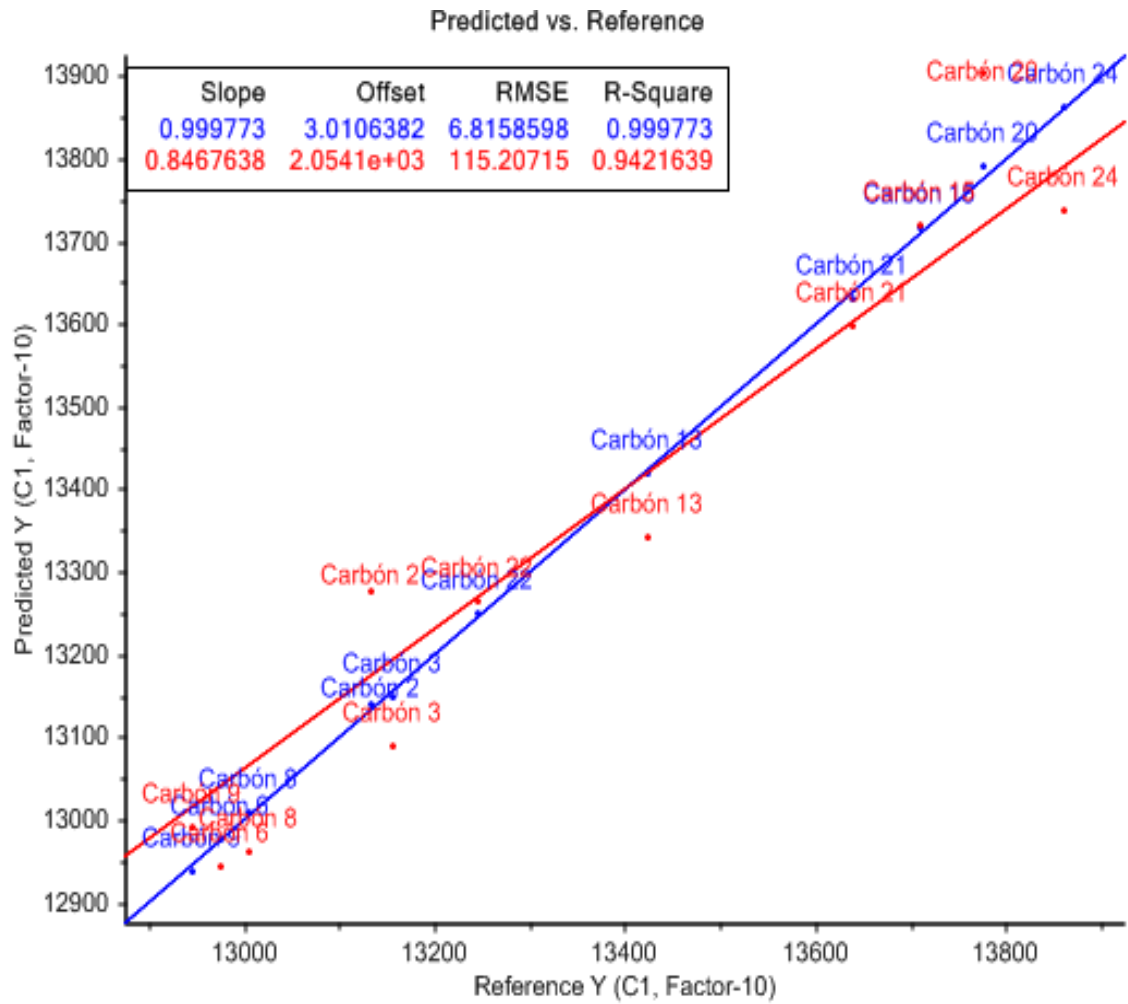
Figura 35. Gráfica de la raíz del error cuadrado medio



3.7. MODELO PLS-R DE PODER CALORÍFICO

Finalmente después de una validación cuantitativa y cualitativa en el modelo PLS-R permitió identificar la calidad del modelo como favorable para la predicción del poder calorífico, ya que el coeficiente de correlación entre los valores de referencia y de predicción fue superior a 0.94 para la curva de calibración y superior a 0.94 para la curva de validación. Además, los valores de corte de las curvas (offset) presentan valores con tendencia a 0.

