



Universidad de Valladolid



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA
TERMODINÁMICA DE FLUIDOS**

TESIS DOCTORAL:

**VALIDACIÓN DE LA TECNOLOGÍA NIRS EN LA
EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS PELETS
DE MADERA COMO BIOCOMBUSTIBLE**

Presentada por **Miguel Ángel Sánchez Gatón** para optar
al grado de Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Dr. José Juan Segovia Puras

Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica
Universidad de Valladolid

Dr. Gregorio Antolín Giraldo y Dra. M^a Isabel Campos Labadie

Centro Tecnológico CARTIF

Valladolid 2022

Preámbulo

La actividad que desarrolla el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF desde el año 2004 ha permitido dotar de las capacidades y herramientas instrumentales necesarias para concebir la realización de la presente Tesis. Además, la acreditación ENAC del Laboratorio para el análisis de biocombustibles sólidos, conseguida en el año 2015, constituyó un estímulo decisivo para afrontar este reto.

CARTIF es un Centro Tecnológico horizontal, vinculado a la Universidad de Valladolid, y está especializado en dar soluciones integrales a las empresas, contribuyendo así al desarrollo de su entorno económico y social a través del uso y fomento de la innovación tecnológica, mediante el desarrollo y la difusión de la investigación. La labor formativa que realiza hacia sus investigadores ha contribuido al desarrollo de este trabajo de Tesis, formando doctores que refuercen y den continuidad a la labor de I+D+i.

Esta tesis doctoral representa una parte importante de la experiencia acumulada en CARTIF, desde mi incorporación en 2004, en el desarrollo de proyectos de I+D relacionados con el aprovechamiento energético de biomasa, que han gestado un escenario propicio para emprender el desarrollo de esta Tesis.

De forma especial se agradece al Director General de CARTIF, D. José Ramón Perán González y al Director de la División de Agroalimentación y Procesos, D. Gregorio Antolín Giraldo la disposición de todos los recursos necesarios del Centro para materializar esta tesis doctoral.

A mi familia.

“Todo parece imposible hasta que se consigue”

N. Mandela (1918–2013)

Agradecimientos

Hace más de 7 años, cuando decidí emprender un nuevo camino que termina ahora con la presentación y defensa de este trabajo, jamás imaginé que pudieran suceder tantas cosas desde entonces, algunas buenas y otras no tanto, pero todas ellas dejando una huella imborrable.

En este mundo loco en el que vivimos hoy, salpicado de guerras, crisis, desastres y pandemias, me siento obligado a ser agradecido con todas las personas de mi alrededor, partícipes de toda la suerte que he tenido y de todas las cosas buenas que me han pasado, tanto en el ámbito personal como en el profesional.

Desde entonces he ganado una familia, que me da la luz necesaria para ver con claridad las cosas realmente importantes y para aprender a valorarlas cada día. Patricia, me enseñaste que quien quiere algo que nunca ha tenido, tiene que hacer algo que nunca ha hecho. Tu compañía, apoyo y comprensión han resultado imprescindibles para llegar al final de este camino. Porque por momentos parecía imposible llegar a la meta, y porque las dificultades que sobrevienen generan dudas, en esos momentos diste sentido a este esfuerzo. Afrontaremos todas las dificultades que vengan, juntos.

Y sin ellos saberlo, Bruno y Olimpia me han ayudado a entender muchas cosas, como que la paciencia y el cariño sólo traen cosas buenas, las que vendrán en este largo camino que tenemos por delante. Os quiero mucho a los tres.

He tenido la suerte de contar con el apoyo incondicional de mis padres y de mi hermano, que me han prestado su ayuda en todo momento, sobre todo en aquellos en los que habré sido injusto con ellos, y eso me llena de satisfacción y me invita a reflexionar sobre las cosas verdaderamente importantes. Muchas gracias.

Me acuerdo de mi abuela, que no pudo conocer a su bisnieta. Gracias por tu cariño.

Entretanto, algún amigo también se ha ido, demasiado pronto.

Alejándome de las emociones, quiero agradecer profundamente a CARTIF por darme la oportunidad de aprender todo lo necesario para alcanzar esta meta, junto con las todas las personas, las que aún están y las que se fueron, que me acompañaron y ayudaron en todo momento. Me acuerdo de los inicios en el Área de Biomasa con el “equipo rojo”, de las carreras al Laboratorio, de los amigos de AP y de la fuerza del equipo en EDN.

Gran parte de culpa de todo ello la tiene Goyo, que me abrió las puertas de CARTIF en el año 2004, lo que me permitió crecer y vivir un montón de experiencias que ya no se olvidarán.

Me gustaría valorar de forma especial el apoyo que he recibido de mis directores de Tesis. Gracias Maribel, tu apoyo y paciencia han sido un gran estímulo que me ha ayudado a llegar hasta aquí. Y muchas gracias José Juan por tu gran ayuda, porque entendiste mis circunstancias desde el primer día y me animaste a continuar, facilitándome todo una barbaridad. Muchas gracias.

Esta puede resultar una tesis más, pero para mí representa algo mucho más importante, me demuestra que la constancia y el esfuerzo pueden a la pereza y a la desidia. De todo debemos aprender.

Gracias a todos,

Resumen

La tesis doctoral que se presenta aborda la **adecuación de la tecnología de Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIRS) como herramienta analítica para el control de calidad** en un proceso industrial de producción de pelets de madera, con el objetivo último de validar un método analítico alternativo a los procedimientos normativos, empleando estrategias quimiométricas.

A lo largo de todo el trabajo presentado se han desarrollado diferentes modelos de predicción basados en la tecnología NIRS que proporcionen de forma rápida, precisa y fiable predicciones de los parámetros más importantes que caracterizan, desde un punto de vista físico-químico, la calidad como combustible de un producto biomásico elaborado como son los pelets de madera.

La investigación realizada en el marco de esta tesis orientada a la validación de un método analítico alternativo al normativo, que reduzca tiempos de operación y análisis y asegure una precisión y fiabilidad apta, constituye una innovación tecnológica significativa y relevante en el sector de los biocombustibles sólidos.

Los modelos de predicción NIRS proporcionan un escenario de mejora y optimización de los procesos de producción de pelets de madera, permitiendo clasificar el producto conforme a las especificaciones de calidad establecidas en el esquema de certificación ENplus®.

Los resultados que se obtienen de esta investigación habilitan una continuidad orientada a la incorporación de la tecnología NIRS para el desarrollo de otros modelos de predicción específicos en el sector de los biocombustibles, como una herramienta potente para el control de procesos y productos en tiempo real.

Índice general

| | |
|---|------------|
| <i>CAPÍTULO 1. Introducción, Objetivos y Estructura de Tesis.....</i> | 1 |
| <i>CAPÍTULO 2. Metodología general.....</i> | 55 |
| <i>CAPÍTULO 3. Modelos de predicción y Resultados</i> | 105 |
| <i>CAPÍTULO 4. Conclusiones</i> | 205 |
| <i>ANEXO. Publicaciones</i> | 211 |

Capítulo 1

Introducción, Objetivos y Estructura de Tesis

Índice

| | |
|---|-----------|
| Contenido..... | 5 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN..... | 7 |
| 1.1.1. Estado del arte. La biomasa como fuente de energía renovable..... | 7 |
| 1.1.2. Tecnologías de control de calidad. Procedimientos analíticos | 18 |
| 1.1.3. Tecnología de Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIRS) | 34 |
| 1.2. OBJETIVOS | 45 |
| 1.2.1. Necesidades tecnológicas. Control de calidad de las biomásas en instalaciones industriales..... | 45 |
| 1.2.2. Objetivos generales | 46 |
| 1.2.3. Objetivos específicos y tecnológicos..... | 46 |
| 1.3. ESTRUCTURA DE TESIS..... | 49 |
| 1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 51 |

Contenido

Con carácter general, las biomásas de origen forestal tienen una mayor calidad que el resto de biocombustibles sólidos de origen lignocelulósico, principalmente caracterizadas por presentar mayores poderes caloríficos, menores contenidos en cenizas y muy bajos niveles de elementos potencialmente contaminantes, como el nitrógeno, azufre y cloro. Estas propiedades confieren a estas biomásas una utilidad mayor, fundamentalmente en aplicaciones energéticas que exigen estándares de calidad superiores, como es la fabricación de pelets de madera para uso doméstico.

La calidad de la biomasa está regulada actualmente por procedimientos normativos ISO, que proporcionan los criterios de clasificación de los biocombustibles sólidos de una forma clara e inequívoca, y definen las técnicas analíticas más adecuadas para conocer todas las propiedades que caracterizan a un biocombustible sólido, favoreciendo el crecimiento del mercado de la biomasa.

La tecnología de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS por sus siglas en inglés- Near Infrared Spectroscopy) aparece con fuerza en el escenario biomásico actual como una herramienta de análisis novedosa, eficaz y fundamentalmente rápida, para determinar los principales parámetros que caracterizan a una biomasa. Las propiedades que ofrece esta tecnología encajan perfectamente en grandes instalaciones energéticas, puesto que reducirían de forma muy significativa los costes asociados al control de calidad de la biomasa, favoreciendo el proceso y generando competitividad a los productores, lo que redundaría en una mejora directa sobre el sector de la biomasa.

Esta técnica analítica de espectroscopía molecular es capaz de detectar en su rango espectral de infrarrojo cercano (entre las longitudes de onda de $13.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$), las vibraciones de los enlaces covalentes de átomos ligeros en las uniones C-H, O-H y N-H fundamentalmente, así como las interacciones moleculares entre diferentes sustancias. Dado que la biomasa lignocelulósica se compone principalmente de carbono, oxígeno e hidrógeno, entre otros, puede concebirse el desarrollo de un procedimiento analítico para biomásas basado en la espectroscopía, puesto que la propia estructura de la biomasa, formada por cadenas de celulosas y hemicelulosas entrelazadas con otros componentes como la lignina, favorece la detección de estos enlaces.

La presente tesis doctoral **evalúa el potencial de la Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIRS) en el desarrollo de modelos de predicción de los parámetros críticos implicados en el control de calidad de los pelets de madera como biocombustible sólido**, proporcionando al sector energético biomásico una herramienta analítica rápida y precisa, reduciendo así sus costes de producción.

1.1. Introducción

1.1.1. Estado del arte. La biomasa como fuente de energía renovable

La humanidad consume en un año la misma cantidad de combustibles fósiles que la Naturaleza ha tardado un millón de años en producir [1]. Además, el consumo energético mundial se ha triplicado en los últimos 60 años, y se prevé que se duplique en el 2050, principalmente por el despegue tecnológico y económico de grandes potencias emergentes.

La energía es vital para el desarrollo de la sociedad moderna, satisfaciendo sus necesidades más básicas, como la alimentación, la protección, el trabajo y la movilidad. La fuerte dependencia del creciente consumo mundial en los combustibles fósiles compromete la sostenibilidad del medio en que vivimos y la seguridad energética.

El problema ambiental que supone la emisión a la atmósfera de los gases de efecto invernadero (GEI) se ha convertido desde hace unos cuantos años en la gran preocupación a nivel global pero, pese a las evidencias científicas que ponen de manifiesto la situación tan grave que vivimos, parece difícil aunar los intereses de los grandes emisores de GEI para alcanzar acuerdos mundiales y trabajar de forma conjunta.

Además, las actuaciones a nivel global no parecen transmitir coherencia a las necesidades tan urgentes que se presentan en la actualidad. Resulta paradójico que se alcance un acuerdo para salvar los bosques en 2030 en el COP 26 de Glasgow mientras se bate el record de destrucción de la Amazonía.

“Si trabajando cada uno por nuestro lado somos capaces de desestabilizar completamente nuestro planeta, seguro que trabajando juntos tenemos la fuerza suficiente para salvarlo. Esa esperanza es el motivo por el que el mundo les está mirando, y el motivo por el que ustedes, gobernantes, están aquí.”

Sir David Attenborough, Divulgador Científico. COP26 Glasgow, 2 de noviembre de 2021.

Según los cálculos de Global Carbon Project [2], al ritmo de emisiones recuperado en 2021, tras la crisis de Covid-19, el mundo superará en sólo 11 años más el límite de emisiones de CO₂ que marca una catástrofe medioambiental. Esta barrera se alcanzaría con el incremento de 1,5 °C en el calentamiento global del planeta desde ahora hasta el final de siglo.

La eficiencia energética en el uso de los recursos se ha convertido en una cuestión prioritaria para todos los países, en un modelo de transformación energética cuyo principal objetivo lo constituye la sustitución de los combustibles fósiles por otros de origen renovable de forma sostenible. Además, las renovables aportan un beneficio socio-económico cada vez más relevante a nivel global, contribuyendo al mercado laboral en casi 12 millones de puestos de trabajo en 2019 [3], experimentando un crecimiento anual de más del 4 % respecto al año anterior. Este mercado laboral de las renovables es más inclusivo en cuestiones de género que el heredado del sector de los combustibles fósiles (32 % del empleo renovable es ocupado por mujeres, por el 21 % en el sector fósil) [4], aunque aún lejos de números igualitarios.

La Figura 1.1 muestra el reparto de empleo renovable según la tecnología.

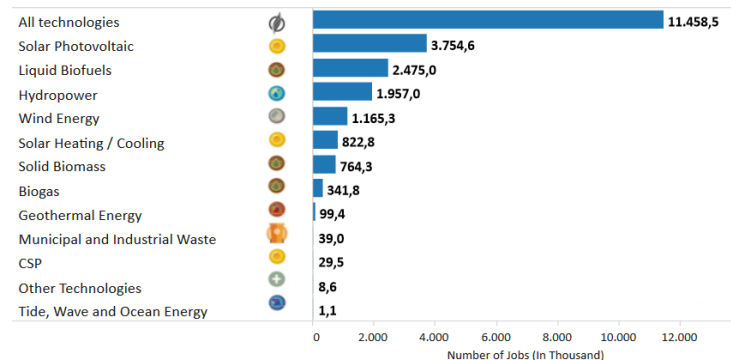


Figura 1.1. Reparto de empleo en las tecnologías renovables en el mundo, en miles de puestos de trabajo.

Fuente: www.irena.org

No obstante, la velocidad en la transición energética desde lo fósil a lo renovable no se considera actualmente lo suficientemente adecuada para mitigar los problemas asociados a las emisiones de CO₂ que provocan los efectos del cambio climático, por lo que todas las agencias energéticas abogan por una transición energética hacia las renovables basada en dos pilares fundamentales: la **creación de habilidades sociales más sólidas**, mediante una mayor formación profesional y docente y un mayor uso de las tecnologías de la información y comunicación, y el **desarrollo tecnológico**, mediante la mejora de la eficiencia en procesos de transformación energética. El desarrollo de esta tesis doctoral se centra precisamente en este salto tecnológico que habilitará un control adecuado de los biocombustibles sólidos, avanzando así en esta transición energética que actualmente precisa de un mayor y mejor rendimiento.

Ante este escenario, se hace necesario un cambio en las políticas que promueva la eficiencia energética y el uso de recursos sostenibles, orientando los objetivos hacia la reducción de las emisiones de CO₂, donde la **bioenergía** aparece como uno de los recursos energéticos más seguros y respetuosos con el Medio Ambiente.

La bioenergía en el mundo.

La bioenergía ha sido la única fuente de energía que ha experimentado un crecimiento en la demanda en los últimos años, impulsada fundamentalmente por una mayor capacidad instalada de producción y por la selección de criterios de prioridad de suministro [5]. Además, la bioenergía ha contribuido a las renovables a desempeñar un comportamiento resiliente desde el comienzo de la crisis pandémica, a comienzos del mes de marzo de 2020, frente a otros mercados que sufrieron el gran impacto que supuso la crisis sanitaria.

En los últimos años, el papel que juega la bioenergía en el escenario energético mundial cobra un especial protagonismo, en los tres ámbitos energéticos principales: **electricidad, calor y transporte**. La generación de **energía eléctrica** mediante bioenergía ha experimentado un crecimiento de casi el 500 % desde comienzos de este siglo, alcanzando los 597,4 TWh en 2020, esperándose unas previsiones de crecimiento sostenido similares durante los próximos 5 años [6].

Pero los efectos de la pandemia han pasado factura a la bioenergía en el sector industrial y transporte, como resultado de una disminución en la actividad económica, reduciéndose la demanda de energía en un 5 %, aunque se prevé que electricidad renovable podrá compensarlo, debido principalmente a los contratos a largo plazo, el acceso prioritario a la red y a la instalación continua de nuevas plantas. El resultado neto es un aumento general del 1 % en la demanda de energía renovable en 2020 [6].

Con objetivo de dinamizar y potenciar el crecimiento de la bioenergía, la Agencia Internacional de la Energía (International Energy Agency, IEA), ha impulsado nuevos proyectos relacionados con la biomasa, a través de su división *IEA Bioenergy*, en previsión del crecimiento de la demanda de este recurso, cuya estimación augura un 10 % de la energía primaria mundial procedente de la bioenergía, incluyendo los biocarburantes y el biogás [7]. La Figura 1.2 muestra la evolución de la generación de electricidad mediante bioenergía en el periodo 2000-2025.

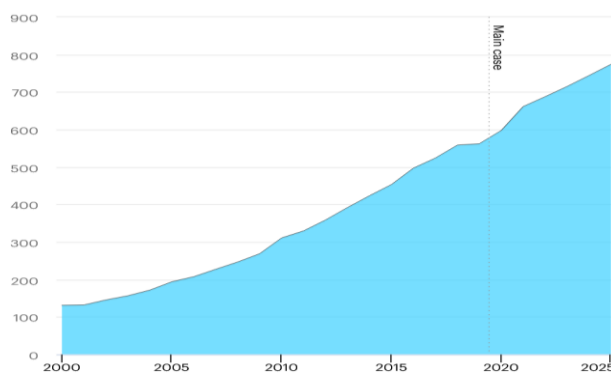


Figura 1.2. Generación de bioenergía en el mundo, en unidades de TWh. Proyección a 2025.
Fuente: [IEA International Energy Agency].

La producción de **calor renovable** también ha experimentado, aunque en menor medida, un crecimiento promedio del 2,6 % en los últimos 10 años. Pese a ello, se espera que en los próximos años este crecimiento se acerque al 4 % anual.

La Figura 1.3 muestra la evolución de la producción de energía térmica mediante bioenergía en el periodo 2000-2025.

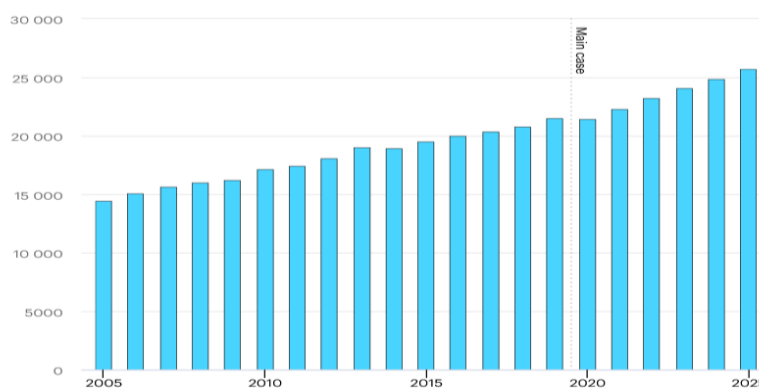


Figura 1.3. Producción de calor renovable en el mundo, en unidades de PJ. Proyección a 2025.
Fuente: [IEA International Energy Agency].

Según la IEA, la producción de **biocarburantes para transporte** a partir de fuentes renovables ha experimentado el mayor de los crecimientos en los últimos años en el marco de la bioenergía, creciendo desde los 273 kb/d (miles de barriles equivalentes diarios) producidos en el año 2000 hasta los 2.806 Kb/d de 2019. En el año 2020 se produjo una reducción de la producción de biocarburantes superior al 11 %, debido a la situación de crisis sanitaria debido a la Covid-19, que motivo el distanciamiento social, afectando drásticamente a la movilidad de las personas, y donde los efectos sobre el transporte aéreo fueron devastadores. No obstante, se espera que, una vez superada la pandemia, se alcancen niveles de crecimiento similares a los conseguidos en el periodo pre-Covid.

La Figura 1.4 muestra la evolución de la producción de biocarburantes para transporte en el periodo 2000-2025.

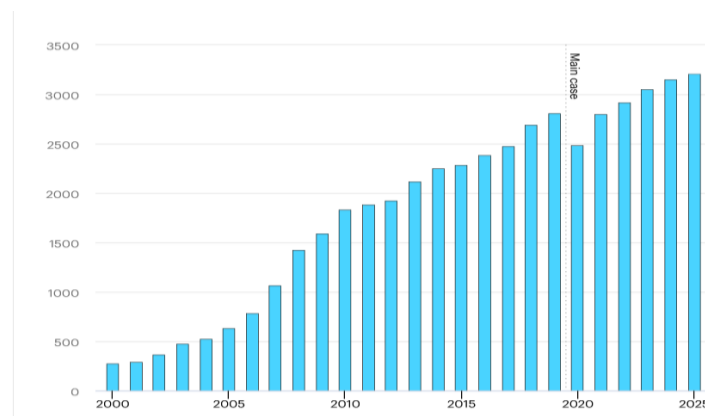


Figura 1.4. Producción de biocarburantes en el mundo, en miles de barriles equivalentes diarios. Proyección a 2025. Fuente: [IEA International Energy Agency]

Desde un punto de vista socio-económico, la bioenergía, incluyéndose los biocombustibles líquidos (biocarburantes), biocombustibles sólidos, biogás y residuos urbanos (RU) e industriales, da empleo a más de 3,6 millones de personas en el mundo, experimentando el mayor crecimiento entre las renovables (un 12 %), y situándose en segundo lugar, sólo tras la solar, que incluye la fotovoltaica, solar térmica y refrigeración y solar concentrada [4] [8].

En el escenario energético actual, según apunta IRENA [3], la pandemia provocada de la Covid-19 ha subrayado la necesidad de que las energías renovables satisfagan las necesidades sociales, económicas y ambientales. En este sentido, la Agencia de Recuperación post-Covid, publicada por IRENA, destaca que la creación de un programa de gran estímulo socio-económico en el sector renovable podría crear hasta 5,5 millones de nuevos empleos en los próximos tres años, permitiendo al mundo reengancharse al objetivo proyectado por Global Renewables Outlook para 2050 de alcanzar los 42 millones de puestos de trabajo en el mundo a partir de energías renovables.

En esa misma línea, y con el fin de acelerar el desarrollo de tecnologías energéticas avanzadas y abordar los desafíos globales actuales de energía limpia, cambio climático y desarrollo sostenible, la Agencia Internacional de Energía (IAE) está desarrollando hojas de ruta para algunas de las tecnologías energéticas más importantes para lograr en 2050 un objetivo global de emisiones de CO₂ del 50 % por debajo de los niveles actuales.

La bioenergía en Europa.

En este escenario, la **bioenergía en Europa** se presenta como la herramienta con mayor potencial de crecimiento para hacer frente a los próximos retos sociales, económicos y ambientales de nuestra sociedad, que deberá inspirar una **recuperación verde**, jugando un papel fundamental en las políticas energéticas y climáticas de la UE, impulsoras del desarrollo tecnológico orientado a la descarbonización, y que permita la reducción de emisiones de CO₂ y los efectos del Cambio Climático.

“Ahora es el momento de que Europa lidere el camino desde esta fragilidad hacia una nueva vitalidad. Y esto es de lo que quiero hablar hoy.”

President von der Leyen, Plenario del Parlamento Europeo, Estado de la Unión, 16 de septiembre de 2020.

La estrategia energética europea y los objetivos climáticos hasta el año 2020, aprobada en el 2007 por los países de la UE27 e incorporada a sus legislaciones de forma vinculante en 2009, establecía el cumplimiento de un paquete de tres medidas fundamentales, encaminadas hacia un crecimiento inteligente, sostenible e integrador [9]:

- **20 % de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero** en relación con los niveles registrados en 1990. Para ello, se empleó el Régimen de Comercio de Derechos de Emisión, principal instrumento global para reducir emisiones en los sectores de transporte aéreo, grandes instalaciones del sector eléctrico e industrial.
- **20 % de energías renovables** en la UE, doblando niveles registrados en el año 2010 (9,8 %).
- **20 % de mejora de la eficiencia energética**, a través de instrumentos de financiación para el desarrollo de tecnologías orientadas a la descarbonización y captura de carbono (NER300) y a la investigación e innovación para reducir emisiones de carbono (Horizonte 2020).

Cumplido el 2020, los objetivos marcados han estado cerca de cumplirse, lo que muestra la el esfuerzo de la UE en su conjunto, aunque con relativa heterogeneidad según los países miembros.

Para dar continuidad a este gran empuje de las renovables, la UE creó un plan (Acción de la UE por el Clima y Pacto Verde Europeo) para seguir reduciendo un mínimo del 40 % (hasta el 55 % en una nueva revisión) de las emisiones en el periodo 2020-2030 (respecto a 1990) y alcanzando un 32 % de cuota para las renovables. A continuación se desplegó otro plan más ambicioso, actualizado en 2018, cuya visión estratégica lograría *“Un planeta limpio para todos”*, siendo el primer continente climáticamente neutro en el año 2050, reduciendo al 0 % las emisiones de efecto invernadero (respecto de los valores de 1990) y conservando el entorno natural europeo, a través de la investigación e innovación [10].

Todas estas acciones están alineadas con el Acuerdo de París, primer acuerdo universal y jurídicamente vinculante sobre el cambio climático, adoptado en la Conferencia sobre el Clima de París (COP21) en diciembre de 2015, por el cual se fija el objetivo de reducir y limitar la temperatura global a 1,5 °C [11].

En esta UE27 la bioenergía lidera las renovables con un 56 % [12], y a nivel global alcanza un 18 %, sólo por detrás de la nuclear, y superando al petróleo y al gas natural. Además, en 2018 la bioenergía representó el 85 % del consumo de calor renovable en Europa (fundamentalmente para uso

residencial), contribuyendo a liderar la producción de energía primaria entre las renovables. En países como Austria hay una caldera domestica de biomasa por cada 70 habitantes, lo que muestra la profunda cultura bioenergética que está instalada en algunos países de la UE, y que sirve de estímulo para otros mercados emergentes, como Italia o España [13].

Estos datos representan fielmente el empuje de la bioenergía en Europa, protagonizada principalmente por países como Alemania, Suecia y Finlandia. Este último lidera a nivel mundial el ranking de las mayores plantas de biomasa para producción eléctrica, situando a 7 entre las top 10, lo que representa claramente la fuerte apuesta por la bioenergía en un país como Finlandia, referencia clara en el sector bioenergético con apenas 5,5 millones de habitantes [5].

En la UE la bioenergía es crucial para reducir la dependencia energética, y esto se refleja en el hecho de que la producción de energía primaria con recursos fósiles se ha reducido drásticamente casi un 52% desde el año 2000 [14].

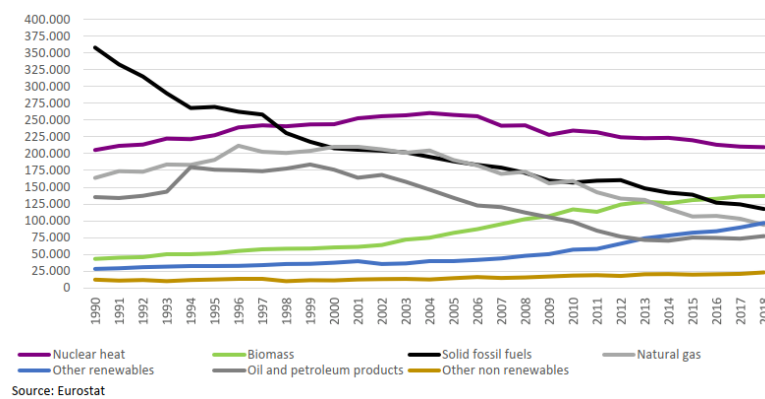


Figura 1.5. Producción de energía primaria en UE28 desde 1990, según la naturaleza de los combustibles, en unidades de ktoe. Fuente: Eurostat.

En lo que respecta a las emisiones, en el año 2021 se revisaron los objetivos de 2030, con la idea de que una UE neutra en emisiones sea una realidad en 2050. Según Bioenergy Europe, este objetivo es alcanzable mediante una mayor penetración de las renovables en el mercado, lo que atraería una fuerte inversión, factor clave para lograrlo.

La producción de energía térmica mediante combustión supone hasta el 76 % de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) globales [15], por lo que la bioenergía se postula como el recurso energético autóctono de mayor impacto sobre los objetivos de reducción de emisiones.

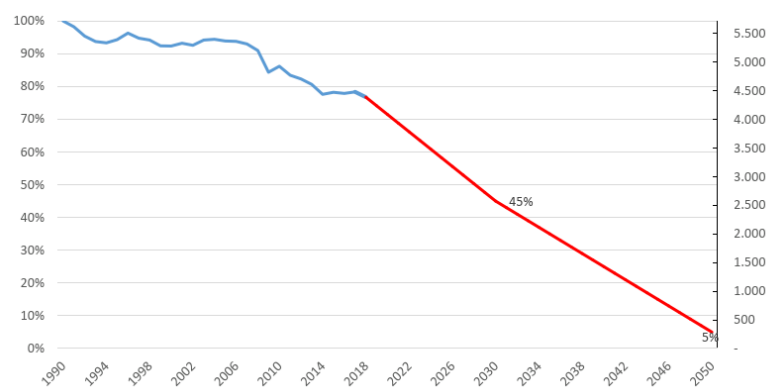


Figura 1.6. Emisiones GEI en UE 28, en Mt CO_{2eq} sobre base de 1990, y proyección de objetivos a 2050. Fuente: European Environment Agency.

La bioenergía en España.

España ocupa el octavo lugar entre los países más emisores de GEI en Europa, alcanzando las 272 Mt CO₂eq en 2020, pese a reducirse en un 13 % respecto del año anterior por la crisis pandémica. Pese a la gran existencia de recursos energéticos no fósiles, España sigue dependiendo fuertemente de los combustibles fósiles como el gas natural, lo que, ante eventuales dificultades en el suministro de combustibles, esté provocando durante los meses finales de 2021 y comienzos de 2022 una escalada de precios de la energía sin precedentes.

España ocupa el tercer puesto en el ranking de recursos absolutos de biomasa forestal, sólo por detrás de gigantes como Suecia y Finlandia, y además es el país europeo con mayor incremento de superficie de bosques, aumentando la cantidad global de madera aprovechable en un 14,7 % desde el 2009 (según el último Inventario Forestal Nacional – IFN4 de 2016) con un ritmo de crecimiento anual sostenido del 2,2 %, muy por encima del promedio de la UE (0,51 %) [16] [17]. No obstante, España se sitúa a la cola en el aprovechamiento y consumo de recursos forestales, con sólo el 35 % del crecimiento anual de la madera, lejos del 61% de la UE. La contribución de la biomasa a la producción de energía primaria renovable en España fue del 41 % en 2017, lejos del 58 % del promedio UE28, situándose en el vagón de cola (puesto nº 23), sólo por delante de Chipre, Grecia, Irlanda, Italia y Malta [18].

A pesar de estos datos, la tendencia en España durante la última década dibuja un escenario a medio plazo más alentador, en el que el consumo de bioenergía y la instalación de nuevos equipos de combustión con biomasa (casi 400.000 unidades) crecen de forma casi exponencial. Este crecimiento, unido a unos precios tendentes a la baja, transforma la bioenergía en un sector emergente, con gran calado en una sociedad cada vez más sensible en la cuestión energética, lo que se traduce en un aumento en el volumen de negocio del sector y en la generación de nuevo empleo [19].

En enero del 2020 se publicó en España el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC 2021-2030), que detalla la estrategia nacional, políticas energéticas y medidas necesarias para alinearse con los objetivos del Pacto Verde Europeo, tendentes a la reducción del 23 % de las emisiones GEI, al alcance del 42 % de renovables sobre el uso final de la energía, al 39,5 % de mejora de la eficiencia energética y al 74 % de energía eléctrica de origen renovable [20].

Para que España contribuya a los objetivos de neutralidad climática de la UE en 2050, existen planes de acción concretos que complementan a las políticas energéticas del PNIEC, basadas en el concepto de la **transición ecológica**, cuya hoja de ruta pretende dotar a España del músculo tecnológico suficiente para acometer este gran reto de la economía sostenible y climáticamente neutra. De forma particular, la bioenergía tendrá especial relevancia como herramienta para articular la recuperación verde tras los efectos sociales y económicos tan devastadores sufridos en España tras la pandemia.

“En la actualidad, España es autosuficiente gracias a la biomasa durante 28 días al año, y podría alcanzar a abastecer entre el 40 y el 50 % de la demanda eléctrica.”

AVEBIOM, GREENPEACE

La bioenergía atesora el 36 % del empleo renovable en España [3], colocándose líder frente a la eólica y fotovoltaica. Y es que la biomasa genera más empleo que cualquier otra fuente energética, y de forma distribuida, lo que supone un especial empuje al empleo rural. Según datos recopilados por AVEBIOM, 1.000 empleos en el sector forestal generan un ahorro de 2 millones de barriles de petróleo, y evita la emisión de 750.000 t CO₂.