Figura 36. Gráfica de predicción Vs referencia del poder calorífico.



4. CONCLUSIONES

- La espectrometría de masas LDI – TOF/TOF combinada con técnicas de calibración multivariable como PCA y PLS-R, permitió clasificar y analizar algunos carbones de la region colombiana para realizar el desarrollo de modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas (materia volátil y poder calorífico), como alternativa al uso de técnicas comúnmente utilizadas de acuerdo a las normas de la ASTM.
- A partir de la información establecida en los espectros de masas LDI-TOF/TOF se determinó la región espectral m/z (150 – 750) de mayor importancia para el desarrollo del modelo.
- El análisis por componentes principales (PCA) permitió reducir la dimensionalidad de los datos con el uso de 10 componentes principales, que explicaron aproximadamente el 99% de la variabilidad de los datos.
- Las gráficas estudiadas en el PCA fueron de gran utilidad, ya que brindaron información detallada para la identificación de muestras atípicas y consideradas como posibles outliers o de gran influencia para el desarrollo y la correcta optimización del modelo PLS-R.
- Mediante la regresión PLS se evaluó el potencial de la técnica espectrometría de masas LDI - TOF/TOF para predecir los valores de las propiedades características en carbones de diferentes regiones de Colombia, con un coeficiente de correlación de referencia mayor al 99% para la materia volátil y un 94% para el poder calorífico con un mínimo de 10 componentes.
- Se obtuvo valores de RMSEC y de RMSECV para cada modelo, y se demostró que la reducción de las variables predictorias (intensidades espectrales), contribuye a la calidad del modelo en términos de disminución de los errores de calibración y en el incremento del coeficiente de regresión; ya que si se toma todo el espectro, se pueden incluir regiones con baja relación señal/ruido.
- Los modelos se ajustaron por la eliminación de varias muestras consideradas como posibles outliers, que presentaron los más bajos valores de leverage en el PCA y los más elevados en la varianza residual en Y para el mismo PLS.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Optimizar la adquisición de los espectros de LDI TOF/TOF para los futuros análisis de carbones.
- ❖ Ampliar el número de muestras de carbones para obtener un mayor resultado de confiabilidad con respecto a las agrupaciones presentadas por el PCA teniendo en cuenta las propiedades de las muestras.
- ❖ Para la posterior aplicación del modelo desarrollado, se deben emplear muestras y espectros adquiridos bajo las mismas condiciones y parámetros instrumentales.
- ❖ Teniendo en cuenta que el modelo desarrollado en este trabajo, es satisfactorio para predecir la materia volátil y el poder calorífico de carbones con espectros de masas LDI TOF/TOF, es recomendable ajustar la metodología con varias y nuevas muestras de la misma naturaleza para evaluar su desempeño.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Diccionario Español de las ciencias. España. Editorial Espasa.1999
- [2] Gran enciclopedia del Mundo- Enciclopedia ilustrada. Madrid - España. Editorial Durvan. 1963. Tomo 3.
- [3] CORTES, Vicente J. Carbón. Sevilla – España. Editorial Dykinson.2001. Pág. 3 -20.
- [4] URUEÑA PEÑA, Mary Luz. Caracterización de Cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retro dispersión Gama- gama. Bogotá, D.C. – Colombia. 2011. Capítulo 1. Pág. 3 – 6.
- [5] SKOOOG, D. A., HOLLER, J. F., & NIEMAN, T. A. . Principios de Análisis intrumental . España. Editorial Mc Graw Hill.2001.
- [6] LÓPEZ DE PARDO ORTEGA, Juan J, & FERNANDEZ BLANCO, Manuel. Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja. Madrid – España. Editorial Centro de estudios y Experimentación de Obras Públicas. 1982. Cap. 2 pag. 3 – 11 y Cap. 3 pag 15 -18.
- [7]RINCÓN OSORIO, J.A. Ensayo de Pirolisis bajo presión de Nitrógeno de una mezcla de carbón y Oxido férrico (Ingeominas).Santander – Colombia.1983. Pág. 4.
- [8] GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ, Augusto. El carbón y su tecnología. Bogotá, D.C. – Colombia. 1982. Cap. 1, 2, 3. Pág. 8 – 42.
- [9] FRANCIS, Wilfrid. Los Combustibles y su tecnología. Bilbao – España. Editions Urmo. 1969.
- [10] LOWRY. H.H. Chemistry of Coal Utilization. New York. John Willey & Sons, Inc. 1945. Volúmenes I y II.
- [11]LOWRY. H.H. Chemistry of Coal Utilization. New York. John Willey & Sons, Inc. 1963. Supplementary Volumen.
- [12] KIRK, R;OTHMER. D., Enciclopedia de Tecnología Química. Mexico. Union Tipográfica Editorial Hispano – Americana. 1962. Tomo 5.
- [13] PEREIRA IBAÑEZ, E; ROSSKOTHEN, H. Los carbones de Colombia Fuente de energía, de trabajo y de divisas. Bogota, D.C. – Colombia. Centro de Investigaciones Científicas, Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia. 1971.
- [14] LONDOÑO A. Jairo. El carbon de el Cerrejon. Bogota, D.C. – Colombia . Instituto de fomento Industrial . 1971.

- [15] HOVDE LILAND, K., HELGE MEKIV, B., OLAV RUKKE, E., ALMOY, T., & ISAKSSON, T. . Análisis de espectro entero cuantitativa con MALDI-TOF MS, Parte II: Determinación de la concentración de la leche en mezclas.2009. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (99), 39.
- [16] PARDO HERNÁNDEZ, Simón Neftalí. Métodos instrumentales para determinar estructuras orgánicas. Santander – Colombia.1983. Cap. 2, 3. Págs. 42 – 132.
- [17] Enciclopedia McGraw-Hill de Ciencia y Tecnología. 2da. Edición, Tomo II, 1992, pp. 375.
- [18] ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por espectroscopia foto acústica en el infrarrojo medio. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2008. Pág. 6- 22. Maestría en Química.
- [19] RUBINSON, K. A., & RUBINSON, J. F.Espectrometria de Masas.Madrid, España : Prentiei Hall.2001.
- [20] GROSS, J. H. MASS SPECTROMETRY. Germany: Springer.2004.
- [21] HERBERT, C. G., & JOHNSTONE, R. A. Mass Spectrometry Basic.USA: CRC PRESS.2003.
- [22] ROSALES S, Hernando F. A. Ensayo de compuestos con núcleo de fenilenvinileno como matrices MALDI. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2013. Págs. 15 y 16.
- [23] CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDY TOF/TOF.2013.Tesis.
- [24] D. BOCKELÉE-MORVAN et.al. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Investigating the link between cometary and interstellar material. In: Astronomy and Astrophysics. 2000, 353, S. 1101–1114.
- [25] RODGERS, S. D. Charley: Organic synthesis in the coma of comet Hale-Bopp? In: Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2000, 320, 4, S. L61 – L64.
- [26] CSAKY G. Aurelio,& MARTÍNEZ GRAU M. Técnicas experimentales en síntesis orgánica. Madrid, España: Segunda edición.2012
- [27]NOVOA GUARACAO, Lucia Cristina. Implementación de una metodología “Top Down “para identificar proteínas intactas mediante espectrometría de masas MALDI TOF y decaimiento en la fuente (MALDI ISD). 2013. Tesis.