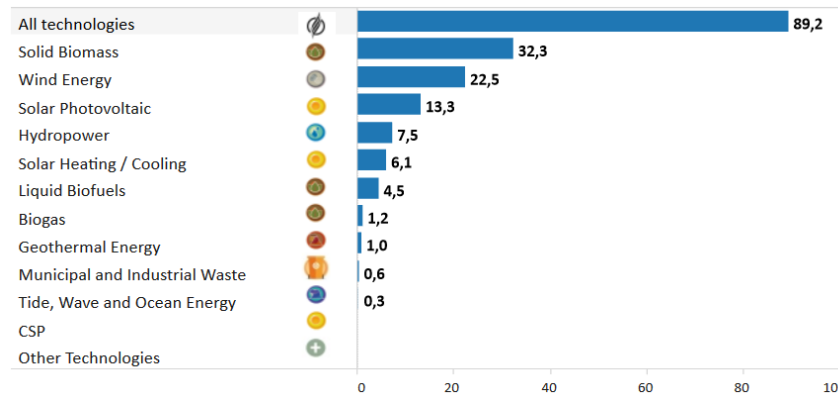


Figura 1.7. Empleo renovable en España según la tecnología, expresado en miles de puestos de trabajo.
Fuente: [www.irena.org]

Según todo lo anteriormente expuesto, se constata la gran oportunidad que se le presenta en la actualidad a la bioenergía para abanderar la recuperación económica en el marco energético y derrotar definitivamente a los combustibles fósiles. En este periodo de transición ecológica 2021-2030, tanto la industria como la sociedad española deberán adquirir una cultura bioenergética que permita lograr todos los objetivos definidos en el PNIEC.

La biomasa como producto energético.

De todas las tecnologías de conversión de energía disponibles para biocombustibles sólidos, la combustión se puede considerar como la opción más utilizada, con una cuota de mercado global superior al 90 %, ya que la tecnología ha adquirido un elevado nivel de madurez en el entorno real, con alta disponibilidad de equipos comerciales y multitud de opciones de integración con la infraestructura existente a gran y pequeña escala [21].

Tradicionalmente la biomasa ha sido el combustible empleado en los sistemas de calefacción domésticos en el entorno rural, pero estos sistemas poco sofisticados, que han funcionado principalmente con leña, están asociados con altos niveles de contaminación, debido a la baja eficiencia del proceso de combustión. Con el desarrollo de la tecnología, la biomasa se acerca al ámbito residencial no sólo en el entorno rural, sino sobre todo en el urbano, donde tiene actualmente mayor potencial de crecimiento.

Este camino de la bioenergía hacia el entorno residencial urbano ha requerido, además de un desarrollo tecnológico de los equipos de combustión, la especialización de los biocombustibles, mediante procesos de acondicionamiento y transformación, con objeto de llevar al mercado productos biocombustibles de calidad, que aseguren la eficiencia durante el proceso de combustión y faciliten su manejo al usuario final. Para que la biomasa llegue a las viviendas, es necesario que tenga un formato de calidad adecuado, con unas características y funcionalidades conocidas y controladas, y que sea limpio, seguro y fácil de manejar, minimizando la intervención del usuario durante su consumo.

Ante este escenario, surge la necesidad de articular sistemas de calidad que garanticen al usuario el cumplimiento de los requisitos como producto biocombustible en toda la cadena de valor de la biomasa, desde el origen, en el entorno forestal, agrícola o industrial, hasta su destino en la estufa o caldera de calefacción.

La regulación de la calidad de los biocombustibles sólidos en Europa llegó hace varias décadas de la mano de los países más avanzados en el sector. En países como Alemania (DIN) y Austria (ÖNORM), líderes históricos en el sector de la biomasa, se desarrollaron normativas destinadas a clasificar, regular y caracterizar las biomásas como combustible, orientado a mejorar la calidad como producto y garantizar la seguridad al usuario doméstico.

Ya en los años 70 apareció un biocombustible densificado (los primeros pelets de madera) durante la crisis del petróleo, en respuesta a la alta demanda de una alternativa a los combustibles fósiles. Por entonces, ya se comenzaban a gestar algunas herramientas regulatorias en algunos países pioneros en la bioenergía, animados en Europa durante las dos décadas siguientes por la preocupación por el Medio Ambiente y la necesidad de sustituir los combustibles fósiles. Esto supondría el germen de un sector prometedor y emergente que crecería de forma imparable hasta hoy [22].

De forma simultánea, en Europa fueron surgiendo otros marcos normativos de ámbito nacional en países punteros en el uso de la biomasa, como Suecia (SS), Francia (FS), Dinamarca (DK) o Gran Bretaña (BS).

La coexistencia de diferentes normativas nacionales empujó la creación de grupos de trabajo orientados a elaborar, bajo criterios de sostenibilidad, normas de alcance europeo, que fueran capaces de clasificar y regular la calidad de todas biomásas susceptibles de uso como combustible. El objetivo final sería la creación de entornos de certificación de producto, que sentaran las bases de calidad necesarios para dinamizar un sector en pleno despegue.

Con el nuevo siglo XXI aparecieron comités de normalización en materia de biocombustibles sólidos, como apoyo al incipiente crecimiento que el sector de la biomasa estaba adquiriendo años atrás. Estos comités han resultado claves en el desarrollo de un mercado de biocombustibles sólidos global y transparente en los últimos 20 años [23].

Con la cooperación de entidades de diferentes países europeos, en el año 2000 se crea el Comité Europeo de Normalización CEN/TC 335, con el objetivo de sentar una base normativa de alcance europeo, encargado de definir todos los aspectos necesarios para armar un sistema de calidad robusto: terminología, definiciones y descripciones; especificaciones y clases de combustible y aseguramiento de la calidad; procedimientos normativos de muestreo y preparación y reducción de muestras; métodos y procedimientos analíticos físicos (densidad aparente, humedad), químicos (nitrógeno, azufre y cloro, metales) y mecánicos (durabilidad mecánica, granulometría), que permiten conocer las características como combustible.

En ese mismo año, se crea en España el Comité Técnico de Normalización CTN 164 para Biocombustibles Sólidos, y nace con ello el marco normativo nacional que regulará el sector de la biomasa, realizando una labor fundamental en la garantía de la competitividad de los biocombustibles sólidos, desarrollando y publicando nuevas normas españolas (UNE) y adaptando las europeas (EN) e internacionales (ISO) al entorno nacional (UNE-EN ISO).

Los pelets de madera, una garantía de calidad.

La creación de un marco normativo fuerte invita a la creación de nuevos sellos de certificación y marcas de calidad de productos biocombustibles sólidos (como son los pelets, astillas o hueso de aceituna, entre otros), de forma análoga al existente en Alemania con DINplus, pero de alcance europeo, que facilite al sector la transparencia necesaria para dinamizar el uso de los biocombustibles sólidos.

Así, en respuesta a la aparición de la Norma Europea EN 14961-2 para pelets de madera (precursora de la actual ISO 17225-2 [25]), en el año 2011 se crea el **sistema de certificación ENplus®** para pelets de madera de uso no industrial, como entidad independiente del sector, y amparado por Bioenergy Europe (antigua AEBIOM, Asociación Europea de la Biomasa), cuyo objetivo es dar soporte al sector de los pelets de madera como biocombustible de mayor calidad en el mercado biomásico actual, en la cadena de valor que une el productor y el consumidor, garantizando la calidad del producto y generando confianza a los usuarios.

En apenas 8 años, ENplus® consiguió establecerse como el principal esquema de calidad a nivel internacional, más allá de las fronteras de la UE, lo que ha ayudado a potenciar el mercado de pelets europeo y dinamizar las importaciones y exportaciones. De hecho, la UE28 lidera el ranking mundial en la producción de pelets de madera, alcanzando en el 2019 los 17 Mt producidas (45 % de la producción global), muy por delante de su inmediato competidor (Norte América, 31 %) [26].

En números globales, actualmente ENplus® da cobijo a más de 1.000 empresas certificadas de 46 países diferentes (de los 5 continentes), cuyas producciones suman un total de 12,8 Mt/año de producto certificado. Destaca ampliamente en cabeza Alemania, con más de 2,5 Mt/año, seguido de Austria y Rusia. Este último está experimentando un crecimiento muy rápido en los últimos años, lo que podrá amenazar en poco tiempo el liderato germano [22].

Según datos estimados de la misma fuente en 2020, España se alza hasta la cuarta plaza en el ranking de producción certificada, con un total de 660.000 t/año de pelets certificados, por delante de países tradicionalmente más afines a la biomasa, como Francia, Dinamarca o Suecia, lo que representa un muy buen augurio para proyecciones futuras del mercado nacional.

Con fecha de abril de 2020, en España existe un total de 83 instalaciones de producción de pelets de madera, de las cuales 54 están certificadas, lo que equivale, en términos de producción, a un 82 % del total producido, lo que demuestra nuevamente la madurez del mercado español de pelets de madera [27].

Además, se contabilizan hasta 31 empresas distribuidoras certificadas, lo que asegura la calidad de suministro de producto a toda la geografía nacional, a excepción de las Islas Canarias, donde no se registra ninguna instalación productora ni distribuidora de pelets.

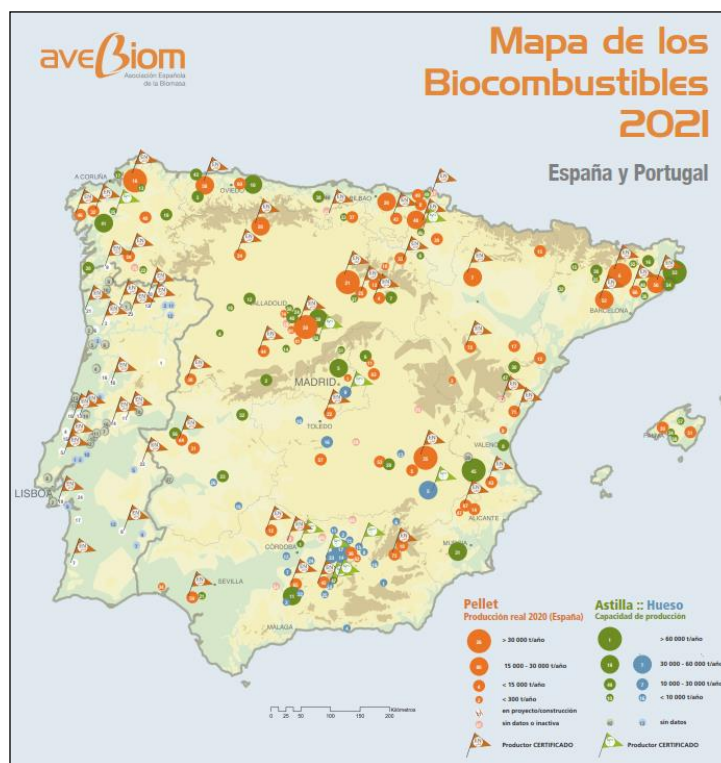


Figura 1.8. Mapa de biocombustibles sólidos 2021. Fuente: AVEBIOM.

Posteriormente han surgido otros esquemas de calidad, con objeto de normalizar y dar cabida a otros productos biocombustibles, dinamizando así la producción y consumo de un gran potencial de recursos biomásicos diferentes al de la madera. Así, en el año 2014 se creó el **sistema de certificación de calidad BIOmasud®**, de carácter privado, enfocado a garantizar la calidad de las biomásas del entorno mediterráneo de uso doméstico, acogiendo a un gran número de biomásas diferentes, procedentes de distintas actividades agroforestales e industriales tradicionales, no solo de España, sino también de Portugal, Grecia, Italia y Eslovenia [28]. Este esquema sirve de herramienta para dinamizar el uso energético de la biomasa en los países del sur de Europa, precisamente aquellos que menos contribuyen a la producción de energía primaria con renovables en la UE.

Además de los pelets y las astillas, el sistema BIOmasud permite también la certificación de otras biomásas bajo la Norma ISO 17225, como el hueso de aceituna, la cáscara de frutos secos (piñones, almendras, pistachos, avellanas, nueces), piñas de pino troceadas, leña y podas de frutales (vid y olivo).

Posteriormente han ido apareciendo otros esquemas de calidad específicos, desarrollados por Bioenergy Europe, como **GOODCHIPS**, siendo el primer esquema de certificación internacional para astillas de madera y biocombustible triturado (hog fuel), conceptualmente análogo a ENplus® para pelets de madera [29], tanto para uso doméstico como industrial, y **SURE**, que consiste en un sistema de certificación y verificación de prácticas sostenibles relacionadas con toda la cadena logística de valor de la biomasa, desde la producción de combustible hasta la producción de electricidad, calor y/o frío con biomasa y/o biogás, conforme a los criterios de sostenibilidad y emisiones GEI reflejados en la Directiva RED II [30].

Hoy en día las estrategias y campañas destinadas al fomento en el uso de pelets de biomasa como combustible tienen una alta componente social y pedagógica, y están destinadas a llegar al hogar para concebir el pélet como el combustible limpio, seguro y de uso diario en entornos urbanos. Esta estrategia de acercamiento de la biomasa al ciudadano debe complementarse dando continuidad a los programas de financiación de proyectos de innovación y desarrollo tecnológico en busca de la mejora de la eficiencia energética, y para posicionar a la biomasa como la mejor alternativa, no solo por su valor ambiental y sostenible.

A partir de todo el conocimiento y experiencia acumulados en torno a la bioenergía, el control de la calidad y la determinación de sus características como combustible constituyen aspectos fundamentales en cualquier aplicación energética basada en el uso de la biomasa.

1.1.2. Tecnologías de control de calidad. Procedimientos analíticos

La normalización es la actividad que establece las disposiciones destinadas a usos comunes y repetidos, para conseguir un nivel de ordenación óptimo dentro un contexto tecnológico, político o económico [31]. En este contexto, las normas son documentos consensuados y aprobados por un organismo reconocido que instaure reglas, criterios o características para las diferentes actividades que se realicen. Las normas promueven la internacionalización de actividades entre organizaciones de distintos países, la estandarización comercial y la dinamización de la economía, aumentando la productividad a menor coste y mejorando la calidad de sus productos, redundando todo ello en una mejora de la competitividad empresarial [32].

Una Norma ISO (*International Standard Organization*) es un documento que especifica los requerimientos que pueden ser empleados por las organizaciones para garantizar la calidad de sus productos y/o servicios y el cumplimiento de sus objetivos, e incluso por la sociedad en general, por ejemplo, en la fiabilidad y calidad en el uso de productos. Actualmente ISO ha publicado más de 19.000 normas internacionales [33].

Un producto o servicio puede ser **certificado** bajo una norma ISO por una entidad u organismo de certificación reconocido como independiente, dando conformidad al cumplimiento de requisitos recogidos en la norma o en las especificaciones técnicas. A su vez, estos organismos de certificación deberán ser **acreditados** por un Organismo Autorizado (en España es ENAC, Entidad Nacional de Acreditación), que reconoce la competencia técnica necesaria para realizar una evaluación de conformidad y corrobora que todos los requisitos reconocidos internacionalmente se encuentran normalizados.

La normalización en España se desarrolla a través de los Comités Técnicos de Normalización (CTN), cuyo reglamento está emitido por AENOR. Estos CTN están formados por las entidades y agentes implicados e interesados en la normalización de cada sector, estudiando y planteando sus necesidades, y elaborando y aprobando los proyectos de norma que serán publicados como normas UNE (Una Norma Española).

El CTN 164 de Biocombustibles sólidos es el encargado de asumir la competencia técnica para elaborar o adaptar normas europeas o internacionales relacionadas con el uso y control de calidad de los biocombustibles sólidos. En el marco normativo español aplicable a los biocombustibles sólidos, las normas oficiales vigentes han sido adoptadas por Normas Europeas (EN), que a su vez

adoptan las normas internacionales (ISO), y que posteriormente son traspuestas a las correspondientes normas españolas, codificándose como normas con el esquema UNE-EN ISO XXXXX:YYYY, y añadiéndose a continuación el año de la versión vigente de la norma.

En los últimos 15 años el marco normativo español de los biocombustibles sólidos ha evolucionado de forma muy significativa, dotándose de un sistema de control fiable que favorece la producción, comercialización y consumo de este recurso renovable.

La Norma Española UNE-EN ISO 17225:2014, bajo el título *Biocombustibles Sólidos: Especificaciones y clases de combustibles*, establece las diferentes clasificaciones de biomásas, define los procedimientos analíticos para su caracterización como combustible y regula los requisitos de calidad que adoptan los diferentes sistemas de certificación de calidad para biocombustibles sólidos [34].

El objetivo de la serie de normas que componen la Norma ISO 17225 es proporcionar principios claros e inequívocos de clasificación para los biocombustibles sólidos, y constituir una herramienta que canalice y dinamice de forma eficiente el sector y facilite la comunicación entre los actores involucrados (productores de biomasa, fabricantes de equipos, distribuidores y compradores). Actualmente esta norma se establece en 7 partes, en función del tipo de biocombustible sólido que aborda (pelets, briquetas, astillas, leña, pelets de origen no leñoso, briquetas de origen no leñoso).

El marco normativo relativo a los biocombustibles sólidos ha experimentado una evolución en los últimos años, con objeto de alinearse con las necesidades de un sector en clara expansión, y con unas perspectivas de futuro prometedoras, tanto desde un punto de vista tecnológico, con el desarrollo de nuevos combustibles y equipos de combustión más sofisticados y eficientes, como industrial, con un crecimiento sostenible en la instalación de equipos de combustión.

Normativa reguladora de los pelets de madera.

La norma UNE-EN ISO 17225-2:2014 [25], que regula y apoya la promoción de los **pelets de madera**, como biocombustible sólido densificado para usos domésticos (residenciales), industriales y en edificios públicos. Esta norma determina las clases de calidad de los biocombustibles sólidos y las especificaciones de los pelets de madera, tanto los clasificados para uso industrial (I1, I2 e I3) como no industrial o doméstico (A1, A2 y B). Esta última clasificación establece las especificaciones de calidad más exigentes, debido a que el usuario del biocombustible en el ámbito doméstico requiere de mejores calidades de producto, es decir, mejores propiedades como combustible (como alto poder calorífico, bajo contenido en cenizas y finos, entre otros) para facilitar su manejabilidad y optimizar su aprovechamiento.

La norma establece 3 calidades de pelets industriales, I1, I2 e I3, y define el origen y fuente de las materias primas susceptibles de clasificarse conforme a estas categorías, atendiendo a la norma UNE-EN ISO 17225-1 (Parte 1) y a la clasificación establecida por esta como biocombustible sólido. Dicha norma permite hasta 4 tamaños de diámetros de pelets de uso industrial, denominadas **clases**, que deben declararse:

- **D06**: Clase 06, pelets de diámetro 6 mm.
- **D08**: Clase 08, pelets de diámetro 8 mm.
- **D10**: Clase 10, pelets de diámetro 10 mm.
- **D12**: Clase 12, pelets de diámetro 12 mm.

La Tabla 1.1 presenta las especificaciones de calidad para los pelets de madera de uso industrial y sus referencias normativas correspondientes.

Tabla 1.1. Especificaciones de calidad para pelets de madera para uso industrial.

| Parámetro | Método / Norma | Unidades | Clasificación | | |
|--|--------------------|------------------------|--|--|--|
| | | | I1 | I2 | I3 |
| Diámetro <i>D</i> y longitud <i>L</i> | UNE-EN ISO 17829 | mm | D06, 6±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 D08, , 8±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 | | |
| | | | -- | D10 , 10±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 | |
| | | | -- | -- | D12 , 10±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 |
| Humedad total | UNE-EN ISO 18134-1 | % m/m s.r. | ≤ 10 | | |
| Cenizas | UNE-EN ISO 18122 | % m/m b.s. | ≤ 1,0 | ≤ 1,5 | ≤ 3,0 |
| Durabilidad mecánica | UNE-EN ISO 17831-1 | % s.r. | ≥ 97,5 | ≥ 97,0 | ≥ 96,5 |
| Contenido en finos | UNE-EN ISO 18846 | % s.r. | ≤ 4,0 | ≤ 5,0 | ≤ 6,0 |
| Aditivos | -- | % m/m s.r. | ≤3; A declarar tipo y cantidad | | |
| Poder calorífico | UNE-EN ISO 18125 | MJ/kg s.r. | ≥ 16,5 | | |
| Densidad aparente | UNE-EN ISO 17828 | kg/m ³ s.r. | ≥ 600 | | |
| Nitrógeno | UNE-EN ISO 16948 | % m/m b.s. | ≤ 0,3 | | ≤ 0,6 |
| Distribución de tamaño de partícula pelets desintegrados | UNE-EN ISO 17830 | % m/m s.r. | ≥ 99 (< 3,15 mm) ≥ 95 (< 2,0 mm) ≥ 60 (< 1,0 mm) | ≥ 98 (< 3,15 mm) ≥ 90 (< 2,0 mm) ≥ 50 (< 1,0 mm) | ≥ 97 (< 3,15 mm) ≥ 85 (< 2,0 mm) ≥ 40 (< 1,0 mm) |
| Azufre | UNE-EN ISO 16994 | % m/m b.s. | ≤ 0,05 | | |
| Cloro | | % m/m b.s. | ≤ 0,03 | ≤ 0,05 | ≤ 0,10 |
| Arsénico (As) | UNE-EN ISO 16968 | mg/kg b.s. | ≤ 2,0 | | |
| Cadmio (Cd) | | | ≤ 1,0 | | |
| Cromo (Cr) | | | ≤ 15 | | |
| Cobre (Cu) | | | ≤ 20 | | |
| Níquel (Ni) | | | ≤ 20 | | |
| Plomo (Pb) | | | ≤ 20 | | |
| Mercurio (Hg) | | | ≤ 0,1 | | |
| Zinc (Zn) | | | ≤ 200 | | |
| Tª fusión de cenizas | | | UNE-EN ISO 21404 | °C | A declarar |

Fuente: Norma española UNE-EN ISO 17225-2.

Por otro lado, la norma permite la adición de hasta un 3 % en masa de aditivos (de origen natural) que se emplean habitualmente para facilitar el proceso de densificado y/o mejorar las propiedades como combustible densificado. Suelen emplearse almidón, harina de maíz, harina de patata, aceite vegetal o lignina, entre otros.

En cuanto a los pelets de madera de uso no industrial (o doméstico), en la Tabla 1.2 se presentan las especificaciones de calidad junto con sus referencias normativas correspondientes. La norma establece 3 calidades de pelets de uso no industrial, A1, A2 y B.

Tabla 1.2. Especificaciones de calidad para pelets de madera para uso doméstico.

| Parámetro | Método / Norma | Unidades | Clasificación | | |
|---------------------------------------|--------------------|---------------------------|--|--------|--------|
| | | | A1 | A2 | B |
| Diámetro <i>D</i> y longitud <i>L</i> | UNE-EN ISO 17829 | mm | D06, 6±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 D08, 8±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 | | |
| Humedad total | UNE-EN ISO 18134-1 | % m/m s.r. | ≤ 10 | | |
| Cenizas | UNE-EN ISO 18122 | % m/m b.s. | ≤ 0,7 | ≤ 1,2 | ≤ 2,0 |
| Durabilidad mecánica | UNE-EN ISO 17831-1 | % s.r. | ≥ 97,5 | | ≥ 96,5 |
| Contenido en finos | UNE-EN ISO 18846 | % s.r. | ≤ 1,0 | | |
| Aditivos | -- | % m/m s.r. | ≤ 2; A declarar tipo y cantidad | | |
| Poder calorífico | UNE-EN ISO 18125 | MJ/kg s.r. kWh/kg s.r. | ≥ 16,5 ó ≥ 4,6 | | |
| Densidad aparente | UNE-EN ISO 17828 | kg/m ³ s.r. | ≥ 600 | | |
| Nitrógeno | UNE-EN ISO 16948 | % m/m b.s. | ≤ 0,3 | ≤ 0,5 | ≤ 1,0 |
| Azufre | UNE-EN ISO 16994 | % m/m b.s. | ≤ 0,04 | ≤ 0,05 | |
| Cloro | | % m/m b.s. | ≤ 0,02 | | ≤ 0,03 |
| Arsénico (As) | UNE-EN ISO 16968 | mg/kg b.s. | ≤ 1,0 | | |
| Cadmio (Cd) | | | ≤ 0,5 | | |
| Cromo (Cr) | | | ≤ 10 | | |
| Cobre (Cu) | | | ≤ 10 | | |
| Níquel (Ni) | | | ≤ 10 | | |
| Plomo (Pb) | | | ≤ 10 | | |
| Mercurio (Hg) | | | ≤ 0,1 | | |
| Zinc (Zn) | | | ≤ 100 | | |
| Tª fusión de cenizas | UNE-EN ISO 21404 | °C | A declarar | | |

Fuente: Norma española UNE-EN ISO 17225-2.

Atendiendo a la norma UNE-EN ISO 17225-1 (Parte 1), las materias primas empleadas para producir pelets de madera clasificados como **A1** pueden ser biomásas procedentes de fustes y residuos de madera no tratada químicamente. Para los pelets de madera clasificados como **A2** pueden emplearse las biomásas permitidas para la calidad A1, y también los árboles enteros sin raíces y los restos de corta. Para producir los pelets de madera de calidad **B** se pueden emplear biomásas procedentes de bosque, plantaciones y otra madera virgen, subproductos y residuos de la industria del procesado de la madera y madera usada no tratada químicamente.

Todas las especificaciones están expresadas en unidades del Sistema Internacional, aunque, en el caso del poder calorífico, es posible también expresar su valor en unidades de kWh/kg, habitual en aplicaciones termoquímicas combustibles. El cambio de unidades de MJ/kg a kWh/kg se realiza simplemente dividiendo entre 3,6 y redondeando a una cifra decimal.

En cuanto a sus tamaños, la norma sólo permite la declaración de 2 únicos diámetros o clases de pelets de uso no industrial, para facilitar la manejabilidad del producto a los usuarios finales en su ámbito doméstico y su alimentación en los sistemas de calefacción empleados (estufas o calderas):

- **D06:** Clase 06, pelets de diámetro 6 mm.
- **D08:** Clase 08, pelets de diámetro 8 mm.

Para los pelets de uso no industrial, la norma reduce la adición permitida de aditivos de origen natural hasta un 2 % en masa. Suelen emplearse los mismos aditivos que en los pelets de uso industrial.

Especificaciones de calidad ENplus®.

Inspirado en esta norma, el **esquema de certificación ENplus®** aborda la calidad de los pelets de madera no industriales, aunque con un espíritu más restrictivo que el que presenta la norma. Desde su creación en el año 2011, este esquema de calidad ha ido evolucionando y adaptándose a las necesidades del mercado, modificando en algunos parámetros más críticos (durabilidad mecánica, contenido en finos) los límites de cumplimiento y exigiendo unos requisitos de calidad más exigentes, para asegurar un producto de calidad óptima en el mercado.

Actualmente el esquema ENplus® se articula a través del “Manual ENplus®, Esquema de certificación de calidad para pellets de madera. Parte 3: requisitos de calidad de los pellets”, en su versión vigente “v3.0” publicada en agosto del año 2015. Con fecha de mayo de 2021, el esquema de certificación ENplus® para pelets de madera no industrial establece las siguientes especificaciones de calidad (Tabla 1.3) [35], aunque está prevista una actualización para el año 2022, en la que se introducirán cambios relevantes con objeto de adaptarse a las necesidades del mercado, e incluso se prevé incorporar nuevos parámetros que complementen a los ya existentes y que contribuyan a caracterizar el producto desde un punto de vista más amplio, asegurar su calidad final y mejorar la confianza del usuario.

Dentro del marco normativo de la UNE-EN ISO 17225-2, y de obligada aplicación en el esquema de certificación ENplus®, se contemplan las diferentes normas que regulan los procedimientos analíticos para la determinación de todos los parámetros que caracterizan los pelets de madera.

Tabla 1.3. Especificaciones de calidad ENplus® para pelets de madera para uso doméstico.

| Parámetro | Método / Norma | Unidades | Clasificación | | |
|---------------------------------------|--------------------|--|--|----------------------|---------|
| | | | A1 | A2 | B |
| Diámetro <i>D</i> y longitud <i>L</i> | UNE-EN ISO 17829 | mm | D06, 6±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 ⁴⁾ D08, , 8±1; 3,15 ≤ L ≤ 40 ⁴⁾ | | |
| Humedad total | UNE-EN ISO 18134-1 | % m/m s.r. ²⁾ | ≤ 10 | | |
| Cenizas | UNE-EN ISO 18122 | % m/m b.s. ³⁾ | ≤ 0,7 | ≤ 1,2 | ≤ 2,0 |
| Durabilidad mecánica | UNE-EN ISO 17831-1 | % m/m s.r. ²⁾ | ≥ 98,0 ⁵⁾ | ≥ 97,5 ⁵⁾ | |
| Contenido en finos | UNE-EN ISO 18846 | % m/m s.r. ²⁾ | ≤ 1,0 ⁶⁾ (≤ 0,5 ⁷⁾) | | |
| Temperatura de pelets | -- | °C | ≤ 40 ⁸⁾ | | |
| Poder calorífico | UNE-EN ISO 18125 | kWh/kg s.r | ≥ 4,6 ⁹⁾ | | |
| Densidad aparente | UNE-EN ISO 17828 | kg/m ³ s.r. ³⁾²⁾ | ≥ 600 | | |
| Aditivos | -- | % m/m s.r. ²⁾ | ≤ 2 ¹⁰⁾ ; A declarar tipo y cantidad | | |
| Nitrógeno | UNE-EN ISO 16948 | % m/m b.s. ³⁾ | ≤ 0,3 | ≤ 0,5 | ≤ 1,0 |
| Azufre | UNE-EN ISO 16994 | % m/m b.s. ³⁾ | ≤ 0,04 | ≤ 0,05 | |
| Cloro | | % m/m b.s. ³⁾ | ≤ 0,02 | | ≤ 0,03 |
| Arsénico (As) | | mg/kg b.s. ³⁾ | ≤ 1,0 | | |
| Cadmio (cd) | ≤ 0,5 | | | | |
| Cromo (Cr) | ≤ 10 | | | | |
| Cobre (Cu) | ≤ 10 | | | | |
| Plomo (Pb) | ≤ 10 | | | | |
| Mercurio (Hg) | ≤ 0,1 | | | | |
| Níquel (Ni) | ≤ 10 | | | | |
| Zinc (Zn) | ≤ 100 | | | | |
| Tª fusión de cenizas ¹⁾ | UNE-EN ISO 21404 | | °C | ≥ 1.200 | ≥ 1.100 |

- ¹⁾ las cenizas se producen a 815 °C.
- ²⁾ según se recibe.
- ³⁾ base seca.
- ⁴⁾ un máximo del 1% de los pelets puede tener más de 40 mm de longitud; no se admiten pelets de más de 45 mm de largo.
- ⁵⁾ en el punto de carga de la unidad de transporte (camión, barco) en el centro de producción.
- ⁶⁾ en la puerta de la fábrica o cuando se carga el camión para entregas a usuarios finales.
- ⁷⁾ en la puerta de la fábrica, cuando se llenan bolsas de pelets o bolsas grandes selladas.
- ⁸⁾ en el último punto de carga para entregas en camión a usuarios finales (Entrega de carga parcial y Entrega de carga completa).
- ⁹⁾ equivale a $\geq 16,5$ MJ/kg según se recibe.
- ¹⁰⁾ la cantidad de aditivos en la producción se limitará al 1,8% en masa, y la cantidad de aditivos de postproducción (p.ej. aceites de recubrimiento) se limitará al 0,2 % en masa de los pelets.

En este trabajo, son de aplicación las siguientes normas:

- *UNE-EN ISO 14780:2018. Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras.*

Esta norma describe y define los procedimientos destinados a la preparación y reducción de muestras de biocombustibles sólidos combinadas (a granel) a muestras de laboratorio, y de éstas a muestras para análisis general.

Se incluyen numerosos métodos, basados en el empleo de diferentes instrumentos orientados a fraccionar la muestra de forma homogénea en submuestras, en función de la granulometría y tamaño de las partículas que forman la muestra. El procedimiento más comúnmente empleado en los procesos de control de calidad de biomásas es la basada en el cono y cuarteo. Según esta técnica puede ser empleada para biomásas en un amplio rango de tamaños de partícula (serrín, hueso, astillas, pelets...) y es adecuado para reducir muestras de hasta 1 kg.

Este procedimiento consiste en la formación de la muestra inicial en un montón plano de espesor y diámetro uniforme. A continuación se cuarteo siguiendo dos diagonales perpendiculares para formar 4 secciones iguales (o submuestras similares). Descartándose dos secciones opuestas y uniendo las otras dos restantes, se reduce la muestra a la mitad. Este proceso se repite tantas veces como sean necesarias para alcanzar la reducción deseada.

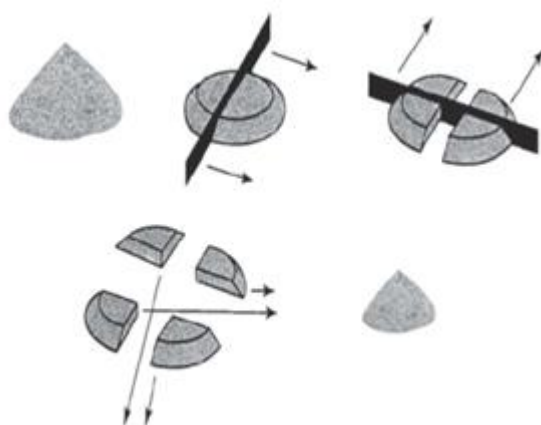


Figura 1.9. Esquema de preparación y reducción de muestra por cono y cuarteo.

Partiendo de un lote determinado de pelets de madera, y aplicando esta técnica, se obtiene una muestra de aproximadamente 6–8kg, cantidad de muestra de laboratorio suficiente como para realizar todos los ensayos incluidos en el esquema de certificación ENplus®. A partir de esta

muestra, es posible aplicar el cono y cuarteo para obtener las muestras de análisis general que requiera cada procedimiento de análisis.

Algunos parámetros que caracterizan al pélet se determinan en el laboratorio según se recibe, como son la humedad total, densidad a granel, finos, durabilidad mecánica y tamaño de pelets. Para el resto de parámetros se necesita reducir la granulometría de la muestra hasta alcanzar un **tamaño nominal superior de 1 mm**, tamaño de apertura del tamiz a través del cual pasa al menos el 95 % de la masa de la muestra [36].

- *UNE-EN ISO 18134-1:2016. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.*

La humedad es una parte inherente a la biomasa, que debido a la naturaleza vegetal, se encuentra en grandes concentraciones durante todo el crecimiento vegetativo de la materia lignocelulósica. Se define como la cantidad de agua presente en la biomasa, expresado como porcentaje en peso, y constituye el factor más crítico, ya que determina la energía que puede obtenerse mediante su combustión. Cuando se quema la biomasa, es necesario evaporar el agua para disponer del calor de combustión, por este motivo, un nivel alto de humedad reduce el rendimiento del proceso y la energía calorífica real extraída (poder calorífico inferior) [37], por lo que debe ser controlado.

La determinación del contenido en humedad total (**HUM**) de una muestra de biomasa se basa en un proceso de secado forzado a una temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ en una atmósfera de aire. Su valor se calcula a partir de la pérdida de masa de agua evaporada, hasta alcanzar un peso constante (cuando se registra un cambio menor de 0,2% absoluto de la masa inicial de la porción de ensayo durante un periodo de calentamiento de 60 minutos), y se registra basándose en la masa total de la muestra de ensayo (base húmeda), en porcentaje en masa y en las condiciones en las que se recibe [38].

El contenido en humedad total de una muestra de ensayo en base húmeda, según se recibe (s.r.), y expresado como porcentaje en masa, se representa como el cociente entre la masa de agua presente en el momento del análisis y la masa total de la muestra, y se calcula mediante la ecuación 1.1, expresada en gramos:

$$HUM = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100, \quad (\text{Eq. 1.1})$$

donde:

- *HUM* es el contenido en humedad total de la muestra de ensayo.
- m_1 es la masa de la bandeja vacía que acogerá la muestra de ensayo.
- m_2 es la masa de la bandeja más la muestra de ensayo antes del secado.
- m_3 es la masa de la bandeja más la muestra de ensayo después del secado.
- m_4 es la masa de una bandeja vacía (de referencia) antes del secado.
- m_5 es la masa de una bandeja de referencia antes del secado.

En el marco de este trabajo, se determina la humedad total directamente sobre los pelets de madera, sin necesidad de tratamiento ni acondicionamiento previo. Siguiendo los requisitos de la norma, se emplea una porción de ensayo con una masa mínima de 300 g en cada réplica, para favorecer la homogeneidad del ensayo y de la repetitividad de los resultados.

Según el procedimiento analítico normalizado, el valor del contenido de humedad total de una muestra de biomasa se debe calcular con dos cifras decimales, y el valor medio de las dos réplicas debe redondearse al 0,1 %. En el marco de aplicación de la tecnología NIRS al control de calidad de los pelets de madera, objeto principal de esta tesis, se conservarán las dos cifras decimales, expresándose en unidades de **g/kg**, como el cociente entre la masa de humedad determinada y la masa total de la muestra.

- *UNE-EN ISO 18134-3:2016. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 3: Humedad de la muestra para análisis general.*

Una muestra para análisis general es aquella porción de muestra resultante de la aplicación de la norma UNE-EN ISO 14780, que se emplea en otros procedimientos analíticos, como es el contenido en cenizas, análisis elemental y poder calorífico, entre otros.

La humedad sobre muestra para análisis general (**HU3**) es el contenido de humedad que tiene la muestra preparada en el momento de su análisis (según se analiza), y se emplea para corregir los valores desde base húmeda hasta base seca para los parámetros cuya determinación se realiza a partir de la muestra para análisis general [39]. En las referencias normativas aplicables para biocombustibles sólidos, esta base de cálculo también se denomina base seca al aire, puesto que, al triturar la muestra, aumenta la superficie específica de la muestra en contacto con la atmósfera de laboratorio, lo que facilita la pérdida de parte de la humedad al ambiente.

En los pelets de madera, la humedad de muestra para análisis general suele constituir un estado intermedio entre las condiciones en las que se recibe la muestra de pelets de madera (HUM) y las condiciones de ausencia de humedad (base seca), y habitualmente no es una base de cálculo empleada en la presentación de resultados analíticos en un Informe de Ensayo.

Mediante cálculo matemático es posible expresar o convertir la mayor parte de los parámetros analíticos de una base de cálculo determinada en otra, aplicando el correspondiente factor de conversión. Para corregir los valores analíticos desde una base de cálculo (dada) en otra (buscada) para los parámetros de cenizas, carbono y nitrógeno, debe multiplicarse por un factor de conversión [40]. Todas las combinaciones de conversión entre las bases de cálculo empleadas se presentan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4: Factores de conversión de resultados analíticos entre bases de cálculo de humedad.

| Factores de conversión entre bases de cálculo | | Base de cálculo buscada | | |
|---|------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | b.s. | HU3 | HUM |
| Base de cálculo dada | b.s. | -- | $\frac{(100 - HU3)}{100}$ | $\frac{(100 - HUM)}{100}$ |
| | HU3 | $\frac{100}{(100 - HU3)}$ | -- | $\frac{(100 - HUM)}{(100 - HU3)}$ |
| | HUM | $\frac{100}{(100 - HUM)}$ | $\frac{(100 - HU3)}{(100 - HUM)}$ | -- |

b.s. Base seca.

Elaboración propia.

Fuente: Norma UNE-EN ISO 16993.

En pelets de madera, HUM es moderadamente baja (menor del 10 %). Para valores entre 8 y 10 %, la preparación según UNE-EN ISO 14780 para reducir su tamaño de partícula a menos de 1 mm suele traducirse en una disminución ligera del valor de humedad con la que se analizará la muestra (HU3), al aumentar la superficie específica. Por el contrario, con valores más bajos de HUM (en torno a un 5%), la preparación de la muestra provoca un ligero incremento de HU3, debido a la higroscopicidad de la biomasa. La humedad estabilizada en la atmósfera del laboratorio suele aproximarse a 6–7%, en unas condiciones ambientales normales de 40–60 % de humedad relativa y 25 °C de temperatura.

Su procedimiento analítico es análogo al anteriormente descrito para humedad total. Se basa en el secado de la muestra a una temperatura de 105 °C en una atmósfera de aire, hasta que la muestra alcanza un peso constante (cuando se registra un cambio menor de 1 mg en masa durante un periodo de calentamiento de 60 minutos [39]). Se registra siempre basándose en la masa total de muestra de ensayo, es decir, en **base húmeda**.

El contenido en humedad de una muestra para análisis general sobre una muestra de ensayo, *según se analiza*, y expresado como porcentaje en masa, se calcula mediante la ecuación 1.2, expresada en gramos:

$$HU3 = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1.2})$$

donde:

- HU3 es la humedad de la muestra de ensayo para análisis general.
- m_1 es la masa de la cápsula vacía más la tapa.
- m_2 es la masa de la cápsula, la tapa y la muestra de ensayo antes del secado.
- m_3 es la masa de la cápsula, la tapa y la muestra de ensayo después del secado.

Siguiendo indicaciones normativas, en el procedimiento de ensayo debe emplearse una porción de ensayo de al menos 1 g de muestra preparada, formando una capa uniforme en el fondo de la cápsula, para favorecer la homogeneidad del proceso de secado y de la repetitividad de los resultados.

Según el procedimiento analítico normalizado, el valor del contenido de humedad HU3 de una muestra de biomasa se debe calcular con dos cifras decimales, y el valor medio de las dos réplicas debe redondearse al 0,1 %.

Las determinaciones de humedad sobre muestra para análisis general sobre todas las muestras de pelets consideradas en este trabajo han sido realizadas para corregir los parámetros analíticos de cenizas, carbono, hidrógeno, nitrógeno y poder calorífico, y para ello se ha empleado la misma estufa de desecación empleada para el contenido en humedad total.

- *UNE-EN ISO 18122:2016. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de ceniza.*

El contenido en cenizas se corresponde con la fracción inerte que está presente en la biomasa y que se obtiene como subproducto del proceso de combustión, y está formado por una mezcla de diferentes compuestos inorgánicos (óxidos metálicos y alcalinos y sílice, entre otros).

Desde un punto de vista de la calidad del biocombustible es un parámetro no deseado, puesto que reduce el contenido energético de la biomasa e incrementa las necesidades de gestión de este subproducto. No obstante, numerosos estudios e investigaciones han validado el uso de ciertos tipos de cenizas como biofertilizantes, debido a sus elevados niveles de potasio y fósforo [41].

El contenido en cenizas de una muestra de biomasa se expresa en ausencia de humedad, es decir, en base seca, para eliminar la influencia de la humedad en la interpretación analítica del valor de cenizas en cualquier aplicación energética o desde un punto de vista comparativo, frente a otras biomásas.

Siguiendo el procedimiento normativo, se emplea una porción de ensayo (mínimo de 1 g, según la norma), tomada a partir de la muestra para análisis general, previamente triturada a 1 mm, para favorecer la homogeneidad del ensayo y de la repetitividad de los resultados.

El contenido de cenizas, en base seca, de una muestra de una biomasa es la fracción de masa de carácter inorgánico que resulta de su ignición bajo unas condiciones establecidas, expresadas como porcentaje en masa respecto de la materia seca presente en la muestra de combustible. La muestra de biomasa es calcinada en cápsulas de porcelana, en presencia de aire atmosférico (atmósfera oxidante) hasta una temperatura de 550 ± 10 °C bajo unas condiciones térmicas controladas y durante un tiempo establecido, conforme rige la norma [42].

El contenido en cenizas se determina mediante la determinación de la cantidad de residuo que queda en la cápsula de porcelana tras el proceso completo de calcinación. El contenido en cenizas de una muestra de ensayo, en base seca y expresado como porcentaje en masa, se calcula mediante la ecuación 1.3, expresada en gramos:

$$CEN = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \cdot \frac{100}{(100 - HU3)}, \quad (Eq. 1.3)$$

donde:

- CEN es el contenido en cenizas de la muestra de ensayo.
- m_1 es la masa de la cápsula vacía que acogerá la porción de ensayo.
- m_2 es la masa de la cápsula más la porción de ensayo antes de la calcinación.
- m_3 es la masa de la cápsula más la ceniza producida tras la calcinación.
- $HU3$ es el contenido en humedad, determinado previamente, y expresado en porcentaje, de la porción de ensayo empleada para la determinación del contenido en cenizas.

Según el procedimiento analítico normalizado, el valor del contenido de cenizas de una muestra de biomasa se debe calcular con dos cifras decimales, y el valor medio de las dos réplicas debe redondearse al 0,1 %. De forma análoga a lo contemplado para la humedad total, el contenido en cenizas se expresará en unidades de **g/kg**.

Las determinaciones de contenido en cenizas sobre todas las muestras de pelets consideradas en este trabajo han sido realizadas en un horno mufla.

- *UNE-EN ISO 16948:2015. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno.*

El principio fundamental de este procedimiento analítico es un método instrumental basado en la combustión de la porción de muestra de ensayo, en atmósfera oxidante, y bajo unas condiciones de temperatura (950 °C) que aseguren su oxidación completa y la formación de los correspondientes gases de combustión (CO₂, H₂O vapor, N₂ y NO_x principalmente) y cenizas [43].

Los gases de combustión son tratados (oxidados y depurados) para asegurar que todo el hidrógeno de la muestra sea liberado en forma de H₂O. Los óxidos de nitrógeno formados son reducidos a nitrógeno elemental (N₂), y el resto de gases de combustión que pueden interferir en la medición son eliminados.

Las fracciones másicas de los gases de CO₂ y H₂O vapor (excepto el asociado con oxiácidos de azufre y halógenos volátiles) son cuantificadas empleando celdas IR (infrarrojo) como sistemas de detección, permitiendo determinar la cantidad másica de carbono total (incluyendo los carbonatos) e hidrógeno total (incluyendo el presente en la humedad de la muestra), respectivamente. De forma simultánea, el nitrógeno de la corriente de gases es cuantificado mediante una celda TC de termoconductividad, permitiendo determinar y el nitrógeno total.

Los sistemas de detección empleados proporcionan respuestas directamente correlacionadas con las concentraciones de los gases de combustión, en todo el rango de trabajo aplicable y de forma lineal. Según esto, es posible expresar los contenidos totales de carbono, hidrógeno y nitrógeno como porcentaje en masa (% m/m) en base seca, a partir del contenido en humedad (previamente determinado), mediante las ecuaciones 1.4 a 1.6:

$$C_{bs} = C_{HU3} \cdot \frac{100}{(100-HU3)} \quad (Eq. 1.4)$$

$$H_{bs} = \left(H_{HU3} - \frac{HU3}{8,937} \right) \cdot \frac{100}{(100-HU3)} \quad (Eq.1.5)$$

$$N_{bs} = N_{HU3} \cdot \frac{100}{(100-HU3)}, \quad (Eq.1.6)$$

donde:

- C_{bs} es el contenido total de carbono de la porción de ensayo, en base seca.
- C_{HU3} es el contenido total de carbono de la porción de ensayo, en base húmeda.
- H_{bs} es el contenido total de hidrógeno de la porción de ensayo, en base seca.
- H_{HU3} es el contenido total de hidrógeno de la porción de ensayo, en base húmeda.
- N_{bs} es el contenido total de nitrógeno de la porción de ensayo, en base seca.
- N_{HU3} es el contenido total de nitrógeno de la porción de ensayo, en base húmeda.
- $HU3$ es el contenido en humedad de la porción de ensayo determinado previamente, y expresado en porcentaje, empleada para la corrección de los elementos en base seca.

El contenido total en hidrógeno determinado sobre la porción de ensayo y expresado en la base húmeda HU3 (H_{HU3}), incluye tanto el contenido en hidrógeno procedente del biocombustible sólido como el presente en la propia humedad de la muestra. Debido a esto, ambos contenidos en hidrógeno (seco y húmedo) no están correlacionados directamente por el factor de conversión correspondiente, sino que debe corregirse el hidrógeno ligado a la humedad HU3 mediante la ecuación 1.5.

Para tener en cuenta el hidrógeno que procede de la humedad de la muestra se emplea el factor constante 8,937, obtenido a partir de los pesos atómicos de los elementos (hidrógeno, 1,008; oxígeno, 15,9994) que forman la fórmula molecular del agua.

Se emplea una porción de ensayo adecuado a las características y rangos de trabajo del equipo instrumental empleado, y teniendo en cuenta las concentraciones esperadas de los elementos contenidos en la muestra (aproximadamente 0,2 g, según procedimiento acreditado), tomada a partir de la muestra de laboratorio, previamente triturada a 1 mm, para favorecer la homogeneidad del ensayo y de la repetitividad de los resultados.

Desde un punto de vista biológico, la biomasa constituye un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, formadas por largas cadenas de compuestos hidrocarbonosos, como la celulosa, hemicelulosa y lignina, entre otros, cuyos elementos principales son el carbono, hidrógeno y oxígeno [44], y cuya oxidación durante el proceso de combustión de la biomasa contribuyen de forma fundamental en el contenido energético de la muestra: **poder calorífico**. Ambos parámetros favorecen el proceso de combustión y aumentan el rendimiento energético de la biomasa, por lo que ninguno de ellos está restringido en ninguno de los sistemas de calidad.

Según el procedimiento analítico normalizado, los contenidos totales de carbono e hidrógeno de una muestra de biomasa se expresan en porcentaje, como el valor promedio de dos réplicas consecutivas, con una cifra decimal.

El contenido total de nitrógeno de una muestra de biomasa se expresa como el valor promedio de dos réplicas consecutivas, con dos cifras decimales, con objeto de mejorar la resolución, dado el bajo valor que suele tomar este parámetro en los biocombustibles sólidos. Este parámetro está relacionado con la formación de óxidos de nitrógeno, potencialmente contaminantes, durante la combustión de la biomasa, por lo que su presencia está limitada y regulada en todos los sistemas de calidad de biomasa.

En el marco de este trabajo, el contenido total de carbono se expresa en unidades de porcentaje en masa en base seca (% m/m b.s.) y los contenidos en hidrógeno y nitrógeno se expresan en unidades de **g/kg** (en base seca).

- *UNE-EN ISO 18125:2018. Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.*

El poder calorífico constituye el parámetro más importante para determinar la calidad en una biomasa como combustible, puesto que refleja su contenido energético que determina sus posibilidades de aprovechamiento mediante procesos termoquímicos como la combustión.

El poder calorífico aprovechable en una biomasa depende estrechamente del contenido de humedad de la muestra de análisis (HU3). Para determinar el poder calorífico en una biomasa se emplea una bomba calorimétrica sumergida en un baño termostatzado a 25 °C. El resultado obtenido del ensayo, tras la aplicación de algunas correcciones debidas a la formación de condensados, es el **poder calorífico bruto o superior a volumen constante** (PCS_v) en base húmeda (HU3). El ensayo termostatzado facilita la condensación de los productos de combustión en forma de disolución que contiene el agua total (procedente de la humedad presente en la muestra de ensayo y el formado durante la combustión por oxidación del hidrógeno) y diferentes aniones disueltos.

En un proceso de combustión real, la cantidad de calor útil de la biomasa está fuertemente ligada a su contenido en humedad total (HUM), por lo que el control de este parámetro es clave en el proceso de producción de los biocombustibles sólidos. En ese proceso real, la biomasa se combustiona a presión constante (atmosférica), por lo que es necesario aplicar ciertas correcciones matemáticas sobre el primer resultado obtenido para transformarlo en un valor útil capaz de representar el potencial calorífico de la biomasa empleada en unas condiciones de uso real, representado por el **poder calorífico neto o inferior a presión constante** (PCI_p).

Según lo anterior, la diferencia conceptual entre los resultados de PCS y PCI de una muestra de ensayo estriba en la recuperación del **calor latente de condensación del agua** formado en la combustión. Las calderas de combustión convencionales emiten los gases de combustión a temperaturas elevadas (donde se desprende el agua en forma de vapor), por encima del límite de condensación, por lo que el rendimiento energético del proceso de combustión dependerá del PCI.

Por otro lado, en las denominadas calderas de condensación, los humos producidos son enfriados por debajo de este límite de condensación, recuperando el calor latente de condensación del agua, aumentando significativamente el rendimiento energético, al considerar mayor cantidad de energía aprovechable (PCS). En función de la calidad del combustible empleado, este proceso de condensación puede aumentar el riesgo de corrosión de la caldera, puesto que facilita la formación de condensados ácidos a partir de la oxidación de elementos no deseables en una biomasa como el nitrógeno, y especialmente del azufre y del cloro.

El procedimiento analítico de calorimetría consiste en la combustión de una sustancia de referencia para el calibrado (ácido benzoico certificado) y posterior obtención de la capacidad calorífica efectiva del calorímetro ε (J/K), dado por la energía calorífica necesaria para aumentar en 1 K la temperatura del baño que refrigera la bomba calorimétrica. A partir de las condiciones de calibración dadas por ε , es posible determinar, en las mismas condiciones de operación, el poder calorífico de una muestra de ensayo real [45].

Durante el ensayo, la masa conocida de la muestra de ensayo real, previamente prensada (para facilitar la combustión completa de la porción de ensayo) que se quema en una atmósfera con exceso de oxígeno en una bomba calorimétrica en condiciones normalizadas, libera la energía que provoca el incremento de temperatura del agua de refrigeración en el que está sumergida la bomba calorimétrica. Este incremento de temperatura, junto con la capacidad calorífica efectiva del calorímetro, determina el PCS_v . El carácter de volumen constante está dado por el conocimiento del volumen exacto de la bomba en cuyo interior se produce la combustión.

Este procedimiento analítico requiere de la aplicación de unas correcciones debidas a distintas aportaciones energéticas externas a la combustión de la muestra que deben ser sustraídas directamente del valor calorífico total (expresado en unidades de J) que el equipo calorimétrico es capaz de recuperar:

- Corrección por hilo de ignición (Q_{ign}). Se emplea habitualmente una porción de hilo de algodón a modo de mecha, como precursor de la ignición de la muestra de ensayo. Su combustión suele aportar un calor de 50 J.

- Corrección por calor de *formación de ácido nítrico* (Q_N), expresado en unidades de J. Durante la combustión, se produce ácido nítrico a partir del agua líquida, nitrógeno gaseoso y oxígeno, cuya reacción es exotérmica. Este calor puede calcularse a partir de la concentración de iones nitrato (NO_3), determinada mediante cromatografía iónica, expresada en mg/L, sobre la disolución formada tras el ensayo:

$$Q_N = 0,97 \cdot w(NO_3) \quad (Eq. 1.7)$$

- Corrección por tomar el *azufre de ácido sulfúrico acuoso a sulfúrico*, expresado en unidades de J. Este calor (Q_S) se calcula a partir de la concentración en iones sulfato, determinada por cromatografía iónica, presente en la disolución final, según la expresión:

$$Q_S = 3,14 \cdot w(SO_4) \quad (Eq. 1.8)$$

A partir de estas correcciones sobre el valor dado por el equipo, se puede determinar el valor de PCS_V en base húmeda según se analiza.

$$PCS_{V,HU3} = \frac{(\varepsilon_{(n)} \cdot \theta) - Q_{ign} - Q_N}{m} - \frac{Q_S}{m} \quad (Eq. 1.9)$$

donde:

- $\varepsilon_{(n)}$ es el valor de la capacidad calorífica efectiva del equipo calorimétrico, determinado en el proceso de calibración, en unidades de J/K.
- θ es el aumento de temperatura, expresado en K, producido por la combustión de la muestra en el baño refrigerador.
- m es la masa de la porción de muestra de ensayo, en unidades de g.

A partir del valor corregido de PCS_V en base húmeda sobre la muestra de ensayo para análisis general (HU3) es posible alcanzar a calcular el PCI_p en base húmeda según se recibe (HUM), en **tres pasos** u operaciones matemáticas secuenciales, una vez determinados los contenidos de humedad **HU3**, **HUM** y los contenidos elementales de hidrógeno (**H**), nitrógeno (**N**) y oxígeno (**O**).

Paso 1.

- Partiendo del $PCS_{V,HU3}$, se calcula el $PCS_{V,bs}$ (en base seca) empleando HU3, a partir de la siguiente expresión:

$$PCS_{V,bs} = PCS_{V,HU3} \cdot \frac{100}{(100 - HU3)} \quad (Eq. 1.10)$$

Paso 2.

- Partiendo del $PCS_{V,bs}$, se calcula el $PCI_{p,bs}$ (en base seca) empleando los contenidos en H, N y O a partir de la siguiente expresión:

$$PCI_{p,bs} = PCS_{V,bs} - 212,2 \cdot w(H)_{bs} - 0,8 \cdot [w(O)_{bs} + w(N)_{bs}] \quad (Eq. 1.11)$$

Siguiendo recomendaciones normativas (ISO 16993) [40], el contenido elemental en O sobre una muestra de biocombustible sólido puede ser calculado como diferencia a 100, en base

seca, a partir del análisis elemental completo, dado por la suma de contenidos en carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S), cloro (Cl) y cenizas (CEN), según la expresión:

$$O_{bs} = 100 - C_{bs} - H_{bs} - N_{bs} - S_{bs} - Cl_{bs} - CEN_{bs} \quad (Eq. 1.12)$$

En el marco de este trabajo, se determinan los contenidos elementales de CHN sobre las muestras recopiladas, despreciándose el azufre y cloro, debido a las muy bajas concentraciones que presentan las muestras de pelets de madera en estos elementos.

Paso 3.

- Partiendo del $PCI_{P,bs}$, es posible transformarlo en el valor correspondiente en base húmeda según se recibe $PCI_{P,HUM}$, según la expresión siguiente:

$$PCI_{P,HUM} = PCI_{P,bs} \cdot (1 - 0,01 \cdot HUM) - 24,43 \cdot HUM \quad (Eq. 1.13)$$

La Figura 1.10 muestra un esquema gráfico de los cálculos oportunos para transformar el $PCS_{V,HU3}$ en $PCI_{P,HUM}$.

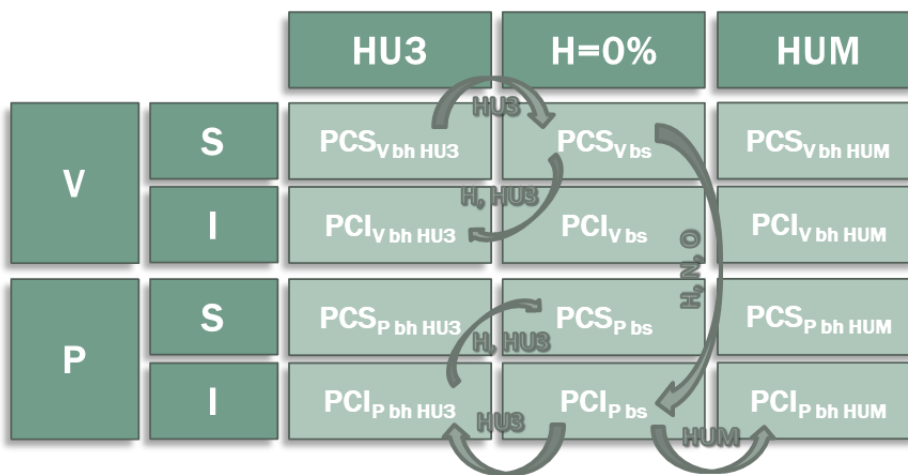


Figura 1.10. Esquema de cálculo de todos los poderes caloríficos.

Notación:

- *V*: volumen constante
- *P*: presión constante
- *S*: poder calorífico superior
- *I*: poder calorífico inferior
- *bh*: base húmeda
- *bs*: base seca

El resto de valores de poderes caloríficos que completan el esquema de la Figura 10, y que no son objeto directo de este trabajo pueden ser calculados mediante otras expresiones matemáticas, según ISO 18125.

El poder calorífico se expresa habitualmente en unidades del SI como *MJ/kg* ó *kWh/kg*, aunque en ocasiones también aparece en unidades de *kcal/kg*. En el marco de este trabajo, los poderes caloríficos se expresarán en unidades de ***MJ/kg***.

Validación de métodos analíticos. Laboratorios acreditados.

Según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2017, la validación de un método analítico se define como la confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto [48].

Validar un método constituye básicamente el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. La validación de un método analítico constituye la evidencia documental de que el empleo de un procedimiento analítico para determinar una magnitud conducirá, con un alto nivel de seguridad y confianza, a la obtención de resultados precisos (repetitivos) y exactos (reproducibles), conforme a las especificaciones y requisitos de calidad y normativos establecidos [49]. El desempeño de un método se valida a partir del cálculo de la incertidumbre del resultado, para un determinado nivel de confianza.

El concepto de **precisión** de un método analítico se asocia a la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión, mayor la precisión alcanzada [50]. Desde el punto de vista estadístico, esta variabilidad se representa como función de la desviación estándar de las mediciones.

Por otro lado, la **exactitud** de un método analítico se asocia a la diferencia entre el valor real de la magnitud analizada frente al valor medido (promedio). En términos estadísticos, la exactitud está relacionada con el sesgo de una estimación y se expresa mediante el error absoluto (diferencia entre el valor experimental y el valor verdadero). Cuanto menor es el sesgo, más exacta es una estimación.

En el ámbito de los biocombustibles sólidos, para asegurar la fiabilidad y veracidad de las mediciones realizadas sobre los parámetros que caracterizan a una biomasa, es necesario validar los métodos analíticos empleados, definiendo procedimientos internos normalizados de trabajo, rangos de trabajo, y calculando las incertidumbres de medida.

El principal reto que se aborda en el desarrollo de esta tesis doctoral estriba en validar un método analítico no normalizado, mediante tecnología NIRS, asegurando una precisión y exactitud asimilables a las que proporcionaría el método analítico normalizado.

Todo el trabajo experimental analítico realizado en el marco de este trabajo de tesis ha sido desarrollado en el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF, acreditado desde el año 2015 en todos los ensayos del esquema ENplus® para pelets de madera contemplados en este trabajo (exp.nº 335/LE1276), siendo el primer laboratorio español de biocombustibles sólidos en conseguir esta distinción, y actualmente (hasta la elaboración de este trabajo) siendo el único de ellos con el alcance completo del sistema ENplus® acreditado.

Todos los métodos analíticos empleados en todo el desarrollo experimental han sido previamente validados en este laboratorio, dando como resultado los procedimientos normalizados de trabajo (PNT), que constituyen documentos de uso interno del laboratorio que fijan todos los requisitos a tener en cuenta para asegurar la reproducibilidad de todos los ensayos realizados.

1.1.3. Tecnología de Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIRS)

Fundamentos de la espectroscopía NIR como tecnología analítica.

La Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIRS), tal y como se concibe actualmente, es una técnica analítica que integra la espectroscopía, la matemática estadística y la instrumentación, cuyo desarrollo está directamente relacionado con la quimiometría, que representa la disciplina de la química analítica que emplea métodos matemáticos y estadísticos para diseñar procedimientos de medida y experimentos que proporcionen información mediante el tratamiento de análisis de datos y métodos de calibración multivariantes [51], [52], [53].

La tecnología NIRS constituye uno de los principales avances en industrias tan potentes como la petroquímica, farmacéutica y agroalimentaria. Pese a que aún no está reconocido de forma oficial como método analítico, se presenta hoy como una herramienta tecnológica de gran proyección en el análisis de la calidad de una gran diversidad de productos, por ser una técnica analítica no destructiva que proporciona una gran fiabilidad, precisión y rapidez. Esto provoca que muchas industrias la adopten como técnica analítica para el control de calidad de sus materias primas y productos en tiempo real, frente a las tradicionales, basadas en las normativas ISO actuales.

La espectroscopía NIRS constituye una técnica analítica secundaria (arrastra el error cometido por la técnica analítica primaria), por lo que su empleo requiere una calibración previa del parámetro de medida y por tanto, necesita de un tratamiento quimiométrico empleando métodos multivariantes a partir de todos los resultados, tanto los procedentes de los datos espectroscópicos como los obtenidos de los métodos de referencia.

Esta técnica está basada en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, en forma de vibraciones espectrales (absorción de energía o absorbancia) producidas en los enlaces de las especies moleculares que se analizan [54] y que, tratadas adecuadamente, permiten conocer las propiedades físico-químicas más importantes en el material de una forma rápida, sencilla y no destructiva. Estas vibraciones espectrales o transiciones de niveles de energía en las frecuencias espectrales de los enlaces moleculares o grupos funcionales de la materia son explicadas mediante la teoría de la mecánica cuántica, en los que el número cuántico vibracional cambia en una unidad, denominada banda fundamental (donde se producen mayores vibraciones o absorciones) o en más de una unidad, denominados sobretonos (de menor intensidad)[55].

Por definición, la absorbancia **A** es un parámetro adimensional que representa la atenuación producida en la intensidad de luz cuando esta atraviesa una muestra o solución. Matemáticamente se calcula como el logaritmo negativo del valor de transmitancia **T**, siendo esta la relación, expresada en porcentaje, entre la intensidad transmitida a través de la muestra y la intensidad original de la fuente de luz, según la ecuación 1.14.

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (\text{Eq. 1.14})$$

donde:

- I_t es la intensidad de luz transmitida a través de la muestra.
- I_0 es la intensidad original de la fuente de luz del espectrofotómetro.

El resultado de las absorciones en el rango de longitudes de onda del infrarrojo es un espectro que debe ser interpretado, tratado y transformado adecuadamente en datos cuantitativos mediante análisis quimiométrico y análisis de regresión, que da lugar a la calibración sobre la que estará basado el modelo de predicción. Una vez realizada la calibración, esta debe ser validada para ser empleada en rutina como modelo analítico.

La región de infrarrojo comprende el intervalo espectral entre 750 y 106 nm ($10\text{--}14.300\text{ cm}^{-1}$) (Tabla 1.5). Desde un punto de vista instrumental y conforme al fenómeno espectroscópico por el que materia absorbe la energía, la región de infrarrojo se divide en tres zonas diferenciadas: **Infrarrojo Lejano** (FIR), entre 4·10⁴ y 106 nm ($10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$); **Infrarrojo Medio** (MIR), entre 2.500 y 4·10⁴ nm ($200\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$) e **Infrarrojo Cercano** (NIR), entre 750 y 2.500 nm ($4.000\text{--}13.400\text{ cm}^{-1}$). En esta última franja se producen las absorciones debidas a sobretonos y a combinaciones de las bandas originadas por las vibraciones fundamentales en la región del Infrarrojo Medio.

Tabla 1.5: División del espectro IR y absorciones características en cada franja.

| Región | Transición característica | Longitud de onda (nm) | Frecuencia (cm^{-1}) |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Infrarrojo cercano (NIR) | Sobretonos y combinaciones | 750–2.500 | 14.300–4.000 |
| Infrarrojo Medio (IR) | Vibraciones fundamentales | 2.500–5·10 ⁴ | 4.000–200 |
| Infrarrojo Lejano (FIR) | Rotaciones | 5·10 ⁴ –10 ⁶ | 200–10 |

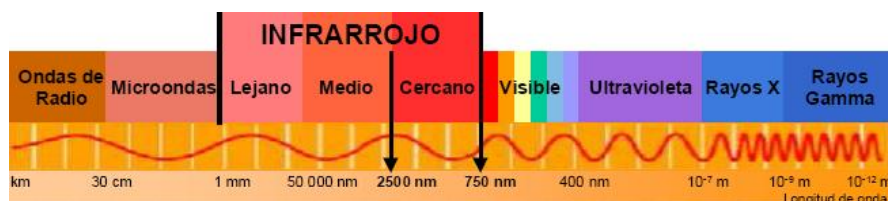


Figura 1.11. Esquema de todas las regiones espectrales de la luz.