- [28] GARNICA RUIZ, Cristian Camilo, & AVENDAÑO MORA, Gloria Stefany . Sintesis en fase solida y caracterizacion por espectrometria de masas MALDI TOF de un peptido como patron de cisteinas similar a las alfa- conotoxinas presente en el veneno de Conus Purpurascens.2013. Tesis.
- [29] ABOLLINO, O; MALANDRINO, M; GIACOMINO A.; MENTASTI, E. The role of chemo-metrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, unit – and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica*. 2011. Pags. 104 – 121.
- [30] MILLER, J.; MILLER, J. Estadística y quimiometría para química analítica.4 Ed. Madrid - España. Pearson, Prentice Hall. 2008. 278 p.
- [31] WOLD, S.; SJOSTROM, M. PLS- regression: a basic tool of chemo-metric. *Chemometrics and intelligent laboratory system*. 2001. Págs. 58 y 109-130.
- [32] VALDES. D. Estudio de la influencia de parámetros físicos en la construcción de modelos de calibración en la espectroscopia en el infrarrojo cercano. Bellaterra 2005, 107, p. Trabajo de grado. Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de química.
- [33] MACHO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria Petroquímica. Tarragona. 2002.218 p. Trabajo de grado. (Doctor en Química) Universidad de Rovira. Departamento de Química Analítica.
- [34] FERNANDEZ MONGAY. Quimiometría (Universidad de Valencia ed., pág. 19). PUV.2005.
- [35] WAUQUIER, J. P. Compuestos indefinidos químicamente. Madrid, España: Editions Technip.2004.
- [36] MEYER, R., A., Coal Structure.1982. Academic Press. New York. Pág. 340.
- [37] CHAWLA, B. and DAVIS, B. H. Effect of Temperature and Solvent on Coal Extraction under Mild Conditions. *Fuel Processing Technology*.1989, 23,133.
- [38] KLOTZKIN, M. P. Solvent treatment of coals: Effects on micro-porosity of extractions in the presence of ultrasonic energy. *Fuel* 1988, 67, 104.
- [39]M. IINO. “Higher Order Structures of Coal and Their Influence on Coal Reactivity”. *Energy & Fuels*, 2002 Vol. 16, No. 1.
- [40]T. DONG, S. MURATA, M. MIURA, AND M. NOMURA. “Computer-Aided molecular Desing-Study of Coal model Molecules. 3. Density Simulation for 45 Model Structures of Bituminous-Akabira Coal “. *Energy & Fuels* 1993, 7, 1123-1127.

[41]P.C. WERNETT, J. W. LARSEN, O. YAMADA AND H. JUN YUE. "Detection of oxygenated-Organic Species from the Rapid Pyrolysis of a brown Coal by Fourier transforms Infrared Difference Spectroscopy ". Energy & Fuels 1990, 4, 413-415.

[42]CERNY, J.,y H. PAVLIKOVA, "structural analysis of Low-Rank-Coalextracts and their relation and their relation to parent coals ", Energy & Fuels 1994, 8, 357.

[43] WADE, L.G. Química orgánica. Madrid: Pearson Prentice, 2004.

[44] CORTES, Vicente J. Documento El Carbón. España. 1998.

[45] ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopia infrarroja. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2005. Pág. 11-19. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander.

[46] VEGA RAMIREZ, Karen Juliette. Determinación de la masa molecular promedio de fondos de vacío de crudos colombianos utilizando espectrometría de masas LDI TOF/TOF. 2014. Tesis.

[47]ERASO SANCHEZ, Carolina, & SUAREZ GOMEZ, Deysi. Determinación del peso molecular promedio de asfaltenos y resinas en crudos colombianos aplicando espectrometría de masas-ionización desorción laser (LDI – TOF/TOF) y métodos quimiométricos. 2014. Tesis.

BIBLIOGRAFÍA

ABOLLINO, O; MALANDRINO, M; GIACOMINO A.; MENTASTI, E. The role of chemo-metrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, unit – and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. Analytical Chemical. 2011. Pags. 104 – 121.

CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDY TOF/TOF.2013.Tesis.

CERNY, J.,y H. PAVLIKOVA, “structural analysis of Low-Rank-Coal and their relation and their relation to parent coals “, Energy & Fuels 1994, 8, 357.

CHAWLA, B. and DAVIS, B. H. Effect of Temperature and Solvent on Coal Extraction under Mild Conditions. Fuel Processing Technology.1989, 23, 133.

CORTES, Vicente J. Documento El Carbón. España. 1998.

CSAKY G. Aurelio,& MARTÍNEZ GRAU M. Técnicas experimentales en síntesis orgánica. Madrid, España: Segunda edición.2012

ERASO SANCHEZ, Carolina, & SUAREZ GOMEZ, Deysi. Determinación del peso molecular promedio de asfaltenos y resinas en crudos colombianos aplicando espectrometría de masas-ionización desorción laser (LDI – TOF/TOF) y métodos quimiométricos. 2014. Tesis

FERNANDEZ MONGAY. Quimiometría (Universidad de Valencia ed., pág. 19). PUV.2005.