En esta región NIR, la radiación incidente sobre la materia de la muestra provoca fuertes vibraciones de los enlaces covalentes de átomos ligeros de los grupos funcionales C–H, C–O, O–H y N–H en las bandas de absorción espectral de IR. Esto provoca la aparición de una banda en el espectro NIR, de forma que no solo se detectan las uniones, sino también las interacciones moleculares entre diferentes sustancias [56] [57] [58].

En la región del infrarrojo cercano las bandas de absorción no aparecen tan definidas como en el MIR, sino en forma de bandas anchas solapadas entre sí, siendo más difícil identificar los grupos funcionales concretos presentes en la muestra a analizar. Además, las bandas de absorción son de menor intensidad. Sin embargo, esta baja absorción permite que la radiación infrarroja penetre en muestras sin preparación, modificación o dilución previa, lo que habilita a la espectroscopia NIR como técnica analítica de compuestos en muestras sin tener que efectuar pretratamientos previos [58] [59]. Esta propiedad, unida a la rapidez con la que se realiza la medida del espectro, hace de la espectroscopía NIR una técnica analítica rápida, no destructiva ni invasiva, que se adapta perfectamente a multitud de aplicaciones analíticas, como la mostrada en el marco de este trabajo.

La interpretación de un espectro NIR puede resultar compleja, aunque es posible extraer algunas observaciones generales. Por ejemplo, es posible diferenciar las absorciones fundamentales de los enlaces O–H y C–H, así como las series de sobretonos generados [60] (ver Figuras 1.12).

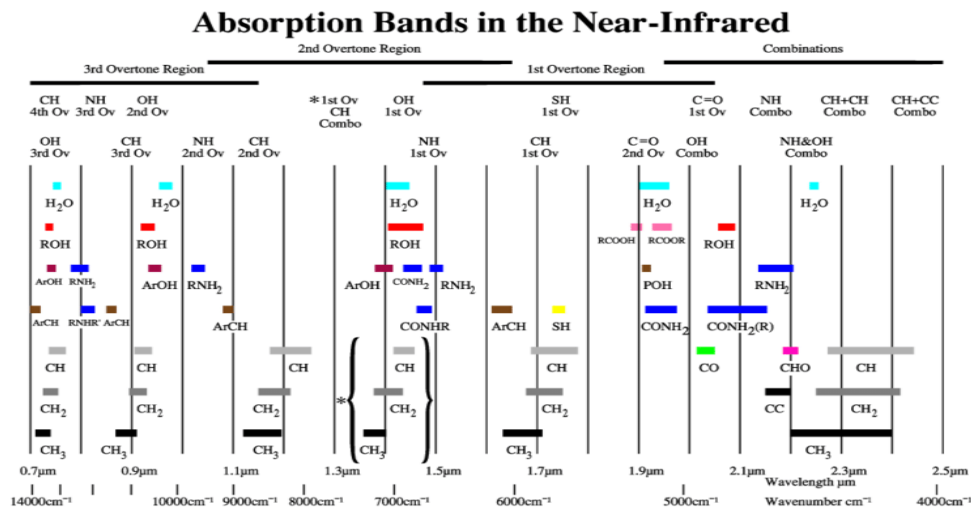


Figura 1.12. Bandas de absorción de diferentes grupos funcionales en la región NIR. Fuente: <https://www.researchgate.net> (Workshop on commercial application of IR spectroscopies to solid wood). En el caso de los biocombustibles sólidos, debido a su complejidad desde un punto de vista molecular, un espectro NIR puede contener un elevado número de absorciones diferentes, pero se percibe la integración de todas ellas, resultando una curva en la que se identifican varias absorciones amplias.

La Figura 1.13 muestra los espectros de una misma muestra de pelets de madera a diferentes humedades, en la que se puede identificar claramente un fuerte pico de absorción correspondiente al primer sobretono del agua (grupo funcional O-H), representado por el contenido en humedad de la muestra, en el rango espectral entorno a unos 2.000 nm (5.000 cm^{-1}) [61].

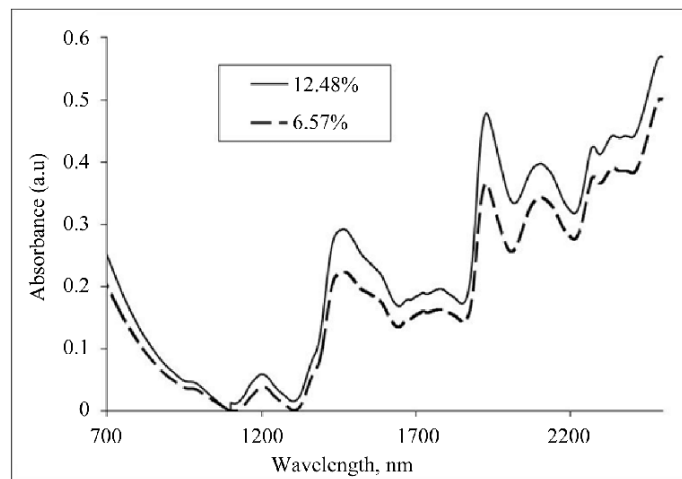


Figura 1.13. Espectro de absorción NIR de una muestra de pelets de madera a diferentes humedades.

Ventajas y desventajas de la espectroscopía NIR.

La espectroscopía NIR constituye una herramienta con un gran potencial de aplicaciones en el control de calidad de productos que consumimos diariamente, cuyos controles se realizan mediante métodos de referencia o normalizados. El uso de estos métodos de referencia suele estar asociado a ciertas desventajas, como son la falta de representatividad del muestreo (por razones económicas, suele limitarse a una pequeña fracción del conjunto total de muestras), el mayor gasto económico que supone, al destruirse las muestras analizadas, y el elevado tiempo de respuesta, que dificulta la toma de decisiones de forma inmediata.

Frente a estas desventajas, la tecnología NIRS, por sí sola o en combinación con otros métodos analíticos basados en imágenes hiperespectrales (empleando en ambos casos herramientas quimiométricas), emerge como solución a muchas de ellas, ofreciendo una serie de ventajas muy significativas frente al uso de los métodos analíticos normalizados, mejorando en gran medida los **controles de calidad y seguridad de productos**, en lo que se refiere tanto a producto final como en las diferentes etapas de su cadena de producción. Estas ventajas se listan a continuación:

- Es una técnica analítica no destructiva ni invasiva, permitiendo el empleo de la muestra analizada para otras necesidades.
- Una vez calibrado y validado el modelo analítico, la determinación cuantitativa en rutina de un parámetro sobre una muestra desconocida es rápida y sencilla.
- Proporciona resultados cuantitativos muy precisos, en algunas aplicaciones comparables a los obtenidos con los métodos de referencia normalizados, lo que permite controlar de forma precisa la calidad del producto en un proceso productivo.
- Permite la determinación simultánea de varios parámetros que caracterizan la muestra analizada.
- Una vez calibrado el modelo, el uso del equipo espectroscópico es sencillo.
- El coste analítico que representa por muestra es sensiblemente bajo, debido tanto a la preparación de la muestra como al reducido tiempo de análisis espectroscópico.

Por el contrario, esta tecnología también presenta algunas desventajas frente a los métodos de referencia normalizados, que se deben evaluar con detalle en cualquier diseño de control de calidad de producto o proceso:

- Un equipo espectroscópico NIR comercial tiene un coste elevado, y su puesta a punto (calibración del método) para la cuantificación de un parámetro puede ser laboriosa y costosa.
- Representa una técnica analítica secundaria, por lo que requiere una analítica de laboratorio muy precisa para asegurar que el modelo proporcione buenos resultados. No obstante, en algunas aplicaciones industriales no es posible alcanzar precisiones de resultados propias de métodos analíticos primarios.
- La señal espectroscópica resultante es de compleja interpretación, lo que exige un conocimiento profundo tanto del equipo empleado como de las técnicas quimiométricas, para asegurar un resultado fiable.

Tipos de medida de infrarrojo e instrumentación

La espectroscopía NIR presenta diferentes formas de analizar la muestra, en función de la configuración del equipo espectrofotómetro (detector de absorbancia) y presentación y naturaleza de la muestra. Esta versatilidad y adaptabilidad frente a la tipología de la muestra constituye la mayor de sus ventajas como técnica de medida.

La diferente intensidad de radiación electromagnética absorbida por la muestra a lo largo de la región espectral de trabajo puede registrarse y medirse mediante diferentes modos o configuraciones [62] [63], cada una de ellas se rigen por leyes físicas y fundamentos diferentes:

- **Transmisión** o espectroscopía de transmitancia.

Esta modalidad de espectroscopía estudia la radiación que atraviesa completamente la muestra. La señal de transmisión que llega al detector es la parte del total de haz de luz que no es absorbida por la muestra y que atraviesa la materia que la forma. Por la ley física que sigue, esta configuración suele estar indicada para aquellas muestras líquidas que permiten el paso de parte del haz de luz incidente para que la señal a la salida sea detectada.

La Figura 1.14 muestra un esquema de la configuración de medida por transmisión.

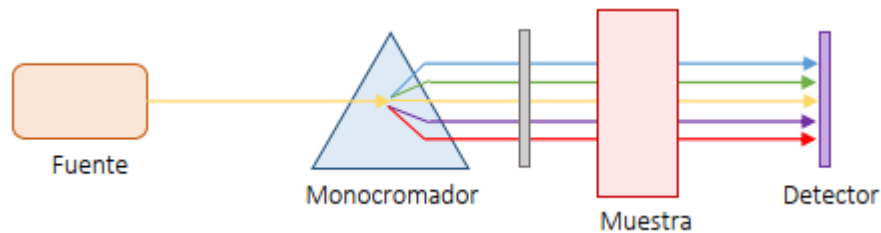


Figura 1.14. Componentes básicos de la espectroscopía de transmitancia.

- **Reflexión** o Espectroscopía de reflectancia.

El principio de esta medida se basa en la radiación reflejada cuando un haz de luz incide sobre una muestra sólida u opaca de al menos 1 centímetro (en forma pulverizada o maciza), y esta lo devuelve en función del tipo y naturaleza del material del que está formada la muestra.

La luz penetra sobre la muestra de forma perpendicular (sólo unos pocos mm o μm , dependiendo del material), para posteriormente ser reflejado y recogido por un detector colocado a 45° del haz de luz incidente, y en el mismo lado que el emisor.

La Figura 1.15 muestra un esquema de la configuración de medida por reflexión.

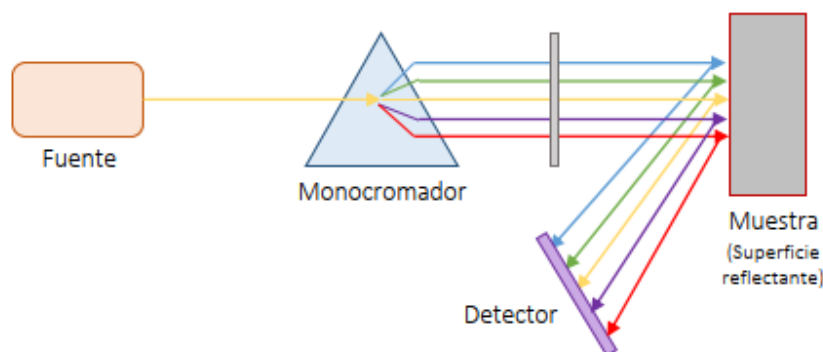


Figura 1.15. Componentes básicos de la espectroscopía de reflectancia.

La radiación reflejada puede ser especular, irregular o difusa (ver Figura 1.16). Aunque en condiciones normales la señal medida contiene las dos componentes de la reflexión, la componente difusa es la que mayor significancia aporta sobre la muestra, por lo que es la base de la medida en la región NIR.

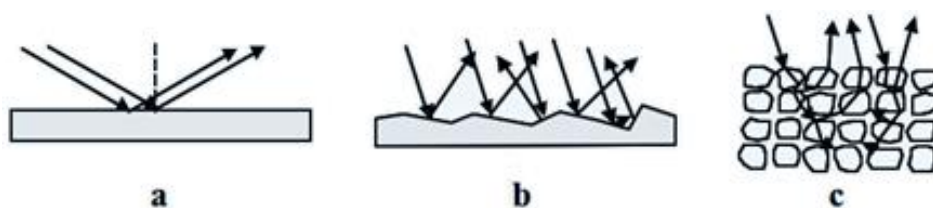


Figura 1.16. Procesos de reflexión en un material especular (a), irregular (b) y difusa (c).

- Espectroscopía de **transflectancia**.

En este modo de medida, parte del haz de luz incidente es reflejada por la muestra y otra parte la atraviesa hasta alcanzar un reflector colocado en la cara opuesta de la muestra, que reflejará la luz, y que volverá a atravesar la muestra antes de ser recibida por el detector. Esta modalidad de espectroscopía combina los dos modos anteriores de transmisión y reflexión, adaptándose mejor a muestras líquidas semitransparentes o semisólidas.

La Figura 1.17 muestra un esquema de la configuración de medida por transflectancia.

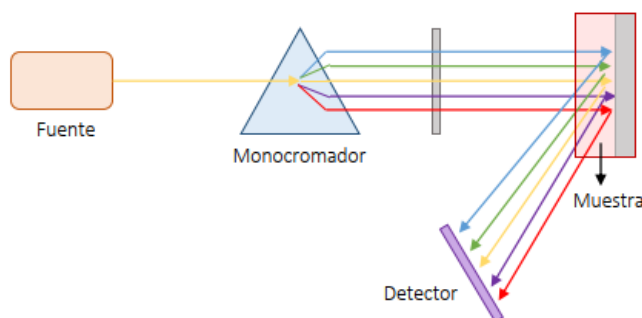


Figura 1.17. Componentes básicos de la espectroscopía de transflectancia.

- Espectroscopía por **interactancia-reflectancia**.

El modo de interactancia-reflectancia utiliza la fibra óptica para transmitir la señal espectroscópica. La luz incidente se proyecta a la muestra a través de una sonda de fibra óptica en forma de anillos concéntricos, por la parte exterior, y es reflejada al detector a través del espacio interior de la misma.

Con este tipo de análisis, se elimina el proceso de llenado de cápsulas o cubetas de medición, recogiendo el espectro directamente sobre la muestra y transmitiéndolo al instrumento mediante las fibras ópticas [63]. La Figura 1.18 muestra un esquema básico de la configuración de medida por interactancia-reflectancia.

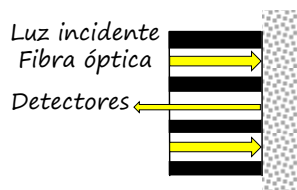


Figura 1.18. Esquema básico de la espectroscopía por interactancia-reflectancia.

En este trabajo de investigación se empleará la espectroscopía de **reflectancia**, al adaptarse mejor a la tipología y naturaleza de muestra que representan los pelets de madera.

El **esquema básico de un instrumento NIRS** es similar a cualquier otro espectrofotómetro. Sin embargo, dada la baja intensidad de la señal que es detectada en la banda NIR, es necesario un nivel de exigencia mayor en términos de ruido espectral y estabilidad instrumental que en otros equipos.

Un espectrofotómetro NIR se compone de diferentes partes y componentes básicos:

- Fuente de energía radiante.
- Monocromador para discriminar longitudes de onda.
- Selector de longitudes de onda.
- Celda o soporte para depositar la muestra.
- Detector que convierte la energía de radiación en señal eléctrica.

Las fuentes de radiación más comunes en espectroscopía NIR suelen ser un láser He-Ne o una lámpara halógena de tungsteno. Los detectores empleados en la espectroscopía NIR se construyen con materiales semiconductores, como InGaAs, InAs, InSb, PbS o Si. El más utilizado, debido a que cubre mayor rango en el espacio infrarrojo (1.100–2.500 nm) es el PbS.

La intensidad de la señal detectada es baja, por lo que es necesario amplificarla mediante un amplificador de alta tensión y bajo ruido. Por último, la señal eléctrica es convertida en una señal digital mediante un convertidor analógico-digital, y posteriormente transmitida a un ordenador para su tratamiento y procesado [64] [65].

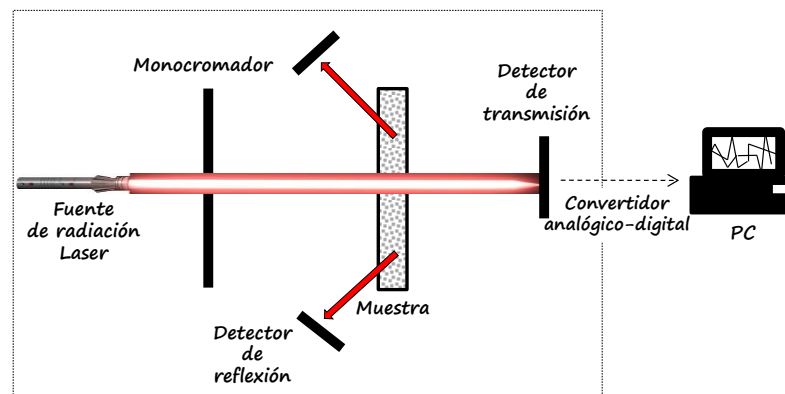


Figura 1.19. Componentes básicos de un instrumento NIRS.

En el marco de esta tesis doctoral, el trabajo analítico de espectroscopía NIR ha sido desarrollado empleando el espectrómetro NIR con transformada de Fourier FT-NIR marca Bruker Optics modelo MPA (Multi Purpose Analyzer) multisonda.



Figura 1.20. Equipo FT- NIR modelo MPA

La tecnología NIRS aplicada al control de calidad de biocombustibles sólidos.

La tecnología NIRS se ha convertido en los últimos años en una alternativa analítica y económicamente muy interesante para el control de calidad de productos en el sector agroalimentario, y cuya utilidad y ventajas se han ido aplicando paulatinamente en otros sectores tan diversos, como son el farmacéutico y energético.

Con carácter general, la tecnología NIRS aplicada al control de calidad de procesos productivos proporciona 4 grandes ventajas: alta **velocidad de respuesta** (una vez construido el modelo), **bajo coste** por muestra (ensayo no destructivo y sin necesidad de preparación de muestra), **versatilidad** para analizar muchos parámetros de forma simultánea y posibilidad de **control de calidad on-line**.

Desde un punto de vista industrial, la espectroscopía NIR permite desarrollar métodos analíticos indirectos no dirigidos, orientados a su implantación en los procesos productivos que permita una predicción en tiempo real un gran número de compuestos, especies y componentes presentes en una muestra o producto.

Esta tecnología, además permite determinar simultáneamente diferentes parámetros físicos y químicos de interés sobre una muestra, desarrollando previamente modelos de calibración independientes para cada parámetro. A modo de ejemplo, sobre una muestra de alimento podría aplicarse la tecnología NIRS para controlar tanto sus contenidos en diferentes compuestos presentes (azúcares, grasas, antioxidantes, etc.) como otros parámetros físicos, como pueden ser la granulometría o el color.

La utilidad final de estos modelos de predicción, debidamente calibrados y validados, se verá representada en la implementación de un equipo NIRS en la línea de producción, capaz de monitorizar en tiempo real aquellas propiedades de mayor interés del producto.

Desde un punto de vista analítico, la espectroscopía NIR constituye una técnica de determinación secundaria, puesto que requiere de una analítica de laboratorio precisa y exacta para el desarrollo de la calibración que permita identificar/cuantificar especies, compuestos o elementos contenidos en una muestra. Por lo tanto, el desarrollo de modelos de predicción basados en la tecnología NIRS

requiere, por una parte, de la adquisición de espectros de todas las muestras de ensayo consideradas para desarrollar el modelo, y por otra, del análisis de laboratorio de todas ellas, mediante métodos de referencia normalizados.

Bajo este concepto de medición indirecta, la tecnología NIRS resulta potencialmente una técnica eficaz para el análisis de la calidad de los biocombustibles sólidos, cuya validez ya se ha comprobado sobre ciertas biomásas en algunas publicaciones científicas, trabajos de investigación y varias tesis Doctorales [66]–[68], aunque aún hay un amplio camino en el desarrollo de modelos NIRS robustos para que puedan ser implementadas en aplicaciones industriales.

La presente tesis doctoral aborda la **aplicación de esta tecnología para desarrollar una metodología de control de calidad** sobre un producto biocombustible sólido concreto, como es el **pélet de madera**. Dicha aplicación adquiere en la actualidad una gran potencialidad, puesto que constituiría una *herramienta poderosa para un sector emergente*.

Desde un punto de vista espectroscópico, esta tecnología permite medir de forma **más directa** algunos parámetros que caracterizan a una biomasa, puesto que la señal de absorbancia que capta el detector se puede correlacionar directamente con las vibraciones espectrales que aparecen en los enlaces covalentes presentes en la biomasa lignocelulósica (H–O, C–N, H–N) [66]. Según esto, técnicamente sería posible determinar de forma directa, sobre una muestra de pelets, los contenidos en humedad total (H–O), contenidos en carbono (C–H), hidrógeno (H–O; H–N), nitrógeno (N–H) y oxígeno (O–H), ofreciendo a priori mejores resultados.

Precisamente estos grupos funcionales que absorben la radiación son muy abundantes en la materia lignocelulósica de la que está formado un biocombustible sólido, constituida principalmente por largas cadenas de celulosa (C₆H₁₀O₅)_n y lignina (C₁₀H₁₅O₃)_n en el interior de sus fibras vegetales [44], lo que proporciona grandes posibilidades de aplicación de esta tecnología.

Además, la espectroscopía NIR puede detectar también vibraciones relacionadas con los enlaces covalentes de otros elementos y componentes, debido a interacciones entre los enlaces covalentes de las diferentes moléculas que se encuentran presentes en la materia orgánica de la que está compuesta una biomasa. Por lo tanto, esta técnica también sería potencialmente capaz de medir de forma **indirecta** otros parámetros de la biomasa, como podría ser el contenido en cenizas, o un parámetro aún más complejo desde un punto de vista químico, como es el poder calorífico [67].

Según todo lo expuesto anteriormente, se postula que la tecnología NIRS puede ser empleada como una herramienta eficaz para la determinación “*in-situ*” de los diferentes parámetros que caracterizan a un biocombustible sólido. Por lo tanto, será posible desarrollar modelos de predicción para el análisis cuantitativo de los parámetros más relevantes en una biomasa, como son la humedad total, el carbono, el hidrógeno, el nitrógeno o las cenizas, y a su vez modelar **el poder calorífico**, un parámetro crítico que caracteriza como combustible de forma fundamental a las biomásas.

La investigación original realizada en este trabajo de tesis muestra el desarrollo de un modelo de predicción NIRS del poder calorífico de pelets de madera, a partir de diferentes modelos de predicción de otras propiedades que caracterizan su calidad como combustible en los rangos de valores definidos por los requisitos del sistema de calidad ENplus®, proporcionando una metodología mucho más rápida y automatizada para el control de calidad de productos biomásicos frente a las tecnologías convencionales.

Selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la biomasa.

El espectro infrarrojo de una muestra compleja (desde un punto de vista molecular) presenta diferentes bandas de absorción, por lo que, desde un punto de vista cuantitativo, es adecuado trabajar con aquellas longitudes de onda que presenten mayor intensidad o absorbancia, con objeto de mejorar la sensibilidad de la señal (absorbancia frente a concentración del compuesto analizado), y con ello aumentar la pendiente de la recta de calibrado y mejorar la precisión de los resultados [69].

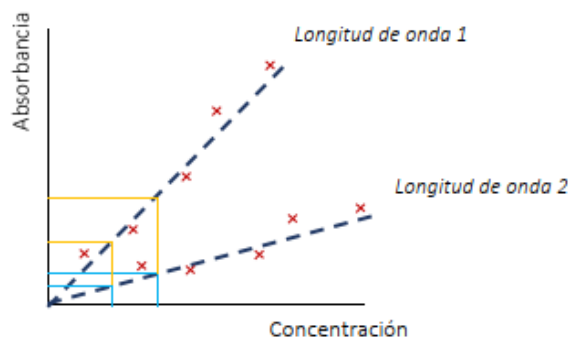


Figura 1.21. Sensibilidad de dos rectas de calibrado para dos longitudes de onda diferentes.

La Figura 1.21 muestra un ejemplo clarificador, donde se observa la diferente absorbancia que presenta un mismo incremento en la concentración, si se trabaja en una u otra longitud de onda.

De cualquier forma, para asegurar la precisión de la medida espectroscópica será imprescindible estudiar la linealidad entre la absorbancia y la concentración del parámetro a medir, condición que se evalúa a través de la Ley de Lambert-Beer, que constituye una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado [70].

La estrategia de selección de la región espectral estará condicionada por el cumplimiento de la linealidad de respuesta espectroscópica, dado por la Ley de Lambert-Beer, junto con la premisa de cometer el menor error posible. Valores de absorbancia entre 1 y 1,2 se consideran habitualmente críticos, a partir de los cuales se deja de asegurar la conservación de la linealidad. Teniendo en cuenta los factores que afectan a la conservación de la linealidad, y que se trabajará con muestras sin pretratar, la selección de las longitudes de onda idóneas (rango o región espectral) para obtener una respuesta espectroscópica adecuada a los objetivos de esta tesis será la primera de las actividades a desempeñar.

1.2. Objetivos

1.2.1. Necesidades tecnológicas. Control de calidad de las biomásas en instalaciones industriales

Las actividades de investigación emprendidas en esta tesis están fundamentalmente concebidas para satisfacer unas necesidades actuales en el ámbito del control de la calidad de los biocombustibles sólidos.

En instalaciones de combustión domésticas o comunitarias (pequeñas calderas o estufas), donde se suelen consumir los pelets de madera, la desviación en la calidad respecto de las especificaciones ENplus® puede acarrear importantes consecuencias en el funcionamiento normal del equipo. Estas desviaciones provocan comportamientos anómalos, como pérdidas de rendimiento térmico, indicios de procesos de corrosión o aparición de formaciones de sinterizados y escorias, asociados comúnmente a elevados contenidos en finos, cloro o temperaturas de fusión de cenizas por debajo de los 1.200 °C, respectivamente.

En las grandes instalaciones energéticas, los procesos de combustión diseñados para producir energía limpia a partir de biomasa requieren estabilidad y homogeneidad en el tiempo de las características del combustible de entrada. Los equipos de combustión (grandes calderas) trabajan de forma estacionaria, donde los sistemas de alimentación del combustible aseguran la entrada de biomasa de la forma más regular y homogénea posible. Cualquier cambio o desviación en alguno de los parámetros que definen su calidad puede tener consecuencias directas sobre el proceso de combustión, desde un punto de vista técnico, con la potencial aparición de problemas y riesgos de averías, y desde un punto de vista económico, con la pérdida de rendimiento energético y, en última instancia, con paradas para efectuar reparaciones o mantenimientos no programados.

Por lo tanto, el control de calidad en los biocombustibles sólidos garantiza el cumplimiento de unos determinados requisitos físicos, químicos y/o mecánicos de los diferentes productos combustibles elaborados a partir de biomásas, en toda su cadena de valor. Este control puede llevarse a cabo en diferentes instalaciones industriales, desde un centro de producción de biocombustibles sólidos (para el control de calidad de producto, como astillas o pelets de madera) hasta una planta de producción de energía con biomasa (para el control de calidad de las materias primas). En la cadena de valor de los pelets de madera, el control de calidad del producto se realiza actualmente a través del análisis periódico de muestras tomadas aleatoriamente en cada lote de combustible, en un laboratorio básico instalado en la propia planta de producción. Allí se suelen analizar los parámetros que técnica y normativamente son más sencillos, y bajo procedimientos internos basados en la Norma: contenido en humedad total (mediante secado en estufa); contenido en finos (cribado con tamices); densidad aparente (con depósito normalizado); durabilidad mecánica (con durómetro o contenedor rotatorio). En laboratorios más avanzados, es posible determinar otros parámetros que requieren mayores recursos e infraestructuras, como el contenido en cenizas (por calcinación en horno mufla) o el poder calorífico (mediante calorímetro).

Desde este punto de vista, el desarrollo de una metodología eficiente y rápida para llevar a cabo la medida in situ en la propia línea de producción de la industria supondría un gran avance para el control de calidad de este producto.

Con carácter general, un control de calidad preciso y eficaz sobre los biocombustibles sólidos, concretamente en los pelets de madera, que actualmente constituyen el principal biocombustible sólido y de mayor futuro en el mercado mundial de la biomasa, contribuye al crecimiento sostenible de este recurso como fuente de energía sustitutiva de los combustibles fósiles, asegurando su fiabilidad en toda su cadena de valor.

1.2.2. Objetivos generales

Ante las necesidades tecnológicas que se presentan en el escenario actual de la biomasa, el **objetivo principal** de esta tesis doctoral es **proporcionar una herramienta tecnológica eficaz y versátil en el procedimiento de control de calidad de los pelets de madera**, que podrá ser posteriormente implementada en una instalación industrial, constituyendo por sí misma una innovación tecnológica.

El conocimiento preciso de sus características como combustible permitirá **definir su calidad** como producto bioenergético, **identificar y validar las aplicaciones energéticas** que se satisfacen con la biomasa y **establecer metodologías** que definan el control de los parámetros más importantes.

En el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral, se evidencia la **viabilidad de la tecnología NIRS para la determinación de las características físicas y químicas de los pelets de madera que permita llevar el control de calidad** de este producto y clasificarlo **como producto bioenergético en tiempo real, mejorando, por tanto, su proceso de producción.**

La definición de estos modelos de predicción, y su implementación en una instalación industrial de tratamiento de biomasa y/o producción de pelets de madera, proporcionará un avance significativo de índole científico-técnico en el sector de la biomasa que permitirá mejorar los procesos logísticos asociados a la preparación, fabricación y control de calidad de dicho producto.

1.2.3. Objetivos específicos y tecnológicos

A partir de los objetivos generales que sostienen el trabajo desarrollado, se establecen una serie de **objetivos específicos sobre el uso energético de los pelets de madera**, trazados mediante el uso de la tecnología NIRS:

- Contribuir al fomento de la bioenergía como recurso presente y futuro, aprovechando el gran potencial existente.
- Fortalecer los esquemas normativos de control de la calidad en los pelets de madera, reduciendo el fraude en el sector.
- Asegurar la calidad de los pelets de madera en toda su cadena de valor, mejorando la confianza de sus consumidores.
- Detectar anticipadamente las posibles desviaciones de la calidad del producto, reduciendo riesgos y problemas en los puntos de consumo.

La consecución de dichos objetivos implica alcanzar los siguientes **objetivos tecnológicos**:

- Evaluar y definir configuraciones instrumentales basadas en la medida de la absorbancia espectroscópica sobre los pelets de madera.
- Elaborar una metodología analítica que permita evaluar los parámetros que definen la calidad de los pelets de madera como biocombustible mediante la tecnología NIRS.

- Desarrollar modelos de predicción para la determinación cuantitativa de los principales componentes que determinan la calidad de los pelets de madera: la **humedad total**, el contenido en **cenizas**, los contenidos elementales de **carbono, hidrógeno, nitrógeno**.
- Construir y validar un modelo de predicción para la determinación del **poder calorífico** en pelets de madera a partir de los modelos de predicción desarrollados para los parámetros citados en el punto anterior.
- Demostrar la fiabilidad de los modelos de predicción desarrollados mediante un análisis comparativo con los procedimientos analíticos validados según normativa ISO.

La tesis presentada constituye la materialización de un trabajo de investigación original con una aplicación directa en el proceso industrial de fabricación de pelets de madera para uso energético, y cuya implementación supone una mejora significativa en el control y seguimiento de la calidad del producto.

1.3. Estructura de Tesis

La elaboración de esta tesis ha basado su metodología en dos estrategias concretas vinculadas a las actividades de I+D:

- La investigación del potencial de la tecnología NIRS como herramienta para el conocimiento de la calidad de los biocombustibles sólidos.
- El desarrollo y construcción de modelos de predicción NIRS empleando técnicas quimiométricas para su implementación en procesos industriales de control de calidad.

La investigación original realizada en este trabajo permitirá presentar el desarrollo de modelos de predicción de parámetros que caracterizan la calidad de los pelets de madera basado en la tecnología NIRS, proporcionando una metodología mucho más rápida y automatizada para el control de calidad, tanto en plantas industriales de producción de pelets de madera como en plantas de producción de energía con pelets.

En esta tesis doctoral se propone la realización de un **Plan de Trabajo** estructurado en **4 capítulos**. En el primero de ellos, que incluye la Introducción y los objetivos perseguidos, dibuja un escenario general en el que se marca y recoge todo el conocimiento básico necesario para emprender las actividades propias de investigación contempladas, enfocándose desde dos perspectivas claves: la bioenergética, y sus requisitos normativos asociados al uso de la biomasa sólida como combustible; y la tecnológica, donde la espectroscopía NIR se presenta como una herramienta innovadora en el control de calidad de los pelets de madera.

En el capítulo 2 se define la metodología general del trabajo de investigación y los equipos y materiales empleados para llevarlo a cabo, que permitirá trazar adecuadamente los objetivos inicialmente propuestos. Esta metodología incluye cómo y con qué se realiza todo el trabajo experimental, describiendo de forma análoga tres metodologías concretas: la **analítica**, que permitirá conocer los valores reales de las muestras siguiendo métodos de referencia normalizados, la **espectroscópica**, que permitirá definir el procedimiento experimental mediante el equipo NIRS y adaptarlo a la tipología de las muestras, y la **quimiométrica**, que aúna las dos anteriores para desarrollar los modelos de predicción de los parámetros de calidad de las muestras, construyendo y validando las calibraciones realizadas.

El capítulo 3 aborda el modelo de predicción de los parámetros de calidad de los pelets de madera susceptibles de análisis, estructurados en subcapítulos, y cuyos contenidos incluirán las actividades propias de investigación de esta tesis. Los modelos de predicción desarrollados corresponden a los parámetros de **humedad total** (subcapítulo 3.1), **contenido en cenizas** (3.2), contenido en **carbón, hidrógeno y nitrógeno** (3.3) y del **poder calorífico** (3.4). La construcción de cada modelo de predicción debe proporcionar resultados fiables y precisos, teniendo en cuenta las diferentes circunstancias asociadas tanto al parámetro a modelar en cuestión, como a la tipología de muestras cuyos resultados analíticos estén disponibles.

Por último, en el capítulo 4 se recopilan las **conclusiones** y los más relevantes conocimientos generados en los trabajos realizados. Dichos conocimientos contribuirán a avanzar en la comprensión de las técnicas de control de calidad de productos biocombustibles sólidos, y ayudarán a comprender su repercusión en el contexto actual de la técnica, proporcionando una visión futura del trabajo desarrollado hacia las líneas de investigación que podrán dar continuidad a la problemática estudiada en esta tesis doctoral.

La estructura descrita en cada uno de los capítulos se representa de forma esquemática en la infografía mostrada en la Figura 1.23.

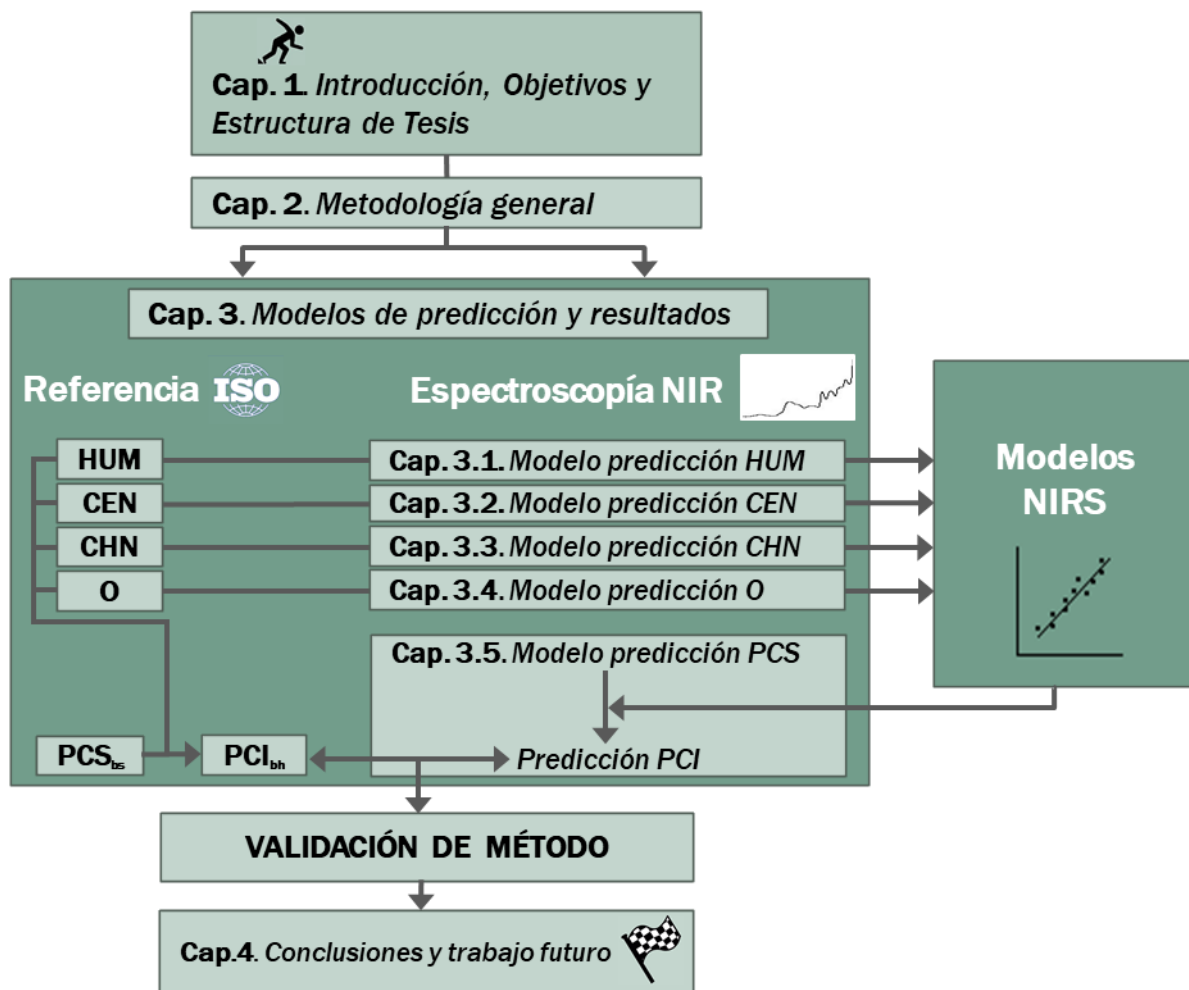


Figura 1.23. Esquema de trabajo y Estructura de tesis.

1.4. Referencias bibliográficas

- [1] «Principales problemas del uso de combustibles fósiles - Ambientum Portal Lider Medioambiente». <https://www.ambientum.com/ambientum/energia/principales-problemas-del-uso-de-combustibles-fosiles.asp> (accedido 20 de junio de 2021)
- [2] «Global Carbon Project (GCP)». <https://www.globalcarbonproject.org/> (accedido 22 de enero de 2022).
- [3] «IRENA – International Renewable Energy Agency». <https://www.irena.org/>(accedido 20 de junio de 2021)
- [4] «Renewable Energy and Jobs – Annual Review 2020». <https://www.irena.org/publications/2020/Sep/Renewable-Energy-and-Jobs-Annual-Review-2020>(accedido 20 de junio de 2021)
- [5] «Global Energy Review 2020 – Analysis», IEA. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020> (accedido 20 de junio de 2021)
- [6] «Renewables 2020 – Analysis», IEA. <https://www.iea.org/reports/renewables-2020> (accedido 20 de junio de 2021)
- [7] «Bioenergy | International Collaboration in Bioenergy». <https://www.ieabioenergy.com/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [8] «Estadísticas de Capacidad Renovable 2021», */publications/2021/March/Renewable-Capacity-Statistics-2021-ES*. <https://www.irena.org/publications/2021/March/Renewable-Capacity-Statistics-2021-ES> (accedido 20 de junio de 2021)
- [9] M.-A. Sanchez-Gaton, M.-I. Campos, y J.-J. Segovia, «Prediction for total moisture content in wood pellets by Near Infrared Spectroscopy (NIRS)», *Dyna*, vol. 96, n.º 3, pp. 296-301, may 2021, doi: 10.6036/9935.
- [10] «Comunicación de la Comisión — Un planeta limpio para todos. La visión estratégica europea a largo plazo de una economía próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra». <https://www.prodetur.es/prodetur/www/documentos/documento-0663.html> (accedido 20 de junio de 2021)
- [11] Anonymous, «Acuerdo de París», *Acción por el Clima - European Commission*, 23 de noviembre de 2016. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es (accedido 20 de junio de 2021)
- [12] «Share of renewable energy in gross final energy consumption by sector - Products Datasets - Eurostat». https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/sdg_07_40 (accedido 20 de junio de 2021)
- [13] «Bioheat - Bioenergy Europe». <https://bioenergyeurope.org/article/258-bioheat.html> (accedido 20 de junio de 2021)
- [14] «Statistical Report - Bioenergy Europe». <https://bioenergyeurope.org/statistical-report.html> (accedido 20 de junio de 2021)
- [15] «Agencia Europea de Medio Ambiente — Agencia Europea de Medio Ambiente». <https://www.eea.europa.eu/es> (accedido 20 de junio de 2021)
- [16] «Cuarto Inventario Forestal Nacional». https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/inventarios-nacionales/inventario-forestal-nacional/cuarto_inventario.aspx (accedido 20 de junio de 2021)
- [17] «Inicio | SECF». <http://secforestales.org/> (accedido 20 de junio de 2021)

- [18] «SHARES (Renewables) - Energy - Eurostat». <https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/shares> (accedido 20 de junio de 2021)
- [19] AVEBIOM, «Observatoriobiomasa.es», AVEBIOM. <https://www.avebiom.org/que-hacemos/divulgacion-consumidor/observatorio-biomasa> (accedido 20 de junio de 2021)
- [20] «Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030». <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/pniec.aspx> (accedido 20 de junio de 2021)
- [21] I. Obernberger y G. Thek, *The Pellet Handbook – the production and thermal utilisation of biomass pellets*. London, UK: Earthscan Ltd., 2010. Accedido: 27 de octubre de 2021. [En línea]. Disponible en: <http://www.bios-bioenergy.at> (accedido 20 de junio de 2021)
- [22] «ENplus - Home». <https://enplus-pellets.eu/es/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [23] AVEBIOM, «Normalizar LOS BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS es vital para su valorización energética en 2030», AVEBIOM, 17 de abril de 2020. <https://www.avebiom.org/biomasanews/normalizar-los-biocombustibles-solidos-es-vital-para-su-valorizacion-energetica-en-2030> (accedido 20 de junio de 2021)
- [24] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 17225-1:2014 Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales.» 2014.
- [25] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 17225-2:2014 Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 2: Clases de pélets de madera.» 2014.
- [26] «Pellets - Bioenergy Europe». <https://bioenergyeurope.org/article/268-pellet.html> (accedido 20 de junio de 2021)
- [27] AVEBIOM, «Informe Pellets 2020», AVEBIOM. <https://www.avebiom.org/proyectos/informes/informe-pellets-2020> (accedido 20 de junio de 2021)
- [28] «Home», *Biomassud*. <https://biomasud.eu/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [29] «GoodChips®». <https://goodchips.eu/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [30] «Sure». <https://sure-system.org/en/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [31] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 14001:2015 Sistemas de gestión ambiental. Requisitos con orientación para su uso.» 2015.
- [32] «AENOR - Confianza en la marca más valorada». <https://www.aenor.com/> (accedido 20 de junio de 2021)
- [33] «ISO - International Organization for Standardization», ISO. <https://www.iso.org/home.html> (accedido 27 de junio de 2021)
- [34] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 17225-1:2014 Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales.» 2014.
- [35] Bioenergy Europe, «ENplus. Esquema de certificación de calidad para pellets de madera. Parte 3: Requisitos de calidad para los pellets. Versión 3.0». European Pellet Council (EPC), 2015.
- [36] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 14780:2018 Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras.» 2018.
- [37] Isern Hidalgo, X. (DIEMVIC), «La humedad en la biomasa: herramientas de medida y control». *Energética XXI*.
- [38] AENOR, «UNE-EN ISO 18134-1:2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.» 2016.
- [39] AENOR, «UNE-EN ISO 18134-3:2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 3. Humedad de la muestra para análisis general.» 2016.

- [40] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 16993:2017 Biocombustibles sólidos. Conversión de los resultados analíticos de una base a otra.» 2017.
- [41] López Núñez, R., «Uso de compost que incluyen cenizas de biomasa para el cultivo de sandía», presentado en REC 2016, 2016.
- [42] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18122:2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de ceniza.» 2016.
- [43] AENOR, «Norma española UNE-EN ISO 16948:2015 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno.» 2015.
- [44] Fernández, J., «Materias primas para la producción de biocombustibles sólidos.», presentado en Jornadas Abulenses de EERR, 2006.
- [45] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18125:2018 Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.» 2018.
- [46] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 16994:2017 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de azufre y cloro.» 2017.
- [47] AENOR, *UNE-EN ISO 10304-1:2009 Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato.* 2009.
- [48] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.» 2017.
- [49] Morillas, P.P. y colaboradores, «Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos - Una guía de laboratorio para validación de métodos y temas relacionados.» Eurolab España, 2016.
- [50] Taylor, J.R., «An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements.», *Univ. Sci. Books*, pp. 128-129, 1999.
- [51] K. R. Beebe, R. J. Pell, y M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical guide.* Wiley, 1998.
- [52] G. Ramis y M. C. García, *Quimiometría. Síntesis*, 2001.
- [53] Conzen J.P., «Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry», *Bruker*, 2006.
- [54] G. Schwedt y B. Haderlie, *The essential guide to analytical chemistry.* Chichester; New York: John Wiley and Sons, 1997.
- [55] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th Edition. Wiley, 2003.
- [56] M. Blanco y I. Villarroya, «NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool», *Trac-Trends Anal. Chem.*, vol. 21, n.º 4, pp. 240-250, abr. 2002, doi: 10.1016/S0165-9936(02)00404-1.
- [57] *Infrared and raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.*, 3rd Edition. Wiley, 2004.
- [58] M. I. Campos-Labadie, «Aplicación de la tecnología NIRS para la determinación de sodio y parámetros implicados en el proceso industrial del jamón curado.», Universidad de Valladolid, 2015.
- [59] A. Van Orden y R. A. Keller, «Fluorescence Correlation Spectroscopy for Rapid Multicomponent Analysis in a Capillary Electrophoresis System», *Anal. Chem.*, vol. 70, n.º 21, pp. 4463-4471, nov. 1998, doi: 10.1021/ac980768q.
- [60] A. M. C. Davies, «An introduction to near infrared (NIR) spectroscopy.» Norwich Near Infrared Consultancy.
- [61] J. S. S. Mani, C. Kandala, y R. Holser, «Application of NIR Reflectance Spectroscopy on Rapid Determination of Moisture Content of Wood Pellets», *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 06, pp. 923-932, ene. 2015, doi: 10.4236/ajac.2015.612088.

- [62] G. Bergera, C. Jarén, S. Arazuri, y I. Arona, «Instrumentación para la espectroscopia de infrarrojo cercano», *Hortic. Poscosecha*, vol. 194, pp. 30-33, 2003.
- [63] S. Kawano, «Sampling and sample presentation», *Infrared Spectrosc. Princ. Instrum. Appl.*, pp. 115-124, 2002.
- [64] J. S. Shenk y M. O. Westerhaus, «Analysis of Agriculture and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. NIR Systems, Monograph.» 1995.
- [65] D. Bertrand, *Prétraitement des données spectrales. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques.*, 2º. Lavoisier, 2000.
- [66] J. B. Mata Sánchez, *Optimización de metodologías para la caracterización de biocombustibles sólidos procedentes de la industria del olivar*. Universidad de Córdoba, 2015.
- [67] P. Jetsada y N. Natrapee, «Gross calorific value estimation for milled maize cob biomass using near infrared spectroscopy.», 2018, vol. 192, p. 03022.
- [68] K. Phetpan, V. Udompetaikul, y P. Sirisomboon, «In-line near infrared spectroscopy for the prediction of moisture content in the tapioca starch drying process», *Powder Technol.*, vol. 345, pp. 608-615, mar. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.01.050.
- [69] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 3th ed. Barcelona: Reverté, 2007.
- [70] A. Rinnan, F. van den Berg, y S. B. Engelsen, «Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra», *Trac-Trends Anal. Chem.*, vol. 28, n.º 10, pp. 1201-1222, nov. 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.07.007.

Capítulo 2

Metodología general, materiales y equipos

Índice

| | |
|---|------------|
| Contenido..... | 59 |
| 2.1. ESCENARIO METODOLÓGICO | 61 |
| 2.1.1. Identificación de población espectral | 61 |
| 2.1.2. Selección de parámetros representativos de la calidad de la biomasa | 61 |
| 2.1.3. Preparación y acondicionamiento de muestras..... | 63 |
| 2.2. QUIMIOMETRÍA. GENERALIDADES | 67 |
| 2.3. METODOLOGÍA QUIMIOMÉTRICA DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN..... | 69 |
| 2.3.1. Procedimientos de análisis según métodos de referencia | 70 |
| Equipos empleados..... | 71 |
| 2.3.2. Procedimientos de análisis espectroscópicos..... | 77 |
| Evaluación de respuesta NIRS. Análisis de linealidad | 77 |
| Selección de la región o rango espectral | 80 |
| Establecimiento de método de ensayo espectroscópico | 83 |
| Realización de ensayos. Adquisición de espectros NIR..... | 84 |
| Equipos empleados..... | 86 |
| 2.3.3. Selección de los conjuntos de calibración y validación | 88 |
| 2.3.4. Pre-procesamiento de los datos y análisis quimiométrico multivariante..... | 89 |
| Análisis de componentes principales (PCA) | 89 |
| Detección de valores atípicos (outliers)..... | 91 |
| Pre-procesamientos matemáticos..... | 93 |
| 2.3.5. Construcción del modelo quimiométrico. Calibración y validación cruzada..... | 95 |
| 2.3.6. Evaluación del modelo quimiométrico. Validación externa | 99 |
| 2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 103 |

Contenido

El Capítulo 2 aborda la descripción del escenario metodológico general que sustenta todo el trabajo experimental de esta tesis. En primer lugar se definen las fases comunes en la que se compone la metodología general de operación: identificación de la población de muestras, selección de parámetros representativos y preparación y acondicionamiento de muestras. A continuación, se presentan los conocimientos básicos sobre quimiometría, como herramienta eficaz para el análisis de componentes en sistemas físicos y químicos, que servirá para introducir la metodología quimiométrica que será aplicada de forma específica en el desarrollo de los modelos de predicción de los parámetros de interés: humedad total (HUM), cenizas (CEN), carbono, hidrógeno, nitrógeno (CHN) y poder calorífico (PCS/PCI).

Se identifica y selecciona el muestrario de pelets de madera que conforma la población espectral de estudio, y se definirá el procedimiento de análisis espectroscópico a aplicar sobre las muestras seleccionadas. Este procedimiento de análisis espectroscópico incluye:

- Análisis de linealidad y selección de la región espectral (o rango espectral), en la que es posible extraer la mayor información espectroscópica de la población espectral de estudio.
- Estudio de configuración de método de espectroscopía NIR adaptada a la tipología de muestras.
- Estudio de preparación de muestras para análisis espectroscópico.

El desarrollo del Capítulo 2 servirá de herramienta para el despliegue de todos los modelos de predicción NIRS para cada uno de los parámetros estudiados e incluidos en el Capítulo 3.

2.1. Escenario metodológico

2.1.1. Identificación de población espectral

La población de muestras que es objeto de tratamiento espectroscópico está formada por un total de **375 muestras de pelets de madera**, cuya calidad como biocombustible sólido es inicialmente desconocida. Todas ellas están concebidas para uso energético en combustión en instalaciones domésticas, y proceden de muestras reales producidas por los principales productores de pelets del mercado español.

Todas las muestras fueron recibidas en el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF, en el periodo entre 2014 y 2019, donde fueron debidamente codificadas, gestionadas y analizadas, conforme a procedimientos normalizados acreditados por ENAC, según el expediente nº 335/LE1276 [1].

No todos los parámetros de calidad fueron analizados sobre todas las muestras, debido a las diferentes necesidades y requisitos analíticos asociados a cada una de ellas. Por lo tanto, de cada parámetro se disponen de un número limitado de resultados, que servirán para construir los correspondientes modelos de predicción.

Todas las muestras de pelets tienen un formato normalizado de 6 mm de diámetro y una longitud media entre 15 y 25 mm.

2.1.2. Selección de parámetros representativos de la calidad de la biomasa

El objetivo principal de esta tesis es modelizar mediante espectrometría NIR la mayor cantidad de información posible sobre el comportamiento de los pelets de madera como biocombustible sólido. Atendiendo a su naturaleza y composición, el conocimiento de tres contenidos elementales presentes en una muestra de pelets de madera, como son el carbono, oxígeno e hidrógeno explican más del 95 % de su comportamiento como materia orgánica combustible.

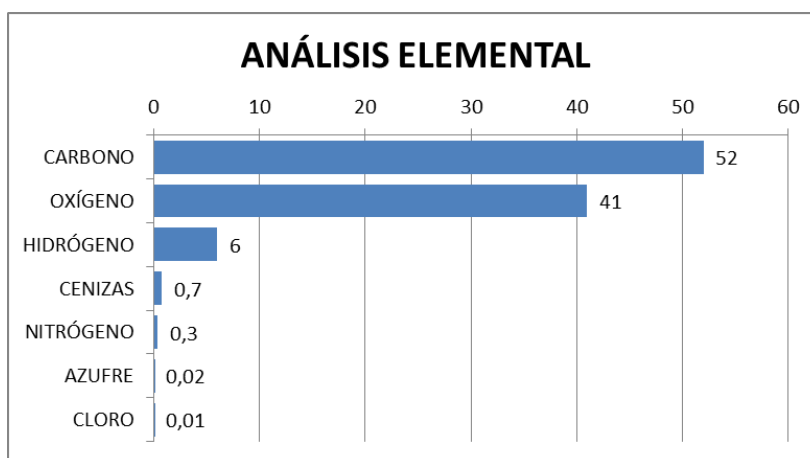


Figura 2.1: Valores aproximados de la composición elemental de una muestra de pelets de madera, expresados en % m/m base seca, en orden descendente.

Por otro lado, la fracción inorgánica, dado por el contenido en cenizas, puede alcanzar valores significativos, en función del tipo de biomasa. Para pelets de madera, pese a que suele tomar valores bajos, constituye un parámetro relevante en la evaluación de su calidad como combustible.

Partiendo de estas premisas, se establece una selección de los 7 parámetros más representativos en los pelets de madera, que son objeto de tratamiento y estudio en esta tesis:

- Humedad total, en condiciones de según recibido: **HUM**.
- Contenido en cenizas, en condiciones de base seca: **CEN_{bs}**.
- Contenido en carbono, en condiciones de base seca: **C_{bs}**.
- Contenido en hidrógeno, en condiciones de base seca: **H_{bs}**.
- Contenido en nitrógeno, en condiciones de base seca: **N_{bs}**.
- Poder calorífico superior, en condiciones de volumen constante en base seca, **PCS_{v,bs}**.
- Poder calorífico inferior, en condiciones de presión constante y base húmeda: **PCI_{p,bh}**.

La **humedad total** es uno de los principales factores que influyen sobre la calidad de una biomasa sólida, puesto que determina su rendimiento energético en combustión, y afecta al resto de parámetros, modificándose los valores respecto de las condiciones de materia seca. Además, debido a su naturaleza molecular, constituye un parámetro de especial relevancia en la espectroscopía NIR, puesto que presenta importantes bandas de absorción debido a sus enlaces O–H, lo que favorece su detección y cuantificación.

El contenido en humedad total de los biocombustibles sólidos (según las condiciones en las que se reciben), se expresa siempre en base húmeda, en unidades de porcentaje respecto de la masa total de muestra de ensayo (% m/m).

El **contenido en cenizas** se corresponde con la fracción inorgánica presente en la biomasa sólida y es un parámetro fundamental en la evaluación de la calidad como combustible de una biomasa, puesto que constituye un residuo del proceso de combustión, que termina como ceniza de fondo o ceniza volante, y que necesita retirarse. Además, contribuye a la aparición de procesos de escorificación y corrosión de equipos de combustión, por lo que se torna fundamental en cualquier caracterización físico-química.

La fracción inorgánica de la biomasa puede afectar de forma indirecta a algunos parámetros de calidad. Prueba de ello es que numerosa bibliografía establece una correlación inversa entre el contenido en cenizas y parámetros como el contenido en carbono, y sobre todo el poder calorífico [2], [3]. Actualmente son muchos los desarrollos y trabajos de investigación orientados a transformar las cenizas en subproductos, a través de su tratamiento e incorporación en otros productos de sectores tan diversos como la construcción o la agronomía (biofertilizantes).

El análisis **CHN** sigue un procedimiento analítico que determina los contenidos de tres elementos: carbono, hidrógeno y nitrógeno, de forma simultánea, y guarda especial importancia, tanto por suponer un requisito de calidad (en este caso para el nitrógeno), como por su vínculo con otros parámetros, como el poder calorífico. Además, sólo el carbono representa más de la mitad de la materia orgánica presente en una muestra de pelets de madera.

Por último, el **poder calorífico** (PCS/PCI) constituye el parámetro fundamental que caracteriza energéticamente a una biomasa como combustible. Desde un punto de vista práctico, los pelets de madera suelen quemarse en equipos de combustión (estufas y calderas domésticas) a presión constante (atmosférica). En estas condiciones, tanto el agua presente de forma natural en la biomasa (HUM) como el formado durante la combustión (a partir de la oxidación del hidrógeno), puede condensarse, recuperándose el calor latente de vaporización, o no condensarse, eliminándose en forma de vapor junto con los gases de combustión. En ambas condiciones, el calor de combustión clave que se usa es el **poder calorífico neto o inferior del combustible a presión constante**: $PCI_{p,bh}$.

Entre estos parámetros a modelar se identifican algunas dependencias y relaciones entre algunos de ellos. La humedad total de una muestra de pelets afecta a todos los parámetros, puesto que su presencia desvía los valores respecto de las condiciones de materia seca. De forma concreta, cuanto mayor es el valor de humedad total, mayor deberá ser la corrección para expresar los valores de cenizas, CHN y poder calorífico sobre materia seca. Además, la humedad tiene una especial afeción en el poder calorífico, puesto que cuanto mayor es su valor, menor es el poder calorífico inferior de la muestra, debido al mayor calor latente de vaporización que debe restarse al poder calorífico superior para evaporar dicha humedad durante la combustión.

Por otro lado, los contenidos elementales de CHN y O intervienen en el proceso de combustión, por lo que también se relacionan con el poder calorífico inferior, a través de sus correspondientes correcciones.

La Figura 2.2 muestra la relación esquemática entre los parámetros a modelar.

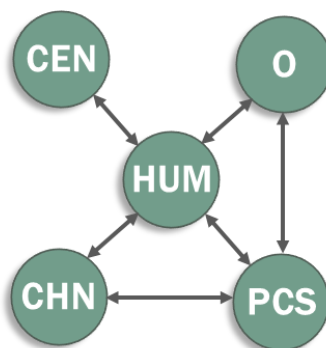


Figura 2.2. Interrelación de los principales parámetros que caracterizan a una biomasa como combustible.

2.1.3. Preparación y acondicionamiento de muestras

Sobre cada muestra de pelets de madera se tomó aproximadamente de **1 kg**, cantidad considerada adecuada y suficiente para llevar a cabo todos los ensayos bajo procedimientos normativos y todos los análisis espectroscópicos.

La normativa ISO empleada para biocombustibles sólidos es la UNE-EN ISO 14780:2018, que describe los procedimientos de toma de muestras, preparación y acondicionamiento de submuestras.

El procedimiento de toma, preparación y acondicionamiento de muestras está basado en la aplicación de procesos de **tamizado** y reducción de muestra por **cuarteo** (Capítulo 1), conforme a la norma UNE-EN ISO 14780-2018 [4].

El proceso de tamizado se aplica para eliminar la presencia de finos en la muestra, evitando así que afecte en el análisis espectroscópico, puesto que estos finos quedarían depositados en el fondo del vaso contenedor de la muestra durante el análisis espectroscópico, incidiendo directamente sobre ellos la fuente de luz emitida por el equipo.

El procedimiento seguido para la preparación y acondicionamiento de muestras de pelets de madera se presenta en la Figura 2.3.

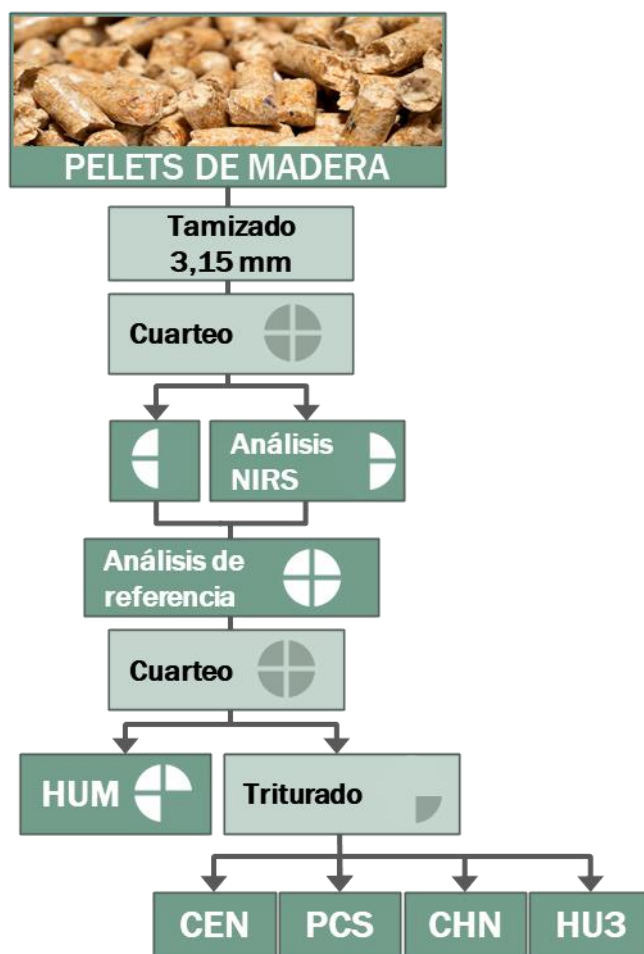


Figura 2.3. Esquema de preparación de muestra.

El procedimiento general de preparación de las muestras de pelets de madera incluye la aplicación de cuatro procesos de acondicionamiento de forma secuencial, para transformar adecuadamente la muestra de partida en submuestras aptas para realizar todos los análisis contemplados en la experimentación, tanto los de referencia como los espectroscópicos.

En primer lugar, la cantidad total de muestra se somete a un proceso de tamizado para eliminar los finos. A continuación, se aplica el primer cuarteo, reservándose dos de las cuatro fracciones formadas como submuestra para la realización del análisis espectroscópico NIR. Tras ello, se reintegra de nuevo esta submuestra junto con las otras dos fracciones, para reformar la muestra inicial, que será empleada para la realización de los análisis de referencia.

Sobre la muestra reintegrada se aplica un segundo cuarteo, generando dos nuevas submuestras. Tres de las cuatro fracciones formadas se destinarán a la determinación duplicada de la humedad total, parámetro que requiere mayor cantidad de muestra (más de 600 g) en formato peletizado (condiciones en las que se reciben). La fracción restante, previamente triturada, se emplea en la determinación del resto de parámetros de calidad: aproximadamente 7 gramos por réplica para el contenido en cenizas (CEN), 0,2 gramos por réplica para el análisis elemental (CHN), 0,6 gramos por réplica para el poder calorífico (PCS) y 2 gramos por réplica para el contenido en humedad sobre muestra para análisis general (HU3), que se determina de forma simultánea al resto de parámetros para corregir los valores anteriores y expresarlos en las bases de cálculo adecuadas.

La Figura 2.4 muestra una imagen de un conjunto de muestras de pelets de madera empleadas en el análisis espectroscópico.



Figura 2.4. Conjunto de muestras de pelets de madera empleadas en el análisis espectroscópico.

2.2. Quimiometría. Generalidades

Una instrumentación analítica tecnológicamente más avanzada permite obtener un mayor y más complejo volumen de información sobre un proceso o producto que a priori resulta difícil de procesar. Ante esta circunstancia, la quimiometría surge en la década de los 80 como la disciplina química analítica capaz de transformar esos datos originales en información química útil, empleando métodos matemáticos, estadísticos y de lógica formal, permitiendo diseñar o seleccionar procedimientos de medida y experimentos óptimos, y proporcionando el máximo conocimiento relevante de los sistemas químicos [5], [6].

La señal espectral que se obtiene del análisis NIRS adquiere gran complejidad, y es el resultado de los sobretonos y combinaciones de las absorciones fundamentales de la región del IR medio, por lo que las bandas NIR son anchas y se superponen, no siendo selectivas. Esta complejidad hace necesario el uso de técnicas quimiométricas que relacionen los datos espectroscópicos con los obtenidos sobre las muestras mediante métodos de referencia, facilitando la comprensión, la interpretación y el modelado de grandes conjuntos de datos originales, en un periodo corto de tiempo.

“Sólo cuando los datos son interpretados y utilizables, se convierten en valiosos para los químicos y para la sociedad en general. Entonces los datos se convierten en información.”

Beebe y Kowalsky, 1987 [11].

La quimiometría se basa en la aplicación de métodos estadísticos y mecanismos orientados a procesar y analizar conjuntos de datos multivariantes (la información espectroscópica NIR), es decir, a analizar simultáneamente múltiples características medidas en un conjunto de muestras (que presentan la misma matriz) y que, por el hecho de estar interrelacionadas (solapamiento de bandas de absorción) no tiene sentido medir el efecto de cada característica de manera aislada.

La quimiometría aplicada a sistemas multivariantes permite:

- El **pre-procesamiento de los datos** experimentales para eliminar el ruido espectroscópico y mejorar la señal NIRS, simplificando la complejidad de la información espectroscópica.
- La aplicación de **métodos de reconocimiento de pautas** para el análisis cualitativo (técnicas multivariantes para agrupar y clasificar muestras de tipologías similares).
- La aplicación de **métodos de calibración** para el análisis cuantitativo (técnicas multivariantes que relacionan la señal analítica con la magnitud de alguna propiedad de la muestra).

La estrategia clásica para el desarrollo de **aplicaciones cuantitativas NIRS** se basa en el empleo de **métodos multivariantes** para la obtención de modelos de calibración, representados como combinación lineal de un número limitado de variables originales e independientes entre sí del sistema multivariante.

Un modelo multivariante se define como la relación matemática entre las variables analíticas espectroscópicas (espectro NIR) con las propiedades físicas o químicas (presión, tamaño, concentración, etc) de uno o varios analitos de una muestra, es decir, relacionan varias variables X_i con una o varias variables Y_i , $Y_i=f(X_i)$.