FRANCIS, Wilfrid. Los Combustibles y su tecnología. Bilbao – España. Ediciones Urmo. 1969.

GROSS, J. H. MASS SPECTROMETRY. Germany: Springer.2004.

GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ, Augusto. El carbón y su tecnología. Bogotá, D.C. – Colombia. 1982. Cap. 1, 2, 3. Pág. 8 – 42.

HERBERT, C. G., & JOHNSTONE, R. A. Mass Spectrometry Basic.USA: CRC PRESS.2003.

KLOTZKIN, M. P. Solvent treatment of coals: Effects on microporosity of extractions in the presence of ultrasonic energy. Fuel 1988,67,104.

LONDOÑO A. Jairo. El carbon de el Cerrejon. Bogota, D.C. – Colombia . Instituto de fomento Industrial . 1971.

LÓPEZ DE PARDO ORTEGA, Juan J, & FERNANDEZ BLANCO, Manuel. Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja. Madrid – España. Editorial Centro de estudios y Experimentación de Obras Públicas. 1982. Cap. 2 pag. 3 – 11 y Cap. 3 pag 15 -18.

LOWRY. H.H. Chemistry of Coal Utilization. New York. John Willey & Sons, Inc. 1945. Volumen I y II.

LOWRY. H.H. Chemistry of Coal Utilization. New York. John Willey & Sons, Inc. 1963. Supplementary Volumen.

MEYER, R., A., Coal Structure. 1982. Academic Press. New York. Pág. 340

MILLER, J.; MILLER, J. Estadística y quimiometría para química analítica. 4 Ed. Madrid- España. Pearson, Prentice Hall. 2008. 278 p.

M. IINO. “Higher Order Structures of Coal and Their Influence on Coal Reactivity”. Energy & Fuels, 2002 Vol. 16, No. 1.

NOVOA GUARACAO, Lucia Cristina. Implementación de una metodología “Top Down” para identificar proteínas intactas mediante espectrometría de masas MALDI TOF y decaimiento en la fuente (MALDI ISD). 2013. Tesis.

ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopia infrarroja. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2005. Pág. 11- 19. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander.

ORREGO R, Jorge A. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por espectroscopia foto acústica en el infrarrojo medio. Bucaramanga (Santander) – Colombia. 2008. Pág. 6- 22. Maestría en Química.

PARDO HERNÁNDEZ, Simón Neftalí. Métodos instrumentales para determinar estructuras orgánicas. Santander – Colombia. 1983. Cap. 2, 3. Págs. 42 – 132.

PEREIRA IBAÑEZ, E; ROSSKOTHEN, H. Los carbones de Colombia Fuente de energía, de trabajo y de divisas. Bogotá, D.C. – Colombia. Centro de Investigaciones Científicas, Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia. 1971.

RINCÓN OSORIO, J.A. Ensayo de Pirolisis bajo presión de Nitrógeno de una mezcla de carbón y Oxido férrico (Ingeominas). Santander – Colombia. 1983. Pág. 4.

URUEÑA PEÑA, Mary Luz. Caracterización de Cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retro dispersión Gama- gama. Bogotá, D.C. – Colombia. 2011. Capítulo 1. Pág. 3 – 6.

VALDES. D. Estudio de la influencia de parámetros físicos en la construcción de modelos de calibración en la espectroscopia en el infrarrojo cercano. Bellaterra

2005, 107, p. Trabajo de grado. Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de química.

VEGA RAMIREZ, Karen Juliette. Determinación de la masa molecular promedio de fondos de vacío de crudos colombianos utilizando espectrometría de masas LDI TOF/TOF. 2014. Tesis.

WADE, L.G. Química orgánica. Madrid: Pearson Prentice, 2004.

WAUQUIER, J. P. Compuestos indefinidos químicamente. Madrid, España: Editions Technip.2004.

WOLD, S.; SJOSTROM, M. PLS- regression: a basic tool of chemo-metric. Chemo-metrics and intelligent laboratory system. 2001. Págs. 58 y 109-130.