El objetivo fundamental de los métodos multivariantes es el desarrollo de modelos de calibración cuantitativos capaces de predecir determinadas propiedades en muestras desconocidas, empleando para ello estructuras enteras de datos espectrales, combinando grandes cantidades de información espectral con los valores de referencia, proporcionando precisiones más altas y errores estables y bajos. Además, permite identificar diferencias menores en los espectros de las muestras.

Por el contrario, los modelos univariantes relacionan una única variable X con la propiedad Y a determinar, $Y=f(X)$, es decir, correlaciona una única información espectral, a una única longitud de onda (altura o área de pico de una señal), con el valor de referencia. Estos modelos univariantes presentan cuatro principales debilidades frente a los multivariantes:

- En una calibración univariante la altura o área de pico no implica un ajuste preciso de los espectros medidos con los datos de referencia.
- La incertidumbre de medida dado por el ruido se incorpora a los datos de concentración, con lo que es necesario minimizarlo mediante múltiples medidas de muestras y obteniendo valores promedios.
- No siempre es posible construir una calibración univariante satisfactoria de sistemas multicomponentes en un solo ensayo, puesto que los picos se solapan en el espectro y no hay separación suficiente entre ellos.
- No siempre puede ser asumida la linealidad dada por la ley de Lambert-Beer (absorbancia vs concentración, a una determinada longitud de onda), debido a la aparición de interacciones moleculares de las sustancias o de distorsiones en las bandas de absorción debidas a la temperatura.

En un modelo multivariante, una calibración óptima es aquella que puede ser utilizada para predecir de forma precisa entre el 90 y 95 % de las muestras de un producto o material desconocido. Por lo tanto, el primer paso en el proceso de calibración es definir el rango de la muestra que debe ser cubierto por la calibración [7].

Las muestras sobre las que se aplican los modelos de predicción desarrollados deben estar bien representadas en el conjunto de calibración de muestras. Dentro de este conjunto se deben incluir muestras que abarquen el rango del parámetro que es objeto del estudio. De esta forma, el modelo de predicción construido se puede aplicar al mayor número posible de muestras, siempre que la matriz sea la misma que la utilizada en la construcción del modelo [8].

En el tratamiento de los datos espectroscópicos NIR tradicionalmente se asume el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer [9], definida en el Capítulo 1. Esta ley establece una relación lineal entre los valores de absorción espectroscópica y la concentración del parámetro a medir, para cada muestra. En consecuencia, la mayoría de las técnicas matemáticas aplicadas para el desarrollo de modelos de calibración NIRS están basadas en métodos de ajustes lineales (de regresión multivariante), entre los que destacan **la regresión lineal múltiple** (MLR), la **regresión por componentes principales** (PCR) y fundamentalmente la **regresión por mínimos cuadrados parciales** (PLSR) [10], [11], que será la herramienta estadística empleada en esta tesis.

2.3. Metodología quimiométrica de los modelos de predicción

La construcción de un modelo de predicción mediante espectroscopía NIR puede estructurarse en **6 fases secuenciales fundamentales** [12], que serán aplicadas de forma sistemática como base de la metodología general para la elaboración de todos los modelos de predicción desarrollados en esta tesis:

1. Análisis según métodos ISO de referencia.
2. Análisis espectroscópicos. Espectros NIR.
3. Selección de conjuntos de calibración y validación.
4. Pre-procesamiento de los datos y análisis quimiométrico multivariante.
5. Construcción del modelo de predicción. Calibración de método NIR.
6. Evaluación del modelo de predicción. Validación del método NIR.

En el Capítulo 3 se desarrollan los modelos de predicción NIRS para cada uno de los parámetros estudiados, siguiendo el esquema metodológico mostrado en la Figura 2.4.

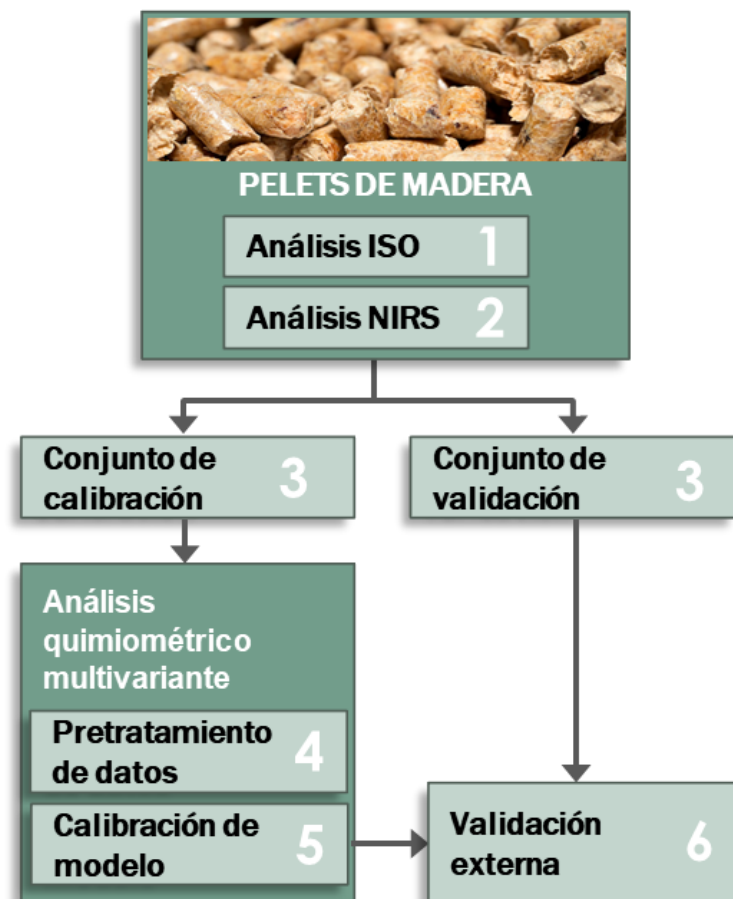


Figura 2.4. Esquema de trabajo de la metodología general aplicada.

2.3.1. Procedimientos de análisis según métodos de referencia

El desarrollo de modelos de predicción cuantitativos precisa del conocimiento previo de los valores de referencia (también denominados reales o verdaderos) de todos los parámetros que serán objeto de análisis mediante espectroscopía NIR, mediante el empleo de métodos analíticos de referencia. En este trabajo se han empleado los métodos analíticos normalizados (*Fase 1: Análisis ISO*), para garantizar la calidad del modelo de predicción y la precisión y exactitud de sus predicciones. Los resultados obtenidos servirán para (1) construir las diferentes calibraciones de los modelos de predicción y (2) validar los resultados obtenidos de esas calibraciones.

Se entiende por método de referencia al procedimiento analítico que cumple todos los requisitos establecidos en una norma o documento técnico, que produce resultados de medida apropiados para su uso previsto, con una alta exactitud (veracidad) y precisión, y con el que es posible valorar materiales para calibrar, cuantificar magnitudes, controlar de calidad de materiales o comparar métodos de alto valor analítico [13].

De forma habitual en las normas ISO que regulan los biocombustibles sólidos, la expresión de los resultados analíticos se realiza en base seca o húmeda, en función de la utilidad y representatividad de la base de cálculo empleada, y mediante 2 ó 3 cifras significativas, en función del tipo y magnitud del parámetro determinado. Habitualmente los cálculos se realizan con dos cifras decimales, pero luego se reduce a sólo uno (a excepción del nitrógeno, que se conservan los dos decimales, debido a que toma valores más bajos que el resto) para presentar los resultados en forma de informe de ensayo.

Cada parámetro representa una característica cuantitativa diferente de la muestra, y como tal, cada una de ellas debe ser expresada con el fin de que maximizar la información que representa. En el marco de esta tesis, para facilitar la comprensión de los resultados, cada parámetro es modelizado y expresado de forma diferente. Los parámetros que han sido trabajados son los siguientes:

- Contenido en humedad total (HUM), conforme a la norma UNE-EN ISO 18134-1, se expresa en unidades de porcentaje en masa, “según se recibe” (% m/m s.r.). Se modelizará en unidades de g/kg en base húmeda, con dos cifras decimales.
- Contenido en cenizas (CEN), conforme a la norma UNE-EN ISO 18122, se expresa en unidades de porcentaje en masa en base seca (% m/m b.s.), y se modelizará en unidades de g/kg en base seca, con dos cifras decimales.
- Contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN), conforme a la norma UNE-EN ISO 16948, que se expresan en porcentaje en masa en base seca (% m/m b.s.), se modelizarán en unidades de g/kg en base seca, con dos cifras decimales, a excepción del carbono, en el que se mantendrán las unidades de % m/m que rige la norma.
- Poder calorífico: PCS y PCI, conforme a la norma UNE-EN ISO 18125, que se modelizarán en las mismas unidades en que se expresan en la norma correspondiente (MJ/kg), en base seca y húmeda, respectivamente.
- Contenido en humedad sobre muestra de análisis general (HU3), conforme a la norma UNE-EN ISO 18134-3. Este método se emplea para la corrección de la humedad en el modelado del contenido en cenizas, CHN y poder calorífico, cada uno de ellos en la base de cálculo adecuada.

Para el modelizado de cada parámetro se dispone de un conjunto total limitado de 375 muestras de pelets de madera, aunque no se disponen de los valores de todos los parámetros para todas ellas. La Tabla 2.1 muestran los resultados analíticos disponibles para cada uno de los parámetros a modelar. Los parámetros de humedad total y cenizas suelen demandarse con mayor frecuencia, por lo que se disponen más resultados que del resto de parámetros.

Tabla 2.1. Número de resultados disponibles según el parámetro de calidad a modelar.

| Parámetro de calidad | Clave | Nº de resultados |
|---|---------|------------------|
| Humedad total | HUM | 375 |
| Cenizas | CEN | 375 |
| Carbono, hidrógeno y nitrógeno | CHN | 259 |
| Poder calorífico (superior e inferior) | PCS/PCI | 259 |

Equipos empleados

El desarrollo experimental de este trabajo implica el uso de una gran cantidad de equipos y herramientas instrumentales y analíticas, equipos auxiliares y diverso material de laboratorio. Todos los equipos empleados en la realización de los análisis de referencia se describen a continuación, según el parámetro determinado.

En la determinación de HUM sobre los pelets de madera se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- *Estufa de desecación*, marca SELECTA, modelo DRY-BIG 2003721, empleada para la determinación de HUM sobre las muestras de pelets, así como para HU3 sobre las muestras de análisis general. Alcanza una temperatura máxima de 250 °C.

La estufa dispone de un sistema de control preciso de temperatura que asegura una temperatura homogénea de 105 °C en todo su volumen interior, con una tolerancia máxima permitida según norma de ± 2 °C. El equipo proporciona un secado forzado por convección, generando una renovación de aire en el interior de la estufa de 3 a 5 volúmenes por hora.

La estufa está debidamente calibrada y da conformidad a los requisitos ENAC sobre el uso de equipos isoterms, asegurando la estabilidad y homogeneidad de la temperatura.



Figura 2.5. Estufa de desecación con bandejas de muestras en su interior.

- **Balanza granataria** marca METTLER TOLEDO, modelo MS3002S, con capacidad máxima de pesaje de 3.200 g, y con una precisión de 0,01 g.



Figura 2.6. Balanza granataria.

- **Bandejas de acero inoxidable lisas** y resistentes al calor, empleadas como recipiente de las muestras, y con una capacidad tal que permita alojar una porción de muestra que forme una capa sin exceder de 1 g/cm². Para cada muestra será necesario el uso de 3 bandejas, 2 de ellas para cada réplica (por duplicado) y una tercera como referencia para compensar los efectos de flotabilidad.



Figura 2.7. Bandeja de acero inoxidable empleada para la determinación de la humedad total.

El resto de parámetros (CEN, PCS, CHN, HU3) se analizan sobre una porción de muestra de análisis general procedente de los pelets de madera, previamente triturada y estabilizada al aire.

El triturado de todas las muestras se ha realizado mediante el uso de un molino de cuchillas marca RETSCH modelo SM2000, con rotor de 3 filos, y boca de entrada con pistón de madera, para facilitar la entrada de la muestra en el interior. Se acopla un tamiz con apertura de malla de 1 mm como tamaño nominal superior (según norma), a través del cual pasará, al menos, el 95 % de la porción de muestra de ensayo obtenida tras el triturado.



Figura 2.8. Molino de cuchillas para triturado de muestra de ensayo.

En la determinación de HU3 sobre muestra de análisis general se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- *Estufa de desecación.* Se emplea la misma que para determinar HUM, y en las mismas condiciones. Dado que este procedimiento se realiza con una porción de muestra triturada, debe asegurarse que la ventilación forzada de la estufa no desaloje ninguna partícula de la muestra de su recipiente.
- *Balanza analítica,* marca METTLER TOLEDO, modelo MS304S, con capacidad máxima de pesaje de 320 g, y con una precisión de 0,0001 g. Esta balanza será empleada también para el pesaje de la porción de ensayo para la determinación de CEN, CHN y PCS.



Figura 2.9. Balanza analítica de precisión.

- *Cápsulas de vidrio lisas y resistentes al calor,* empleadas como recipiente de las muestras, y con una capacidad tal que permita alojar una porción de muestra que forme una capa sin exceder $0,2 \text{ g/cm}^2$. Para cada muestra será necesario el uso de 2 cápsulas, una por cada réplica. En este caso, no es necesario tener en cuenta los efectos de flotabilidad, debido a que todas las cápsulas se pesan en frío.



Figura 2.10. Cápsula de vidrio para determinación de humedad.

En la determinación de CEN sobre muestra de análisis general se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- *Horno mufla* marca HOBERSAL, modelo 12pr400, equipado con sonda termopar tipo K y recubierto en su interior por material refractario, lo que permite alcanzar una temperatura máxima de calentamiento de 1.200 °C. El horno dispone de una abertura en su parte superior para facilitar la salida de los volátiles desprendidos durante el calentamiento y calcinación de las muestras. El equipo también dispone de un sistema de control preciso de temperatura de calcinación que permite configurar rampas de calentamiento (°C/min) asegurando una temperatura estable homogénea de 550 °C en todo su volumen interior, con una tolerancia máxima permitida de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ (cumpliendo requisitos según norma). El equipo tiene acoplada una entrada de aire comprimido, empleada para asegurar una renovación del aire en el interior del horno entre 5 y 10 veces por hora.

El horno mufla está debidamente calibrado y da conformidad a los requisitos ENAC sobre el uso de equipos isoterms, asegurando la estabilidad y homogeneidad de la temperatura de referencia para la determinación de contenido en cenizas.



Figura 2.11. Horno mufla.

- *Crisoles de descomposición*, de porcelana, de fondo plano y diámetro de 10 cm, que permita depositar una porción de muestra representativa de la muestra de ensayo, tal que forme una capa que no exceda de $0,1 \text{ g/cm}^2$ de la superficie del fondo.



Figura 2.12. Crisol de porcelana para calcinación en horno mufla.

Para la determinación de CHN sobre muestra de análisis general se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- *Analizador elemental* marca LECO, modelo TruSpec CHN 3612, equipado con celdas de detección de CO₂ y H₂O por infrarrojos, para la cuantificación de los contenidos en carbono e hidrógeno respectivamente, y con una celda de termoconductividad para detección de N₂, y posterior cuantificación del contenido en nitrógeno.

Este equipo instrumental trabaja de forma automática y rápida (cada ensayo tiene una duración aproximada de unos 5 minutos), a partir de métodos previamente calibrados y muestras configuradas. Su funcionamiento se basa en la combustión de la muestra a una temperatura de 950 °C en un crisol con exceso de oxígeno, para asegurar la calcinación completa de la porción de muestra de ensayo, transformando en gases (CO₂, H₂O vapor y N₂) todos los componentes que se van a determinar.

El equipo dispone de sistemas de depuración y limpieza de gases y toma de alícuotas para su detección en las celdas, con objeto de obtener unos resultados precisos. Además, tiene 3 entradas de gases con diferentes funciones:

- Helio, como gas portador (inerte) de los gases de combustión.
- Oxígeno, como gas comburente para asegurar la combustión completa.
- Aire comprimido, para accionar el sistema de alimentación automático de muestras.



Figura 2.13. Analizador elemental CHN.

Para la determinación de PCS sobre muestra de análisis general se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- *Calorímetro automático*, marca IKA SHOTT, modelo C2000 Basic, que trabaja bajo un método de calorimetría isoperibólico y termostatzado a 25 °C.

La determinación calorimétrica consiste en la combustión provocada (mediante hilo de ignición) de una porción de muestra de ensayo en el interior de una bomba calorimétrica en atmósfera oxidante, en condiciones normalizadas. La liberación de energía térmica durante la combustión provoca un incremento de la temperatura del agua de refrigeración del equipo, que está controlado por el baño termostático, acoplado al calorímetro.

Para asegurar la atmósfera oxidante, el equipo dispone una entrada de oxígeno de alta pureza, a una presión de 30 bar, que asegura la combustión completa de la porción de muestra dosificada en el crisol de cuarzo. Esta muestra se coloca en forma de pastilla, para asegurar su integridad durante el ensayo, y evitar pérdidas de masa de muestra, lo que generaría una combustión incompleta.

El calorímetro debe estar previamente calibrado, mediante el uso de una sustancia de calibración certificada (ácido benzoico) para obtener su capacidad calorífica efectiva en un ensayo de combustión en las mismas condiciones de operación que los análisis en rutina.

Tras la realización del ensayo, cuya duración no se extiende más de unos 20 minutos, el calorímetro proporciona el valor del poder calorífico superior, a volumen constante, en base húmeda ($PCS_{v,bh}$). Mediante cálculos matemáticos, se aplican diferentes correcciones para determinar el poder calorífico inferior, a presión constante, en base húmeda ($PCI_{p,bh}$), parámetro de interés para evaluar la capacidad energética de una biomasa.

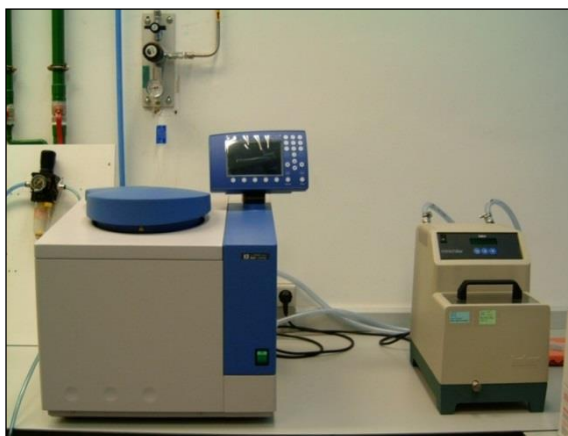


Figura 2.14. Calorímetro automático acoplado a baño termostático.

- *Baño termostático*, marca IKA HUBER-SCHOTT, modelo Minichiller, acoplado al calorímetro mediante dos conexiones de entrada y salida del agua circulante que recoge el calor generado en el interior de la bomba calorimétrica, en forma de aumento de temperatura del agua de refrigeración.
- *Prensa empastilladora*, marca IKA WERKE, modelo C21, que permite la preparación de las porciones de muestras de ensayo en forma de pastillas redondas, aplicando la fuerza mediante pistón accionado por una palanca roscada.



Figura 2.15. Prensa empastilladora.

2.3.2. Procedimientos de análisis espectroscópicos

La segunda fase de esta metodología consiste en obtener la información espectral (espectros de absorbancia) de todas las muestras analizadas previamente, que serán relacionados de forma biunívoca con su muestra correspondiente para llevar a cabo el tratamiento quimiométrico.

Antes de realizar los espectros sobre las muestras, es necesario configurar el procedimiento general de análisis espectroscópico, definiendo los parámetros técnicos que garanticen el registro adecuado de todas las absorciones sobre todo el conjunto inicial de muestras, de una forma homogénea y bajo las mismas condiciones. Factores de especial relevancia en el análisis espectral, como el análisis de la **linealidad** de la respuesta NIRS o la selección del **rango espectral**, deben ser objeto de estudio para establecer un método de análisis espectroscópico óptimo.

Evaluación de respuesta NIRS. Análisis de linealidad

Existen diferentes factores y condiciones de ensayo que, en función del tipo de muestra a analizar, pueden afectar a la absorción de la radiación de luz durante el análisis espectroscópico. Estos factores se necesitan evaluar, con objeto de asegurar una homogeneidad en el registro de absorciones (respuesta NIRS), adquirir la mayor cantidad de información espectroscópica posible y garantizar la fiabilidad de los siguientes procesos de calibración y validación del modelo NIRS.

Con carácter general, la respuesta NIRS que experimenta el análisis de una muestra sólida puede verse condicionada por los siguientes factores:

- *Cantidad de muestra.*

La muestra se deposita en un vaso de cuarzo cilíndrico. La cantidad máxima de pelets que puede contener este vaso es de algo más de 400 g, aunque puede variar ligeramente en función de la densidad aparente (o a granel) de cada muestra. Con carácter general, cuanto más masa sea posible analizar de una muestra en el equipo NIRS, mayor información espectroscópica será posible extraer de ella y mayor garantía se obtendrá del registro de las absorbancias. Por lo tanto, se establece una cantidad fija de 400 g para el análisis espectroscópico de todas las muestras.

- *Condiciones ambientales. Temperatura y humedad relativa.*

La temperatura suele constituir un factor determinante en el comportamiento espectroscópico de materiales y sustancias que contienen elevados contenidos de humedad. Desde un punto de vista espectroscópico, la temperatura tiene un efecto directo en el espectro NIR, relacionado con los enlaces de hidrógeno [14] por lo que, en función del producto a analizar, es habitual que los modelos NIRS lo contemplen [15], puesto que la metodología de factorización PLS proporciona modelos capaces de distinguir perturbaciones o modificaciones debidas a la temperatura.

Un aumento de la temperatura de la muestra provoca una disminución en el número de puentes de hidrógeno entre moléculas, y por lo tanto, un aumento en los grupos hidroxilo (OH) libres. Además, los puentes de hidrógeno debilitan los enlaces covalentes de estos grupos hidroxilo, provocando que vibren a frecuencias más bajas.

Relacionado con la humedad de la muestra, el aumento de la temperatura también reduce la intensidad de las bandas de estiramiento de los grupos OH [16]. Por lo tanto, los cambios de frecuencia e intensidad de las bandas de grupos OH están directamente relacionados con la fuerza del enlace de hidrógeno, que a su vez es dependiente de la temperatura, con lo que, en algunos casos, variaciones inferiores a 5 °C son capaces de inducir errores significativos en las predicciones NIRS [17].

No es recomendable desarrollar modelos de calibración NIRS en unas condiciones ambientales ideales porque, aunque el proceso de medida con muestras termostatzadas es más puro, arrojando resultados de análisis con errores muy bajos, el resultado es un modelo insuficientemente robusto para trabajar en rutina en unas condiciones prácticas más reales, alejadas de las ideales del laboratorio [18].

Debido a la naturaleza lignocelulósica de la biomasa, la madera con la que se fabrican los pelets puede presentar fluctuaciones importantes de su humedad (puede alcanzar valores de hasta el 60 % en las primeras fases de su cadena de valor), por lo que, desde un punto de vista espectroscópico, la temperatura podría resultar decisiva en el resultado. No obstante, los pelets de madera, como biocombustible sólido densificado, presentan valores bajos de humedad (habitualmente inferior al 10 %), con lo que el efecto de la temperatura no se considera crítico. Además, con carácter general, son estables en los rangos de temperatura próximos a los empleados en el análisis espectroscópico (condiciones ambientales de laboratorio).

Por otro lado, el sistema ENplus® establece un requisito en la temperatura de almacenamiento de los pelets de madera, que debe ser inferior a 40 °C, para evitar cambios en su comportamiento, principalmente vinculados con la humedad. Según todo lo anterior, se entiende que desde temperatura ambiente hasta 40 °C, los pelets no sufren cambios conformacionales en su comportamiento espectroscópico, relacionados con la absorbancia de los grupos O–H, que puedan afectar en el espectro de la muestra.

Teniendo en cuenta esto, es recomendable medir las muestras en las condiciones reales de humedad y temperatura, y a la vez similares a las de un laboratorio. En una situación real de una planta de pelets, es posible reproducir las condiciones ambientales de un laboratorio, puesto que el propio sistema ENplus® obliga al productor a disponer de un laboratorio de control interno de calidad de producto. Por lo tanto, en la práctica no deberían existir diferencias relevantes entre las condiciones ambientales del laboratorio en planta, donde se analizarían las muestras, y el laboratorio que acoge el equipo NIRS con el que se construye la calibración del modelo de predicción.

No obstante a todo lo anterior, y con carácter general, es necesario garantizar la recogida de todos los espectros en unas condiciones ambientales similares en todo el proceso de modelado y operación del modelo, es decir, tanto en la calibración del modelo como en el análisis de muestras en rutina. Además, todas las potenciales perturbaciones o fluctuaciones que interfieren con el sistema deberán ser tenidas en cuenta en el modelo de calibración, para enseñar al algoritmo a reconocerlas y a eliminarlas.

Desde un punto de vista espectroscópico, el espectro de absorbancia del agua se observan cambios significativos en el entorno del primer sobretono a partir de diferencias de 10 °C respecto de la temperatura de la muestra [18]. Teniendo esto en cuenta, el equipo NIRS se encuentra en un laboratorio cuyas condiciones de temperatura están monitorizadas y controladas entre 20 y 25 °C, con una tolerancia permitida de ± 2 °C (siguiendo requisitos ENAC), que son fácilmente reproducibles en un laboratorio de control interno en planta. Por lo tanto, se puede considerar despreciable el efecto de la temperatura en la medida de la absorbancia de la muestra.

En cuanto a la humedad relativa, también puede ser un factor que afecte a la respuesta NIRS. La presencia ocasional de ambientes muy húmedos durante la medida puede provocar la aparición de estructuras espectrales bastante afiladas (similares a ruido) en rangos espectrales concretos (entre 7.500–6.700 cm^{-1} y entre 5.800–5.000 cm^{-1}), que se superponen a las estructuras originales, por lo que no pueden ser reconocidas. Según esto, es necesario que las medidas NIRS se realicen en unas condiciones de humedad controladas y relativamente constantes, que puedan ser reproducibles entre las del laboratorio y las del punto de control de calidad en fábrica. Si esto no fuera posible, las muestras medidas en estas condiciones no habituales de humedad relativa y que presentan estas perturbaciones no podrían ser incluidas en el conjunto de calibración.

- *Número de espectros por muestra.* Cada muestra debe analizarse en un número de réplicas tal que se garantice la adquisición de un espectro representativo de la misma.

Para sistemas complejos se suele estudiar la respuesta espectral de una muestra, de cara a establecer el número óptimo de espectros a realizar sobre cada una de ellas. A partir del espectro promedio se calcula el estadístico valor cuadrático medio (RMS, Root Mean Square), para cuantificar las diferencias espectrales entre las réplicas de un espectro y su espectro promedio [19]. Un elevado valor de RMS representa mayores diferencias entre los espectros, pudiendo deberse a una naturaleza heterogénea de la muestra o a errores en el registro de absorbancia motivado por preparaciones de muestra inadecuadas.

Teniendo en cuenta que (1) las muestras de pelets conservan una gran homogeneidad (debido a su proceso de fabricación) y (2) se asegura una preparación adecuada de las muestras, se puede concluir de forma experimental que la realización de 2 réplicas por muestra es suficiente para mantener valores bajos de RMS y minimizar el ruido espectral.

Además, se identifican otros factores que potencialmente pueden interferir en la respuesta NIRS y afectar a su linealidad, como son:

- *Granulometría / tamaño de partícula de la muestra.* El pélet de madera es un producto homogéneo con forma cilíndrica, cuyo tamaño está determinado por su diámetro y longitud medios. Todas las muestras analizadas tienen un diámetro medio de 6 mm y una longitud media entre 15-25 mm, lo que asegura una homogeneidad de tamaño suficiente para evitar distorsiones en las respuestas NIRS debidas a este factor.

- **Contenido en finos.** La presencia de partículas finas en la muestra puede interferir en la señal de absorción NIR. Para eliminar cualquier efecto asociado y mejorar la señal, se debe prestar especial atención en la etapa de preparación y acondicionamiento de la muestra (apartado 2.1.3), retirando mediante tamizado todos los finos presentes en cada muestra.

La información que proporciona el estudio de estos factores permite definir las condiciones de ensayo espectroscópico más adecuadas y las especificaciones de preparación de las muestras, para asegurar la validez de todos los espectros, minimizando la generación de valores atípicos y espectros redundantes.

Con carácter general, valores de absorbancia entre 0,7 y 1 proporcionan los mejores resultados para construir modelos de calibración NIRS, aunque en ocasiones podrían considerarse absorbancias hasta 2,5 – 3 para la calibración, puesto que los detectores empleados en el equipo NIRS aseguran la linealidad en este rango de absorbancia [18], donde la aplicabilidad de la ley de Beer en NIRS ya está demostrada.

Analizando las diferentes regiones de los espectros registrados sobre todas las muestras puede comprobarse que todos ellos presentan picos de absorbancias máximas inferiores a 2,5, por lo que se asegura la conservación de la linealidad de la señal espectroscópica en todo el rango de frecuencias para los pelets de madera.

Selección de la región o rango espectral

La definición de la región espectral (rango de frecuencias) más adecuado a las características del sistema a modelar constituye un paso crucial para obtener una correlación entre las bandas espectrales de absorción y los valores de referencia, y por ende, un modelo de predicción fiable.

A partir de la realización de espectros preliminares, es posible analizar la señal espectroscópica que proporciona una muestra de pelets de madera, con objeto de estudiar cómo es la absorción a lo largo de todo el espectro de frecuencias e identificar el rango espectral analizable, atendiendo a los valores de máxima y mínima absorción, posibles frecuencias de absorción total o ruido espectral.

Una vez acotado el potencial rango espectral a estudiar, es posible identificar las bandas de absorción de diferentes grupos funcionales asociados potencialmente a cada parámetro a modelar. La Figura 2.16 muestra el espectro NIR de absorción del agua, en el que pueden distinguirse una subregión de absorción total, entre 5.200 – 4.000 cm^{-1} , y una fuerte contribución de ruido espectral por debajo de 4.000 cm^{-1} . En este ejemplo, únicamente la subregión identificada como “señal analizable” debe ser empleada para establecer la calibración del método.

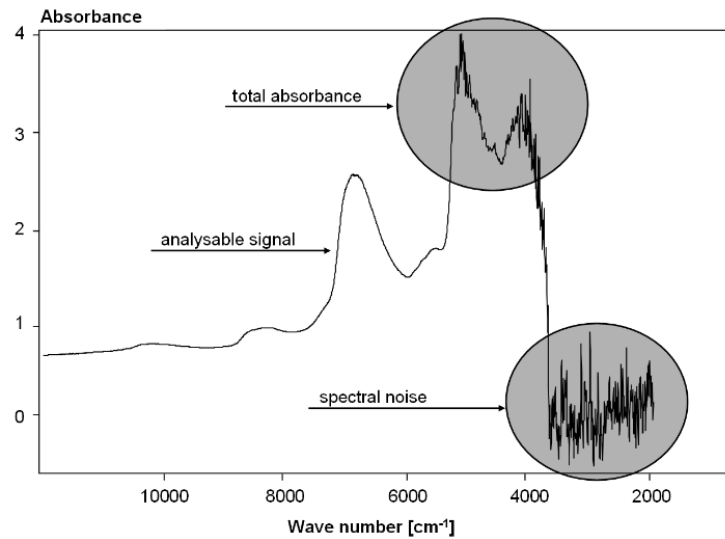


Figura 2.16. Espectro de absorción del agua, mediante transmisión.
Fuente: *Multivariate calibration*. J.P. Conzen [18]

La energía de radiación produce diferentes modos de vibración, con su frecuencia fundamental característica del tipo de enlace excitado. La interacción entre varios modos de vibración da lugar a las bandas de combinación, cuya frecuencia es combinación lineal de las frecuencias fundamentales que interaccionan.

En la región NIR las bandas son de menor intensidad que las que aparecen en la región MIR, y más anchas y difusas, debido al solapamiento de los sobretonos y diferentes bandas de combinación [20].

Con carácter general, para muestras de biomasa sólida de origen lignocelulósico, el rango espectral del infrarrojo cercano que incluye toda la información espectroscópica y en el que suelen aparecer las absorbancias más importantes es el definido entre 9.100 y 4.200 cm^{-1} . Por debajo de esas frecuencias suele aparecer ruido espectral que no aporta información relevante.

En este rango espectral, las bandas de absorción más frecuentes son debidas a enlaces covalentes que contienen átomos ligeros (con elevadas diferencias en el peso molecular), como C–H, O–H, N–H, S–H y C–O, debido a su mayor anarmonicidad [21], y que se corresponden con los primeros sobretonos y a las combinaciones de las bandas originadas por las vibraciones fundamentales de esos grupos funcionales. Precisamente esos grupos funcionales abundan en las cadenas celulósicas y en el resto componentes que caracterizan a la biomasa sólida de origen lignocelulósico.

La Tabla 2.2 muestra las frecuencias donde se registran los modos vibracionales asociados a estructuras presentes en la biomasa.

Tabla 2.2. Frecuencias de absorción específicas en espectro NIR asociadas a vibraciones espectrales vinculadas a estructuras biomásicas.

| Frecuencia (cm ⁻¹) | Modo de vibración | Estructura |
|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 6.188 | Primer sobretono O–H | =CH ₂ |
| 5.612 | Primer sobretono C–H | Celulosa |
| 5.274 | Tensión O–H, Tensión C–O | C=O; CO ₂ H |
| 4.931 | Segundo sobretono C=O | CONH ₂ |
| 4.413 | Combinaciones de bandas O–H, C–O | Celulosa |

Las absorciones producidas por estos grupos funcionales se relacionan con medidas directas de los parámetros HUM, CHN y O, a través de las interacciones entre los enlaces covalentes de las diferentes moléculas que están presentes en la madera, por lo que es de esperar que se obtengan modelos de predicción más precisos para estos parámetros.

Desde un punto de vista espectroscópico, los parámetros CEN y PCS se determinan de forma indirecta, puesto que las absorciones registradas no se pueden vincular linealmente con los valores medidos. En el caso del PCS, aunque a priori no constituya una magnitud que represente una concentración que se relacione directamente con algún grupo funcional, es razonable pensar que sí que lo está, debido a la alta correlación que guarda con las concentraciones de carbono e hidrógeno, vinculado a sus calores de formación [22]–[24].

Todos los espectros sobre las muestras de pelets se registran en el mismo rango espectral base, aunque cada modelo podrá tomar la información espectroscópica en diferentes intervalos reducidos de frecuencias, en función de los grupos funcionales a los que pueda estar asociado.

La Figura 2.17 muestra un ejemplo de espectro NIR donde se identifican las absorciones de las bandas y sobretonos correspondientes al agua y a los grupos funcionales C–H y O–H sobre una muestra de biomasa lignocelulósica.

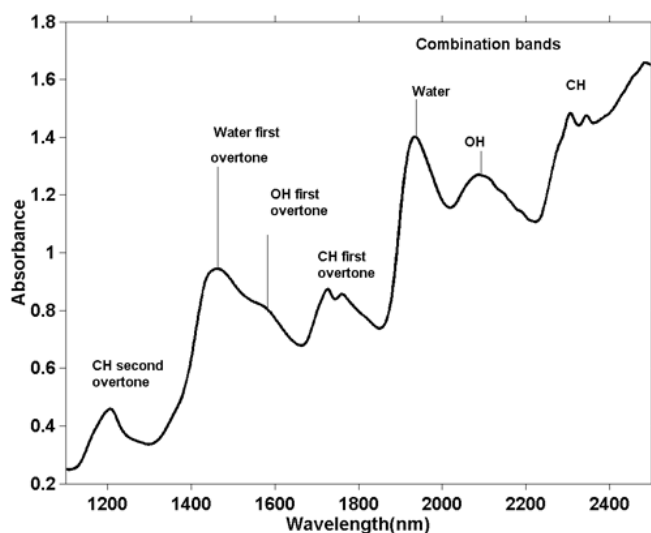


Figura 2.17. Espectro NIR de bandas de absorción y sobretonos del agua y de los grupos C–H y O–H sobre una muestra de biomasa.

Como complemento a la figura anterior, en la Figura 2.18 se presenta un ejemplo real de muestras de eucalipto donde se identifican las regiones de absorciones debidas a las bandas vibracionales y sobretonos [25].

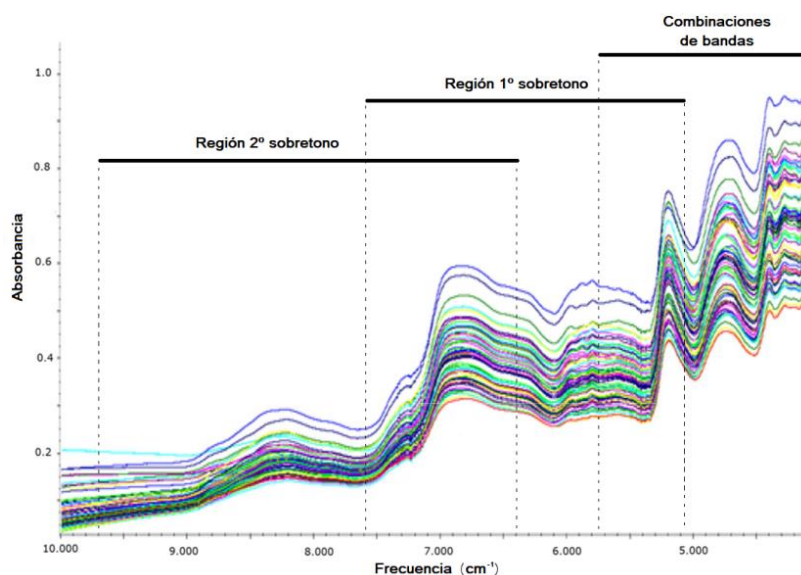


Figura 2.18. Identificación de regiones de bandas y sobretonos en espectros NIR de sistema de 64 muestras de madera (*Eschweilera odora*). Fuente: [26]

Establecimiento de método de ensayo espectroscópico

En la espectroscopía NIR es necesario estudiar las características tipológicas de la muestra a analizar, con objeto de seleccionar (1) la modalidad espectroscópica del equipo NIRS disponible, (2) la sonda de captación de la absorción de la luz incidente y (3) la configuración del método de ensayo que mejor se adaptan a ella y proporcionan la mayor información espectroscópica posible.

La tipología de los pelets de madera como muestras de ensayo espectroscópico puede definirse con las siguientes propiedades:

- Es un material sólido de origen lignocelulósico.
- Está formado por biomasa densificada, por lo que tiene elevada densidad aparente (entre 600 y 700 kg/m³).
- Está formado por gránulos de formato cilíndrico, de diámetro fijo (6 mm) y longitud media variable (entre 15 y 25 mm).
- Carece de partículas finas, puesto que previamente han sido retiradas.
- Tiene una composición físico-química homogénea.
- Presenta espacios intersticiales entre los propios pelets.

Como resultado de diversos análisis espectroscópicos previos realizados con los diferentes sistemas de detección de absorción infrarroja, y teniendo en cuenta la tipología de la muestra, el método de ensayo espectroscópico selecciona la **reflectancia** como técnica espectroscópica más adecuada para analizar las muestras de pelets, por la cual, el equipo NIRS detecta y analiza la radiación reflejada por la muestra de ensayo como respuesta a la radiación recibida.

En el análisis espectroscópico de las muestras se empleó el módulo de esfera integradora (macroesfera rotativa, SMS) diseñado para la medida directa de un área de muestra de 15 mm² de diámetro. En este dispositivo, la muestra se introduce en el vaso de cuarzo, que una vez acoplado dentro de la superficie de la esfera integradora va girando, con lo que la superficie irradiada representa una corona circular 34,7 cm² de área.

En este modo se utiliza un detector de PbS que permite cubrir un rango espectral máximo de 12.800–3.600 cm⁻¹. De forma práctica y a través del software de control del equipo OPUS™, se establece el método de ensayo espectroscópico más adecuado para medir la concentración de cada parámetro y obtener la mejor respuesta NIRS. Esto es posible mediante la definición de diferentes factores y especificaciones instrumentales configurables del equipo NIRS:

- Rango espectral: se estableció el intervalo espectral de trabajo en 12.500–4.000 cm⁻¹.
- Número de escáneres: se realizaron 64 barridos (scans) por espectro sobre la muestra.
- Resolución: 16 cm⁻¹.

En este rango de la región NIR se obtuvieron 2 espectros por cada muestra de pelets, donde el tiempo de adquisición para cada par de espectros fue de 20,22 segundos.

La Tabla 2.3 muestra las especificaciones técnicas configuradas en el equipo NIRS y empleadas para la adquisición de todos los espectros de este trabajo.

Tabla 2.3. Especificaciones establecidas para la configuración instrumental del análisis espectroscópico.

| Variable / Parámetro | Especificación |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Modalidad espectral | Absorbancia por reflectancia |
| Rango espectral | 12.500–4.000 cm ⁻¹ |
| Tipo de sonda empleada | Macroesfera rotativa (SMS) |
| Número de scans | 64 |
| Número de réplicas por muestra | 2 |

Realización de ensayos. Adquisición de espectros NIR

De forma previa a la adquisición del primero de los espectros es necesario realizar una calibración de la señal de luz de la sonda de emisión comprobando el pico del interferograma con la ayuda del software de control OPUS™. El interferograma representa la señal en dominio tiempo, y se convertirá mediante transformada de Fourier en el espectro, que representa la señal en dominio frecuencias. Su pico determinará la calidad de la señal que dará lugar al espectro de cada una de las muestras procesadas, y por lo tanto, a la calidad de la información espectroscópica obtenida.

Esta calibración consiste en fijar la posición exacta del pico, para asegurar que la señal de absorbancia que recoja el detector es adecuada y que todos los espectros están realizados en las mismas condiciones de operación, para que puedan ser tratados de la misma forma. Una vez guardada la posición del pico, es posible generar todos los espectros posibles, siempre que no se modifiquen las condiciones de trabajo del equipo NIRS.

Antes de proceder al análisis de las muestras, es necesario realizar la medición de un espectro de referencia o **background**, para compensar posibles efectos cambiantes que pueden afectar al

funcionamiento del equipo NIRS entre periodos largos de análisis entre unos conjuntos de muestras y otros. Si se pretende analizar conjuntos amplios de muestras, sólo será necesario realizar un espectro de referencia antes de dar comienzo la sesión durante la misma jornada. Si se prevé trabajar durante varias jornadas seguidas, puede ser recomendable realizar un espectro de referencia diario, por si las condiciones ambientales del laboratorio se han visto modificadas.

Una vez configurado el método de ensayo que optimice la recogida de la mayor información espectroscópica (la mayor absorción posible de luz), se procede a la adquisición sistemática de espectros (escaneado) sobre todas las muestras disponibles. En el registro de espectros debe asegurarse la replicación del procedimiento para todas las muestras (mismo método de ensayo), con objeto de que el análisis espectroscópico posterior sea adecuado y permita utilizar la mayor información posible.

Cada espectro promedio recogido sobre cada una de las muestras del conjunto total refleja las transiciones cuantizadas vibracionales producidas por la interacción entre la radiación de luz emitida por la lámpara del espectroscopio y las moléculas que forman la materia sólida de la muestra, en el rango espectral seleccionado.

Para acoger la muestra de ensayo se emplea un vaso rígido cilíndrico, con fondo de cuarzo totalmente transparente. Se vierte la muestra en el interior del vaso y se facilita el asiento de la muestra de pelets en el interior del vaso y la ocupación de los intersticios vacíos, aplicando manualmente una ligera vibración. Se sitúa el vaso en la esfera integradora.

El software del equipo NIRS registra y codifica la muestra y permite la realización, por triplicado y de forma secuencial, del análisis espectroscópico, arrojando como resultado una curva o espectro de absorbancia de la muestra en el rango espectral de infrarrojo cercano definido previamente.

Del análisis espectroscópico triplicado se obtiene un espectro promedio de cada una de las muestras. La obtención del espectro promedio constituye la primera de las medidas de pre-procesamiento de los datos espectroscópicos que se suelen aplicar, de cara a reducir parcialmente el ruido espectral.

La Figura 2.19 muestra una superposición gráfica de 375 espectros medios registrados y almacenados. De un análisis preliminar puede observarse un comportamiento similar en todas ellas, por el que las mayores absorbancias obtenidas se presentan a frecuencias más bajas. Para frecuencias más altas (a partir de 10.000 cm^{-1}) se observan absorciones más bajas, y con mayor presencia de ruido espectroscópico.

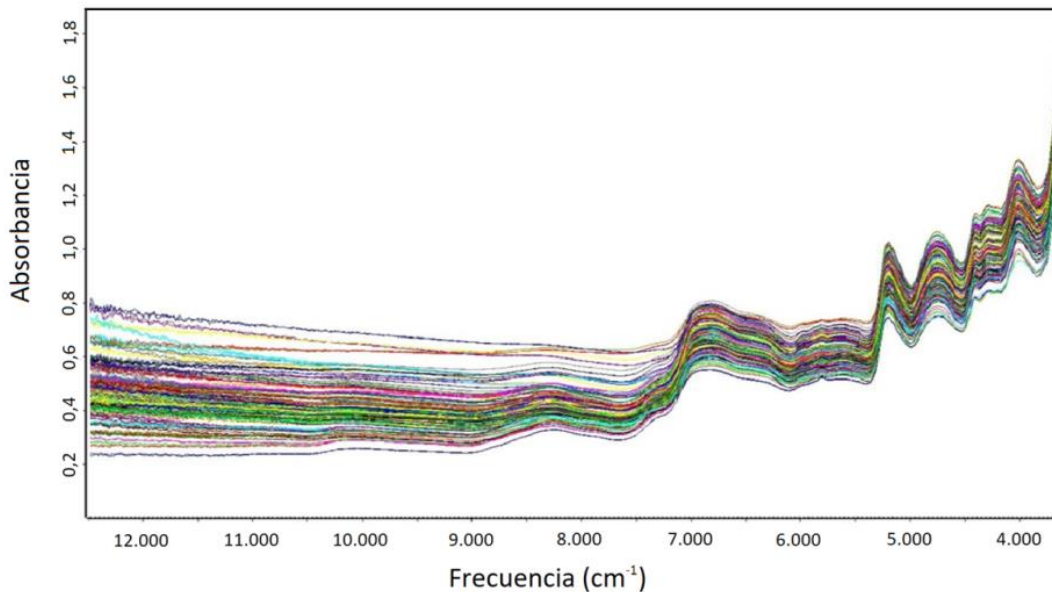


Figura 2.19. Espectros de las 375 muestras de pelets de madera analizadas.

Equipos empleados

En el tamizado de cada muestra de pelets fue empleado un tamiz circular de 200 mm de diámetro, de chapa perforada, cuyos orificios redondos tienen un diámetro de 3,15 mm, siguiendo la norma ISO 3310-2:1999 [27]. El proceso de tamizado es manual, y debe garantizar que todas las partículas finas inferiores a 3,15 mm atraviesen el tamiz y se separen de la muestra, para evitar que puedan interferir en el espectro de absorción.

Apoyados el tamiz y el recogedor sobre una superficie plana, se aplican movimientos circulares continuos, siguiendo la norma UNE-EN ISO 18846:2017 [28]. Los finos son recogidos en el plato recogedor que está encajado bajo el tamiz.

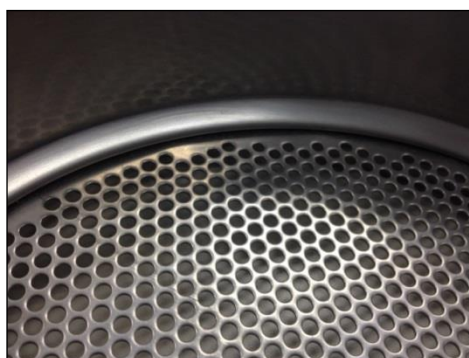


Figura 2.20. Detalle de tamiz de chapa perforada de 3,15 mm.

Los ensayos espectroscópicos sobre todas las muestras de pelets se han realizado con el equipo espectrofotómetro FT-NIR con transformada de Fourier, marca BRUKER-OPTIK, modelo MPA (Multi Purpose Analyzer), multisonda, y está equipado con el software quimiométrico OPUS/QUANT™ versión 7.0, para el tratamiento de los datos espectrales y construcción de los modelos de predicción NIRS.

El equipo NIRS dispone de diferentes canales de medida y detectores de absorción de luz en el espectro de infrarrojo cercano, que se emplean en función de la tipología de las muestras a analizar.



Figura 2.21. Imagen del equipo NIRS durante el ensayo de una muestra de pelets, con el canal de medida de esfera integradora.

Para acoger la muestra de ensayo durante el análisis espectroscópico se emplea un vaso de cuarzo cilíndrico con fondo transparente, de un diámetro de 100 mm, preparado para el análisis rotatorio.



Figura 2.22. Accesorios de soporte rotatorios de muestra del equipo FT-NIR.

2.3.3. Selección de los conjuntos de calibración y validación

A partir del conjunto total de muestras disponibles se determinan de forma aleatoria el conjunto de **muestras de calibración**, con el que se desarrolla el tratamiento quimiométrico experimental, y el conjunto de **muestras de validación**, como procedimiento de validación externa del modelo.

La selección de estos conjuntos constituye una etapa crítica en el proceso de construcción de un modelo de calibración NIRS, mucho más de lo que a priori pudiera intuirse, puesto que está directamente relacionado con la fase de aprendizaje del método (entrenamiento del método), es decir, el conjunto de muestras de calibración sirven para que el modelo de predicción “aprenda” a predecir el valor desconocido del parámetro deseado. Por lo tanto, una buena y amplia selección del conjunto de calibración contribuirá a garantizar una ecuación de calibración que proporcione predicciones más exactas y precisas, puesto que el sistema será capaz de reconocer cambios estructurales más pequeños de las muestras en los datos espectroscópicos.

De forma general, existen algunas estrategias y recomendaciones prácticas orientadas a desarrollar los mejores métodos de predicción NIRS posibles, en función de los procesos productivos del tipo de muestra a controlar y del rango de concentraciones del parámetro a determinar. Algunas de ellas son las siguientes:

- El empleo de conjuntos de muestras más grandes para construir un modelo de predicción NIRS está relacionado con calibraciones más fiables y robustas.
- En la práctica, el conjunto total de muestras puede contener algunas que pueden llegar a desestimarse por diversas razones (errores en los métodos de referencia, preparación de muestra inadecuada, espectros duplicados, etc). Estas muestras, consideradas no aptas, son clasificadas como valores atípicos u *outliers*, que deberán eliminarse. Existen métodos quimiométricos útiles para identificarlos.
- En ocasiones, los métodos de referencia empleados para analizar el conjunto total de muestras son lentos y costosos, por lo que el número de muestras a emplear puede verse limitado. Aunque dependerá del tipo de muestra y del parámetro que se pretende predecir con el modelo NIRS, en la práctica puede considerarse un conjunto robusto aquel que se desarrolla a partir de 200 muestras válidas disponibles [29].
- El conjunto de muestras de calibración y validación deben, en la medida de lo posible, distribuirse y cubrir de forma homogénea el rango de trabajo (concentración del parámetro) en el que se desea modelar el método analítico NIRS y ser representativas de toda la variabilidad química y física que presente la muestra, no sólo de la variable a medir en cuestión, sino también de otras variables asociadas a la naturaleza de la muestra (p.e. origen de materia prima, ciclos de producción, etc). La herramienta PCA o “Análisis de Componentes Principales” permitirá una selección adecuada de las muestras.
- El modelo de calibración deberá reforzarse con un número de muestras suficiente para contener toda la variabilidad del sistema a construir, buscando un equilibrio entre el conjunto de muestras de calibración frente a las de validación. De forma práctica, las muestras de calibración comprenderán aproximadamente el 80 % del conjunto total de muestras disponibles, y las muestras de validación constituirán el 20 % restante.

2.3.4. Pre-procesamiento de los datos y análisis quimiométrico multivariante

Recopilados los espectros de todas las muestras que integran la población espectral, sobre ellos se establece una metodología de pretratamiento o **pre-procesamiento espectral**, orientada a mejorar calidad de la información espectroscópica, eliminar las contribuciones no deseadas y reducir las perturbaciones (ruido espectral), lo que simplificarán los modelos de predicción e intensificarán la señal del parámetro de interés, proporcionando predicciones más precisas.

No siempre la aplicación simultánea de todos los pre-procesamientos de datos sobre un conjunto de espectros permite alcanzar los mejores modelos ni la mayor calidad de predicción. Por lo tanto, la bondad de los diferentes pre-procesamientos de datos sólo es posible mediante un proceso experimental de “prueba y error”.

Para optimizar la precisión y calidad de los modelos reduciendo el ruido y los efectos de dispersión de los espectros adquiridos, se emplean herramientas matemáticas, métodos de pre-procesamientos de datos y de corrección de dispersión. Los más comunes se describen con detalle más adelante.

Análisis de componentes principales (PCA)

La mayoría de las técnicas espectroscópicas tienen una alta correlación espectral entre las frecuencias (variables linealmente dependientes). Esto conlleva un inconveniente importante en el desarrollo de métodos de predicción cuantitativos y cualitativos basados en cálculos multivariantes, puesto que es necesario que las variables a determinar sean linealmente independientes [30].

La descomposición de la información espectral en componentes principales (PCA) constituye una de las técnicas estadísticas más comúnmente empleadas para la síntesis de los datos espectroscópicos y la reducción de la dimensión del sistema (número de variables), puesto que condensa la información contenida en los datos espectrales sin pérdidas relevantes, eliminando la correlación espectral [19].

El tratamiento quimiométrico basado en el análisis PCA considera matemáticamente los datos espectroscópicos en forma matricial, con los valores de absorbancia ordenados por filas (“*n*” espectros) y columnas (“*p*” puntos o frecuencias). El objetivo del análisis PCA es **factorizar** (identificar unidades de información independientes) la matriz de datos espectrales “*x*”, reduciendo su dimensionalidad, sin perder significancia en el sistema, y encontrar las direcciones de máxima variabilidad en que están agrupados los datos en el espacio de dimensión ‘*d*’ utilizando un número inferior de nuevos ejes representativos, o **componentes principales**, que expliquen la información espectroscópica de partida.

En esa factorización, la matriz *nxd* se corresponde con los “**scores**”, o coeficientes que representan cómo los espectros son descritos por los factores (matriz *dxp*).

$$\begin{bmatrix} X_{1,1} & \cdots & X_{1,p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n,1} & \cdots & X_{n,p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{1,1} & \cdots & m_{1,d} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ m_{n,1} & \cdots & m_{n,d} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} k_{1,1} & \cdots & k_{1,p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{d,1} & \cdots & k_{d,p} \end{bmatrix}$$

Donde:

- $x_{n,p}$ es la matriz de datos espectrales, para n espectros y p puntos (frecuencias).
- $m_{n,d}$ es la matriz de “scores”, para n espectros y d scores de cada espectro.
- $k_{d,p}$ es la matriz de factores, para d scores y p puntos.

El conjunto de nuevos componentes principales (denominados factores PLS o rango del modelo), resultado de la aplicación del análisis PCA, serán una combinación lineal de las variables originales (espectros NIR), que además serán independientes entre sí (no correlacionados). El número óptimo de componentes principales se determinará en función de su capacidad para explicar la mayor información espectroscópica posible de los datos originales.

El primero de los componentes principales (PC) es la combinación lineal de las k variables que explica la mayor y más importante información espectroscópica original, representando la mayor variabilidad. El segundo, ortogonal al primero, representa una mayor variabilidad del sistema, una vez restada la del primero. De forma secuencial, el resto de componentes van representando paulatinamente menor variabilidad que el anterior, hasta contemplar un número determinado de PC que expliquen una cantidad de información espectroscópica considerada relevante. En el momento en que un componente adicional no aporte una explicación significativa al sistema (no mejora significativamente el modelo), se habrá alcanzado el número óptimo de componentes principales (rango óptimo del modelo). Los últimos componentes principales suelen describir las variaciones debidas al ruido espectral.

El concepto de la transformación de las variables en los nuevos componentes principales puede explicarse en el ejemplo de la Figura 2.23, donde se transforma un sistema de variables en 3D a nuevos componentes principales en 2D.

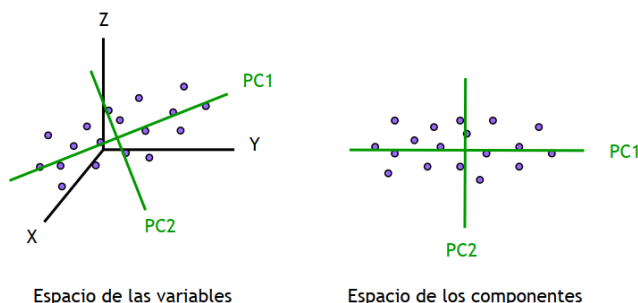


Figura 2.23. Transformación de las variables en 3D a los nuevos componentes principales en 2D.

La Figura 2.24 muestra una representación gráfica de la variabilidad explicada del sistema frente al número de componentes principales.

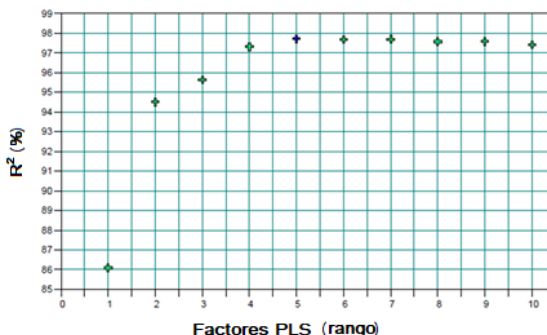


Figura 2.24: Variabilidad explicada de un sistema frente al número de componentes principales.

El análisis PCA reducirá el amplio espacio espectral 'k' hasta un pequeño número de componentes principales óptimos, todos ortogonales entre ellos. Una vez establecido el número óptimo de forma experimental y con la ayuda del software para el tratamiento de datos, es posible visualizar todos los espectros en el espacio de las componentes principales.

El empleo de la herramienta *Score Plot*, o gráficos de puntuación entre dos componentes principales, permite identificar aquellos espectros que no deberían pertenecer al conjunto de calibración, bien porque se desvían del resto del conjunto, o porque son muestras redundantes (espectros duplicados o que no aportan información relevante) y presentan una alta colinealidad (elevada correlación lineal entre espectros).

Los *scores* permiten visualizar variaciones en los datos en un menor número de dimensiones. El gráfico de scores de los componentes principales que mayor fuente de variabilidad explican (p.e. PC1 vs PC2) muestra posibles relaciones entre muestras y también suele evidenciar la existencia de outliers, o al menos permite identificar muestras candidatas a serlo.

La Figura 2.25 muestra un ejemplo de gráficos de puntuación (scores) de sistemas de muestras que presentan colinealidad y que permiten la detección de outliers.

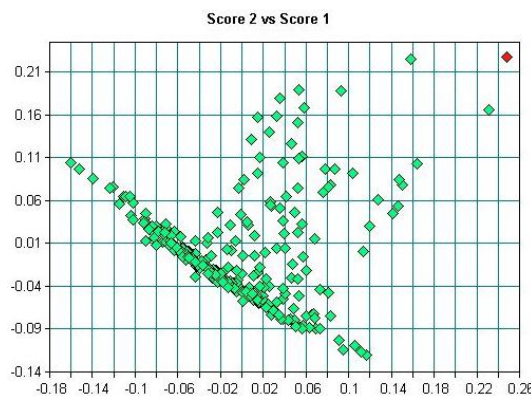


Figura 2.25. Ejemplo de gráfico de puntuación de scores (PC1 vs PC2).

Detección de valores atípicos (outliers)

Por definición, un valor atípico u *outlier* es una observación que es numéricamente distante del resto de los datos del conjunto, es decir, existe una gran discordancia entre el valor real de referencia y el predicho. Esta discordancia puede deberse a procesos de análisis erróneos, o puede corresponderse con muestras de diferente naturaleza al resto de la población que han sido incluidas previamente por error. Por regla general, los tratamientos estadísticos derivados de los conjuntos de datos que incluyen valores atípicos serán frecuentemente engañosos, por lo que se recomienda siempre aplicar técnicas estadísticas que permitan identificarlos y eliminarlos.

En un proceso de calibración de un método de análisis es posible apoyarse en algunas herramientas estadísticas y computacionales, aunque la labor de identificar correctamente si una muestra es o no un outlier es en última instancia responsabilidad del analista, no del software empleado. Es posible que el software proponga el etiquetado de outlier a una muestra que se aleja del comportamiento general del resto de muestras, pero debe estudiarse con detalle si esa muestra lo es realmente, o si

por el contrario representa una mayor variabilidad natural del sistema que se quiere medir y del método que se quiere calibrar, resultando una muestra “incómoda” de admitir.

Un outlier suele estar caracterizado principalmente por presentar valores elevados de residuos espectrales, es decir, grandes diferencias entre el valor real y su predicción. Habitualmente los outliers existentes en una población de muestras suelen identificarse y eliminarse en un mismo proceso de validación interna, mejorando la precisión del modelo. Sin embargo, en ocasiones, en algunos sistemas los outliers son más frecuentes y van surgiendo de cada ciclo de validación del modelo, teniendo que ser eliminados de forma secuencial en diferentes validaciones sucesivas.

La credibilidad de la predicción que ofrece un modelo quimiométrico para una determinada muestra se evalúa a través de dos parámetros estadísticos: la **distancia de Mahalanobis** y los **residuos espectrales**. Además, en la práctica, el riesgo de que se produzcan errores en las calibraciones es muy bajo o casi nulo cuando se utilizan estas variables durante el análisis rutinario de muestras desconocidas [31].

La **distancia de Mahalanobis** representa una comparativa entre la estructura espectral del conjunto de muestras de calibración y las estructuras de los espectros de las muestras a analizar, es decir, cuantifica cómo de diferente es el espectro de la muestra a analizar respecto del espectro promedio de la población. Si un espectro contiene estructuras que no se ajustan al resto del conjunto, o si el valor de predicción que toma se aleja del rango de calibración, se produce un incremento significativo de la distancia de Mahalanobis, postulándose así como posible outlier. Cuanto peor es la correlación entre los espectros de las muestras empleadas para validar el conjunto de datos de calibración (en el proceso de validación cruzada, apartado siguiente), mayores serán las distancias de Mahalanobis.

El cálculo de los **residuos espectrales** es otra herramienta matemática útil para evaluar la bondad de la predicción de una muestra, permitiendo así identificar la presencia de outliers en un conjunto de calibración. Esta magnitud representa la diferencia entre el espectro medido de una muestra y el espectro esperado teóricamente a partir de los factores del modelo de calibración, es decir, la diferencia entre el valor de referencia y el valor predicho. Cuanto menor sea esta magnitud, mejores predicciones ofrece el modelo, así que es inmediato concluir que cuando estos residuos adoptan valores elevados, existen indicios claros de que la muestra en cuestión pueda tratarse de un outlier.

En ocasiones resulta sencillo identificar visualmente aquellas muestras que se desvían de las características generales del resto de la población de muestras, y que pueden catalogarse directamente como outliers. En general, las herramientas quimiométricas son capaces de detectar estas muestras anómalas, por lo que, en procesos de calibración NIRS para análisis cuantitativo, es preferible confiar que el propio método, empleando sus herramientas estadísticas, sea capaz de detectarlos.

En el caso de los pelets, el proceso de detección de outliers puede llegar a identificar muestras analizadas que no se corresponden con la naturaleza leñosa de la gran mayoría de la población muestral, pudiendo identificarse, por ejemplo, muestras de pelets elaborados a partir de biomásas agrícolas no leñosas (cañote, paja, etc) u otras biomásas de origen industrial, cuyas características son sensiblemente diferentes al del resto de muestras.

No obstante, con objeto de dar robustez a un modelo, en ocasiones es aceptable dar cabida a una característica específica de esas muestras “anómalas” que interese incorporarse y representarse con el modelo. Por lo tanto, de cara a elaborar un modelo robusto y fiable en el tiempo, esas muestras deberían mantenerse en el modelo y tratar de alimentarlo (aprendizaje del modelo) con más muestras similares. De esta forma, el modelo podría ser capaz de ofrecer buenas predicciones para estas muestras, habitualmente en rangos de valores alejados del resto.

Pre-procesamientos matemáticos.

Existen diferentes técnicas matemáticas que se emplean para la transformación de los datos espectrales, corrigiendo la dispersión y derivaciones del espectro original, con objeto de que las señales puedan ajustarse mejor a la Ley de Lambert-Beer [32].

Los pre-procesamientos matemáticos más utilizados son:

- **Promedio de espectros.**

La realización de varios espectros de una misma muestra y el cálculo del espectro promedio de todos ellos suele reducir el ruido espectral, mejorando el ratio señal/ruido, puesto que se considera este ruido de naturaleza aleatoria.

- **Suavizado espectral.**

Los métodos de suavizado espectral se emplean para reducir matemáticamente el ruido aleatorio o incrementar la relación señal/ruido [33].

- **Variable normal estándar o normalización vectorial (SNV, Standard Normal Variate).**

Se utiliza principalmente para corregir el efecto de dispersión sobre la línea base (scattering) producido, por ejemplo, por las diferencias en el tamaño de partícula de muestras sólidas [34]. El efecto “scattering” es la dispersión de la radiación incidente debido principalmente a factores físicos de la muestra escaneada, como la textura, el tamaño y la geometría de las partículas, provocando variaciones no deseadas en los datos espectrales NIR [11], [35].

Matemáticamente este pretratamiento se aplica de forma análoga a la normalización vectorial estadística, restando el valor promedio (\bar{x}) de la absorbancia a los valores de cada espectro (x_n en cada longitud de onda), y dividiendo entre la desviación estándar (s).

$$x'_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

- **Sustracción de línea recta (SSL, Subtraction of a Straight Line).**

En cada rango de frecuencia seleccionado se ajusta una línea recta al espectro, utilizando el método de mínimos cuadrados parciales, restandose posteriormente esta línea recta del espectro respectivo. Es decir, se elimina una inclinación del cambio de línea de base [18].

- **Corrección del efecto multiplicativo de dispersión (MSC, Multiplicative Scattering Correction).**

Tiene la misma utilidad que el SNV, pero el tratamiento espectral depende del conjunto de muestras al que se aplica [36]. Este pretratamiento corrige los desplazamientos entre muestras aplicando a los espectros originales los parámetros de la recta obtenida por mínimos cuadrados, representando los valores de absorbancia de un intervalo de frecuencias en el que no absorba la muestra, frente a la absorbancia de un espectro de referencia (normalmente el espectro medio de los datos a tratar).

- **Normalización mínimo-máximo ($N_{\text{mín-máx}}$).**

El objetivo de este método de estandarización es la transformación lineal de los datos originales en valores de evaluación de índice adimensionales, en el intervalo [0,1].

- **Derivadas (1ª y 2ª orden).**

Es un pretratamiento muy empleado en espectroscopia NIR. La baja diferenciación que presentan los espectros NIR puede mejorarse aplicando la derivada de los espectros, aumentando las diferencias entre las bandas anchas y solapadas del espectro (contraste), identificándose más detalles fácilmente. La primera derivada se emplea para eliminar los desplazamientos de línea base, y la segunda para eliminar los términos que varían linealmente con la longitud de onda.

Por el contrario, esta técnica también suele aumentar el ruido, por lo que con frecuencia se aplica en combinación con un suavizado espectral, para evitar la pérdida de información [37].

- **Corrección de la señal ortogonal (OSC, Orthogonal Signal Correction).**

Permite eliminar toda aquella información contenida en los espectros que no está correlacionada con la propiedad a determinar, obteniéndose modelos de calibración más simples.

En la búsqueda de un modelo de calibración optimizado, la aplicación del método más adecuado de pre-procesamiento matemático de datos es un proceso experimental, y depende en última instancia del sistema espectroscópico analizado.

La experiencia quimiométrica dice que, con frecuencia, la sustracción de la línea base (SSL), la normalización vectorial de espectro (SNV) y la 1ª derivada suelen proporcionar mejores resultados en las calibraciones, aunque es necesario comprobar cómo se adaptan estos pre-procesamientos a los datos disponibles. En otras ocasiones, la combinación de dos métodos de pre-procesamiento de datos conduce a los mejores resultados. A veces, diferentes métodos conducen a resultados similares, así que es conveniente probar siempre con todos los métodos de pre-procesamiento posibles.

La Figura 2.26 muestra unos ejemplos de los pre-procesamientos más comúnmente empleados [18].

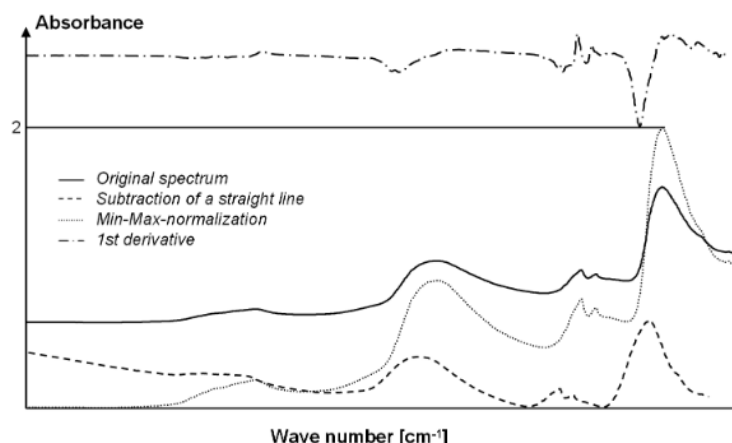


Figura 2.26. Pre-procesamientos de datos más comunes en espectroscopía NIR.

2.3.5. Construcción del modelo quimiométrico. Calibración y validación cruzada

Una vez depurada la información espectroscópica aplicando las técnicas de pre-procesamiento, eliminados los espectros redundantes y outliers, es posible afrontar el proceso de construcción del modelo de calibración, que dará como resultado una ecuación que correlacionará los valores de referencia con los espectros NIR, y proporcionará predicciones del parámetro modelado sobre muestras desconocidas.

En la fase de desarrollo de un modelo de calibración deberán tenerse en cuenta diferentes aspectos implicados en el proceso que están relacionados con las propias muestras, como el pretratamiento previo o la determinación de los intervalos espectrales y límites de cuantificación, y con el método de calibración en sí, como el número de factores PLS (componentes principales) o los errores de calibración, entre otros.

En el análisis cuantitativo de modelos quimiométricos multivariantes, el proceso de calibración permite establecer una relación lineal entre la respuesta instrumental (variables experimentales dadas por la absorbancia de un espectro NIR) y la magnitud (análisis cuantitativo) de la propiedad físico-química a determinar en la muestra, empleando un conjunto de calibración suficientemente representativo. Desde un punto de vista matemático, el resultado del proceso es una ecuación lineal formada por tantos términos como factores tenga el modelo de calibración, capaz de predecir la propiedad de una muestra desconocida [38].

La obtención de modelos de calibración robustos y que proporcionen predicciones exactas y precisas en la totalidad de muestras de una población requiere del empleo de unas estrategias matemáticas y metodológicas concretas [39].

La espectroscopía NIR es capaz de proporcionar un número elevado de variables respuesta para cada muestra, variables que no pueden ser asociadas a un solo parámetro. Esto permite desarrollar **métodos de calibración multivariantes**, capaces de relacionar múltiples variables con el parámetro a determinar sobre la muestra.

Existen diferentes métodos de calibración multivariantes. Para la construcción de todos los modelos de predicción que son abordados a lo largo de este trabajo, se aplicará la **Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales** (Partial Least Squares Regression, PLSR).

La **técnica PLSR** trabaja con todo el espectro, aunque se simplifica en una serie de variables linealmente independientes, para evitar la colinealidad de los datos. Su principal ventaja consiste en que no es necesario seleccionar frecuencias para el desarrollo del modelo, aunque esto puede dificultar la interpretación química en algunos casos. PLSR asume que la información espectral es función de un pequeño número de variables linealmente independientes. Sin embargo, el cálculo de las variables no sólo está basado en los datos espectrales, sino también en los valores de referencia del parámetro medido para cada muestra.

Con carácter general, el **modelo de regresión PLS** es el método más utilizado en las aplicaciones NIRS, siendo un método de calibración multivariante muy apropiado para correlacionar los espectros NIR con la concentración del componente o parámetro de interés. Como gran potencialidad del método de regresión PLS puede decirse que es capaz de distinguir en el espectro entre estructuras analíticamente relevantes y estructuras analíticamente no relevantes o despreciables.

El software instalado en el equipo NIRS empleado en este trabajo utiliza este método para llevar a cabo el desarrollo de las ecuaciones de calibración. Cuando se trabaja con métodos de regresión PLS, es fundamental establecer un número óptimo de factores o términos para el ajuste del modelo. Para ello se aplica el método de validación cruzada, que facilita la identificación del número óptimo de factores PLS.

El número óptimo de factores PLS (rango del modelo) determina la calidad del modelo. Tan perjudicial para el modelo es el exceso de factores a considerar (sobreajuste u **“overfitting”**), como el defecto en los mismos (**“underfitting”**). En el primer caso se consideran cambios estructurales del espectro innecesarios, incluyendo ruido al sistema [40] y destruyendo el modelo. En el segundo, el modelo selecciona un número escaso de factores que no son capaces de recoger toda la información espectral importante del sistema, lo que repercutirá en predicciones más pobres. El método de regresión PLS proporciona el número óptimo de factores, garantizando predicciones aceptables con los mínimos errores posibles.

El método de regresión PLS a emplear en los métodos de calibración multivariante aplicado al análisis cuantitativo está basado en la determinación de una propiedad “Y” de un sistema a través de la medida de un parámetro “X”, para obtener la función de calibración “b”, expresado todo ello de forma matricial:

$$[Y] = [X] \cdot [b] \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$[b] = ([X^T] \cdot [X])^{-1} \cdot [X]^T \cdot [Y] \quad (\text{Eq. 2.3})$$

donde:

- Y es la matriz de valores de referencia de las concentraciones del parámetro a medir.
- X es la matriz de valores de absorbancia de cada espectro en cada longitud de onda.
- X^T es la matriz transpuesta de la matriz X .

En una primera fase de calibración, conocida la matriz X de los datos espectrales de absorbancia del parámetro y los datos de referencia Y , la factorización matricial del sistema permite modelar la función de calibración b . En una segunda fase, esta función de calibración se aplicará a los datos espectrales de las nuevas muestras desconocidas para obtener la matriz de datos de predicción.

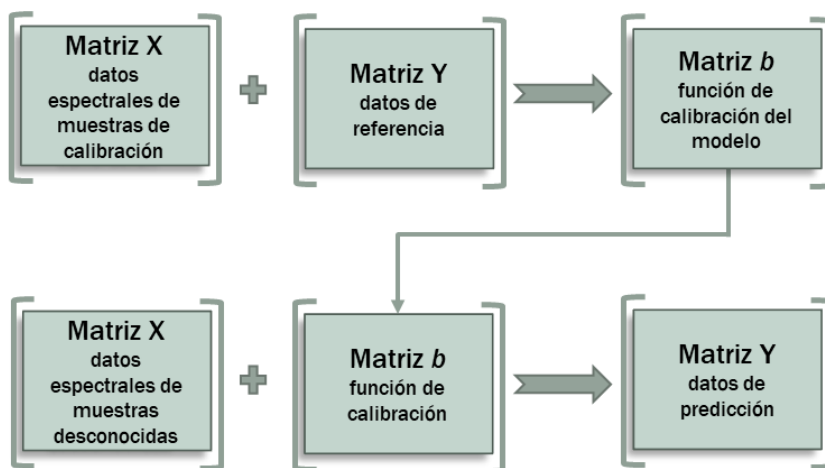


Figura 2.27. Esquema para análisis cuantitativo mediante regresión PLS.

El método de **validación cruzada** (o validación interna del sistema) determina la fiabilidad de un modelo de calibración, empleando únicamente los datos espectrales de las muestras de calibración, y se basa en el cálculo de distintas ecuaciones, bajo un proceso iterativo, que permitirá seleccionar aquella que mejor predicciones ofrezca (mejores estadísticos de predicción).

En la práctica, la validación cruzada consiste en extraer determinados subgrupos de muestras (habitualmente un 10 % de las muestras en cada iteración) del conjunto de muestras de calibración, de forma aleatoria, y emplearlos secuencialmente en validar el modelo de calibración desarrollado a partir del grupo de muestras restante. Este proceso se repite de forma iterativa hasta que todas las muestras han sido analizadas [41].

Este procedimiento puede definirse como una calibración optimizada, puesto que permite validar métodos y obtener una ecuación más real que la que proporcionaría el modelo de calibración sobre el todo el conjunto de muestras de calibración, incluso cuando no se dispone de un conjunto de muestras elevado.

La Figura 2.28 muestra un esquema simplificado del proceso de validación cruzada.

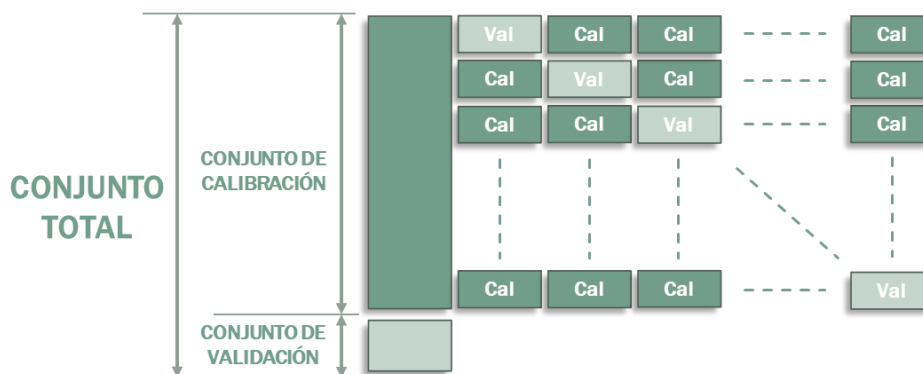


Figura 2.28. Esquema simplificado del proceso iterativo de validación cruzada.

En la validación cruzada, la precisión de la predicción de un parámetro mediante un método NIRS se evalúa calculando la variable matemática RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation), o error de validación cruzada, que mide de forma cuantitativa la precisión del modelo desarrollado.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred})^2}, \quad (Eq. 2.4)$$

donde:

- y_i^{pred} es la concentración de la muestra predicha por el modelo.
- y_i^{real} es el valor real de concentración medida por el método de referencia de la muestra i .
- n es el número de muestras del conjunto de calibración.

Por otro lado, el coeficiente de determinación (R^2_{CV}), relaciona el valor real o de referencia frente a la predicción que proporciona el modelo NIRS en validación cruzada (CV), e indica la proporción de la variabilidad existente en el sistema que puede ser explicado por el modelo. Valores elevados de R^2 proporcionan mejores resultados (predicciones más precisas). En la evaluación de este estadístico, para muestras sólidas se considera [18], [39]:

- Una calibración excelente para valores de R^2 superiores a 0,90.
- Una calibración buena para valores de R^2 entre 0,70 y 0,89.
- Una calibración aceptable para valores entre 0,50 y 0,69, permitiendo discriminar entre muestras de alto, medio y bajo contenido del parámetro medido.

El método PLS establece un límite máximo de 25 factores ($Rank \leq 25$), aunque matemáticamente es posible identificar el número óptimo de factores de la ecuación de calibración a partir de la representación gráfica de los estadísticos RMSECV y R^2 , alcanzándose cuando la adición de un factor más no reduce de forma significativa el valor del error de la validación cruzada (RMSECV) ni aumenta de forma significativa el ajuste R^2 .

De todos los modelos generados del proceso de validación cruzada, se preseleccionan los mejores modelos construidos por el software para cada parámetro modelado (RMSECV más bajos). Entre los modelos con errores más bajos, se selecciona el mejor modelo por parámetro, representado por el menor número de factores.

Otro estimador matemático empleado en la evaluación del modelo es la **desviación residual de predicción** (RPD, Residual Predictive Validation), que relaciona la desviación estándar (SD, Standard Deviation) de los datos obtenidos mediante el análisis de referencia y el error estándar de predicción de validación cruzada de los mismos (SECV, Standard Error Cross Validation) [38].

$$RPD = \frac{SD}{RMSECV} \quad (Eq. 2.5)$$

De forma orientativa, un modelo NIRS proporciona una predicción aceptable cuando el valor RPD es superior a 2,5–3,0, si bien en los casos en los que la desviación estándar (SD) es baja (menor de la unidad) no es necesario que alcance esos valores para asegurar la precisión. Constituye una herramienta de evaluación muy útil cuando el conjunto de muestras no presenta una distribución homogénea en el rango completo de calibración, por ejemplo, cuando la mayor parte de las muestras se concentran en la zona central del rango y sólo unas pocas se ubican en sus extremos.

Numerosa bibliografía científica especializada sostiene que el RMSECV es el mejor estimador de la capacidad predictiva de una ecuación, y es equivalente al error estándar promedio o varianza de la predicción (RMSEP, en validación externa) de grupos de muestras (desconocidas) ajenos a la calibración y seleccionados al azar. Como criterio general, en el desarrollo de esta tesis se asume que las mejores calibraciones se correlacionan con los valores más altos de R^2_{cv} y RPD y los valores más bajos de RMSECV [33], [8], [38].

2.3.6. Evaluación del modelo quimiométrico. Validación externa

Una vez construido el modelo de calibración, se evalúa su robustez determinando la capacidad real de predicción del modelo mediante un proceso denominado **validación externa**. La validación externa compara el valor verdadero dado por el método de referencia (valor conocido) frente al valor estimado o predicho por la ecuación de calibración del modelo NIRS [42], y sirve además para detectar posibles outliers en muestras que hayan podido ser medidas erróneamente.

La validación externa emplea las muestras del conjunto de validación, que el software del equipo NIRS extrajo previamente a la calibración de forma aleatoria, automática y distribuida sobre el conjunto total de muestras (constituyen el 20 %), a partir de los datos espectrales que proporciona el análisis PCA, por lo que las muestras de validación externa representan el comportamiento del conjunto total de muestras.

Estas muestras de validación externa constituyen un conjunto de datos independientes de los de calibración, y se presentan de forma dispersa y homogénea en el rango de concentración en el que trabajan las ecuaciones del modelo de calibración. Sólo bajo estas premisas será posible evaluar la exactitud de la predicción real del modelo. No obstante, si los resultados de predicción obtenidos en la validación externa no son satisfactorios, el modelo de calibración debe ser recalculado [33].

La implementación de un modelo NIRS en el control de calidad de cualquier proceso de producción y su uso en rutina permite obtener nuevas muestras que pueden ser integradas sucesivamente en el propio modelo como muestras de validación externa, manteniendo actualizando el modelo cada cierto periodo de tiempo, con objeto de reforzar su exactitud, reproducibilidad y robustez a lo largo del tiempo [37].

La Figura 2.29 representa un esquema de actualización de un modelo NIR mediante sucesivas incorporaciones de los nuevos conjuntos de muestras de validación al sistema.

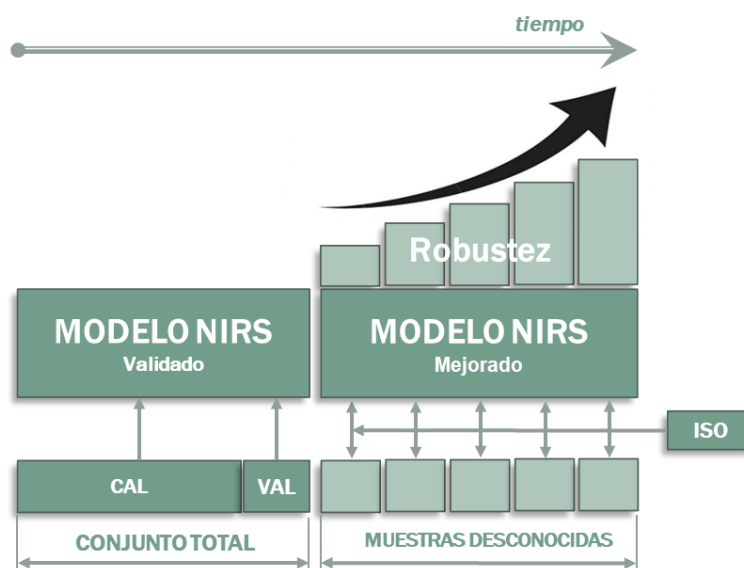


Figura 2.29. Actualización de un modelo NIR mediante sucesivos procesos de validación externa.

A partir del análisis espectroscópico de las muestras de validación externa, el modelo de calibración optimizado, dado por la ecuación lineal resultante, proporciona unas predicciones de los valores del parámetro modelado. La precisión y calidad de los resultados obtenidos puede ser evaluada y comparada de forma objetiva, respecto de otros modelos, mediante el **error estándar de predicción** (RMSEP, Root Mean Square Error of Prediction). El RMSEP representa el error global computado entre los valores de referencia de las muestras de validación y las predicciones obtenidas del modelo.

Por otro lado, el coeficiente de determinación (R^2) evalúa una correlación entre los resultados verdaderos y los predichos por la ecuación de calibración. Valores próximos a 1 se corresponderán con los mejores resultados de predicción.

La metodología de evaluación de la validación externa guarda estrechas analogías con el correspondiente a la validación cruzada (o validación interna). Matemáticamente, los estimadores RMSEP y R^2 se calculan igual que sus análogos RMSECV y R^2_{CV} , pero con los resultados de la validación externa.

Continuando con la analogía al proceso de validación cruzada, se emplea el RPD como parámetro adicional para evaluar la capacidad predictiva de los modelos construidos, lo que representa una medida cualitativa para la evaluación de los resultados de la validación externa. En este caso, en el cálculo de RPD se emplea la relación entre la desviación estándar (SD) de los valores de referencia (del conjunto de muestras de validación externa), y el error estándar de predicción (SEP), que es comparable al error estándar de predicción en validación cruzada (SECV).

Conforme a la ecuación 2.5, un menor error de predicción RMSEP respecto de la varianza de los valores de referencia implica un alto valor de RPD, y por lo tanto, mejor y más preciso se considera el modelo.

Diferentes autores consideran que un modelo es adecuado desde el punto de vista analítico cuando el estimador de la capacidad predictiva RPD es superior a valores de 2,5 [18], [37], [38]. No obstante, para valores de RPD entre 2,5 y 3 se considera que el modelo es únicamente apto para *screening*. Si toma valores superiores a 5 podría considerarse adecuado para una aplicación de control de calidad, y si fuera superior a 8, el modelo sería excelente para fines analíticos.

Finalmente, la Figura 2.30 resume de forma esquemática las fases del tratamiento quimiométrico que se sigue en el modelado de métodos NIRS para la determinación de los parámetros de interés sobre muestras de pelets de madera.



Figura 2.30. Esquema del procedimiento quimiométrico para la construcción de los modelos NIR.

La metodología descrita con detalle es aplicada de forma específica en la construcción de los modelos de predicción NIRS (Capítulo 3).

2.4. Referencias bibliográficas

- [1] «Anexo Técnico - Alcance de Acreditación. N° exp. 335/LE1276 Ed. 18 - FUNDACIÓN CARTIF». ENAC - Entidad Nacional de Acreditación.
- [2] C. Sheng y J. L. T. Azevedo, «Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data», *Biomass Bioenergy*, vol. 28, n.º 5, pp. 499-507, 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.11.008.
- [3] J. Parikh, S. A. Channiwala, y G. K. Ghosal, «A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels», *Fuel*, vol. 84, n.º 5, pp. 487-494, 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2004.10.010.
- [4] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 14780:2018 Biocombustibles sólidos. Preparación de muestras.» 2018.
- [5] K. Beebe y B. Kowalski, «An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis», *Anal. Chem.*, vol. 59, n.º 17, pp. A1007+, sep. 1987, doi: 10.1021/ac00144a725.
- [6] «International Chemometrics Society».
- [7] J. S. Shenk, J. J. Workman, y M. O. Westerhaus, «Application of NIR spectroscopy to agricultural products.», *Pract. Spectrosc. Ser.*, vol. 27, pp. 419-474, 2001.
- [8] J. Shenk y M. Westerhaus, «Population Definition, Sample Selection, and Calibration Procedures for Near-Infrared Reflectance Spectroscopy», *Crop Sci.*, vol. 31, n.º 2, pp. 469-474, abr. 1991, doi: 10.2135/cropsci1991.0011183X003100020049x.
- [9] W. R. Hruschka, P. Williams, y K. Norris, «Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists. Inc., 39-58.», 2001.
- [10] H. Heise, «Donald A. Burns, Emil W. Ciurczak (Eds.): Handbook of near-infrared analysis, 3rd ed.», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 393, pp. 1387-1389, mar. 2009, doi: 10.1007/s00216-008-2580-0.
- [11] T. Naes, T. Isaksson, T. Fearn, y T. Davies, «A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification.», *NIR Publ. Chichester UK*, 2002.
- [12] M. Blanco y M. Alcalá, «Use of near-infrared spectroscopy for off-line measurements in the pharmaceutical industry.», 1º ed. K.A. Bakeev (ed)., Oxford. UK: Blackwell Publishing, 2005.
- [13] Centro Español de Metrología, «Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados.» Ministerio de Industria, Energía y Turismo, ed. de 2012.
- [14] E. H. Otal, F. A. Iñón, y F. J. Andrade, «Monitoring the temperature of dilute aqueous solutions using near-infrared water absorption», *Appl. Spectrosc.*, vol. 57(6), pp. 661-666, 2003.
- [15] M. I. Campos-Labadie, «Aplicación de la tecnología NIRS para la determinación de sodio y parámetros implicados en el proceso industrial del jamón curado.», Universidad de Valladolid, 2015. Tesis doctoral.
- [16] J. A. Hageman, J. A. Westerhuis, y A. K. Smilde, «Temperature robust multivariate calibration: An overview of methods for dealing with temperature influences on near infrared spectra», *J. Infrared Spectrosc.*, vol. 13, pp. 53-62, 2005.
- [17] W. G. Hansen, S. C. C. Wiedemann, M. Sneider, y V. A. L. Wortel, «Tolerance of near infrared calibrations to temperature variations; a practical evaluation», *J. Infrared Spectrosc.*, vol. 8(2), pp. 125-132, 2000.
- [18] Conzen J.P., «Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry», *Bruker*, 2006.
- [19] J. S. Shenk y M. O. Westerhaus, *Precalibrated instruments: A software solution*. North Melbourne: Nir Spectroscopy Group, 1995, pp. 99-102.
- [20] W. R. Hruschka, P. Williams, y K. Norris, *Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists. Inc., 2001.
- [21] M. B. Simpson, «Near-infrared spectroscopy for process analytical chemistry: Theory, Technology and implementation.», *Process Anal. Technol.*, pp. 39-41, 2005.
- [22] Y.-F. Huang y S.-L. Lo, «Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis», *Energy*, vol. 191, p. 116501, ene. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116501.
- [23] S. A. Channiwala y P. P. Parikh, «A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels», *Fuel*, vol. 81, n.º 8, pp. 1051-1063, may 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.

- [24] «CORRELATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF TERRESTRIAL BIOMASS WITH CONVERSION. | Semantic Scholar». <https://www.semanticscholar.org/paper/CORRELATION-OF-PHYSICAL-AND-CHEMICAL-PROPERTIES-OF-Jenkins-Ebeling/81b30ad5b8df1a0f04a3d73ff9c271f3afc41346> (accedido 21 de octubre de 2021).
- [25] P. R. G. Hein, A. C. M. Campos, P. F. Trugilho, J. T. Lima, y G. Chaix, «Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*», *Cerne*, vol. 15, n.º 2, pp. 133-141, 2009.
- [26] C. Catanhede, M. Martins, C. Souza, y S. V. dos Santos, «Estimativa da densidade básica da madeira de *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers por espectroscopia no infravermelho próximo», *Ciênc. Madeira Braz. J. Wood Sci.*, vol. 8, n.º (1), pp. 42-53, 2017, doi: 10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p42-53.
- [27] AENOR, «Norma ISO 3310-2:1999 Test sieves — Technical requirements and testing — Part 2: Test sieves of perforated metal plate.» 1999.
- [28] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18846:2017 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en partículas finas en muestras de pélets.» 2017.
- [29] M. Blanco y I. Villarroja, «NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool», *Trac-Trends Anal. Chem.*, vol. 21, n.º 4, pp. 240-250, abr. 2002, doi: 10.1016/S0165-9936(02)00404-1.
- [30] A. Peguero Gutiérrez, «La espectroscopía NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados.», Universitat Autònoma de Barcelona, 2010. Tesis doctoral.
- [31] I. Gonzalez-Martin, J. M. Hernandez-Hierro, I. Revilla, A. Vivar-Quintana, y I. Lobos Ortega, «The mineral composition (Ca, P, Mg, K, Na) in cheeses (cow's, ewe's and goat's) with different ripening times using near infrared spectroscopy with a fibre-optic probe», *Food Chem.*, vol. 127, n.º 1, pp. 147-152, jul. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.12.114.
- [32] A. Rinnan, F. van den Berg, y S. B. Engelsen, «Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra», *Trac-Trends Anal. Chem.*, vol. 28, n.º 10, pp. 1201-1222, nov. 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.07.007.
- [33] K. R. Beebe, R. J. Pell, y M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical guide*. Wiley, 1998.
- [34] R. J. Barnes, M. S. Dhanoa, y S. J. Lister, «Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra», *Appl. Spectrosc.*, vol. 43, n.º 5, pp. 772-777, may 1989.
- [35] M. S. Dhanoa, S. J. Lister, y R. J. Barnes, «On the Scales Associated with Near-Infrared Reflectance Difference Spectra», *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, n.º 6, pp. 765-772, jun. 1995.
- [36] P. Geladi, D. MacDougall, y H. Martens, «Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat», *Appl. Spectrosc.*, vol. 39, n.º 3, pp. 491-500, may 1985.
- [37] A. Serrano, «Curso De Iniciación En Tecnología NIRS. NIRSoluciones.» 2013.
- [38] P. C. Williams y D. C. Sobering, «How do we do it: A brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations.», en *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, 1996, pp. 185-188.
- [39] J. S. Shenk y M. O. Westerhaus, «Calibration the ISI way.», en *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, 1996, pp. 198-202.
- [40] V. M. Fernandez-Cabanas, O. Polvillo, R. Rodriguez-Acuna, B. Botella, y A. Horcada, «Rapid determination of the fatty acid profile in pork dry-cured sausages by NIR spectroscopy», *Food Chem.*, vol. 124, n.º 1, pp. 373-378, ene. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.06.031.
- [41] M. Stone, «Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictions», *J. R. Stat. Soc. Ser. B-Stat. Methodol.*, vol. 36, n.º 2, pp. 111-147, 1974, doi: 10.1111/j.2517-6161.1974.tb00994.x.
- [42] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, y L. Kaufmann, *Chemometrics: A textbook*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [43] G. Sinnaeve, P. Dardenne, R. Agneessens, y R. Biston, «The Use of near Infrared Spectroscopy for the Analysis of Fresh Grass Silage», *J. Infrared Spectrosc.*, vol. 2, n.º 2, pp. 79-84, mar. 1994.

Capítulo 3

Modelos de predicción y Resultados

Índice

| | |
|--|------------|
| Contenido..... | 109 |
| 3.1. MODELO DE PREDICCIÓN NIRS PARA HUMEDAD TOTAL EN PELETS DE MADERA | 111 |
| 3.1.1. Introducción..... | 111 |
| 3.1.2. Resultados | 111 |
| Análisis de referencia..... | 112 |
| Análisis espectroscópico | 115 |
| Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS..... | 118 |
| Resultados de la calibración del modelo de predicción HUM | 119 |
| Cálculo de la incertidumbre del método | 125 |
| 3.1.3. Conclusiones. | 127 |
| 3.2. MODELO DE PREDICCIÓN NIRS PARA CONTENIDO EN CENIZAS EN PELETS DE MADERA | 129 |
| 3.2.1. Introducción..... | 129 |
| 3.2.2. Resultados | 130 |
| Análisis de referencia..... | 130 |
| Análisis espectroscópico | 132 |
| Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS..... | 133 |
| Resultados de la calibración del modelo de predicción CEN | 133 |
| 3.2.3. Conclusiones | 153 |
| 3.3. MODELOS DE PREDICCIÓN NIRS PARA CONTENIDOS EN CARBONO, HIDRÓGENO Y NITRÓGENO EN PELETS DE MADERA | 155 |
| 3.3.1. Introducción..... | 155 |
| 3.3.2. Resultados | 156 |
| Análisis de referencia..... | 156 |
| Análisis espectroscópico | 160 |
| Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS..... | 162 |
| Resultados de la calibración del modelo de predicción CHN | 163 |
| 3.3.3. Conclusiones | 182 |

| | |
|--|------------|
| 3.4. MODELO DE PREDICCIÓN NIRS PARA EL PODER CALORÍFICO EN PELETS DE MADERA | 185 |
| 3.4.1. Introducción | 185 |
| 3.4.2. Resultados | 188 |
| Análisis de referencia | 188 |
| Análisis espectroscópico | 190 |
| Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS | 192 |
| Resultados de la calibración del modelo de predicción PCS | 192 |
| Cálculo de la incertidumbre del método de PCS | 197 |
| Resultados de la calibración del modelo de predicción PCI | 198 |
| Cálculo de la incertidumbre del método de PCI | 200 |
| 3.4.3. Conclusiones | 201 |
| 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 203 |

Contenido

El Capítulo 3 recoge todos los resultados de la experimentación llevada a cabo en esta tesis, y está dividido en 4 subcapítulos, uno por cada uno de los procedimientos normalizados que se pretenden modelar mediante espectroscopía NIR.

Conforme a la metodología general descrita en el Capítulo 2, el objetivo de este capítulo es desarrollar modelos de predicción para determinar el contenido en **humedad total**, el contenido en **cenizas**, los contenidos en **carbono, hidrógeno y nitrógeno**, y el **poder calorífico** (superior e inferior) sobre una muestra desconocida de pelets de madera, a partir del espectro NIR de absorción que presenta la muestra en el rango espectral seleccionado.

Los modelos desarrollados tienen en cuenta las limitaciones y requisitos normativos que establece el sistema de calidad ENplus®, en aquellos parámetros que estén regulados, bien porque constituyen propiedades **favorables** y buscadas (a optimizar), como puede ser el poder calorífico, o bien porque su presencia constituye una limitación de la calidad, siendo propiedades **desfavorables** (a minimizar), como son los contenidos en humedad total, cenizas y nitrógeno. El resto de parámetros a modelar, como el carbono y el hidrógeno, son los elementos habitualmente más abundantes en un biocombustible sólido, e intervienen de forma fundamental en el proceso de combustión de una biomasa, no constituyendo parámetros limitantes.

Por analogía a lo planteado en las normas sobre biocombustibles sólidos, se considera que la clase alcanzada en los parámetros desfavorables está determinada por aquel valor límite superior que la muestra cumple. Por ejemplo, y según la norma ISO 17225-1 [1], una muestra de pelets alcanza calidad N3.0 cuando el contenido en nitrógeno es inferior o igual a 3 g/kg (0,3 % en base seca).

Por otro lado, se considera que la clase alcanzada en los parámetros favorables está determinada por aquel valor límite inferior que la muestra cumple. De forma análoga al ejemplo anterior, una muestra de pelets alcanza calidad Q16.5 cuando el poder calorífico inferior es, al menos, de 16,5 MJ/kg en base húmeda, en las condiciones recibidas.

El modelo NIRS obtenido para cada parámetro debe proporcionar un resultado analítico **rápido** y automatizado (en pocos segundos), **fiable** (con una exactitud comparable al método de referencia correspondiente) y **económico** (reduciendo el gasto de recursos en laboratorio y sin destrucción de la muestra), pudiéndose implementar en el control de calidad de un proceso en rutina para la producción industrial de pelets.

3.1. Modelo de predicción NIRS para humedad total en pelets de madera

3.1.1. Introducción

El objetivo de este subcapítulo es el desarrollo de un modelo de predicción NIRS del contenido en **humedad total (HUM)** sobre una muestra desconocida de pelets de madera, a partir del espectro de absorción que presenta la muestra. El modelo debe estar construido, al menos, en el rango de valores de HUM de 5–10 %, dando conformidad al sistema de calidad ENplus® para pelets de madera, en su mejor calidad A1 (< 10 %).

Para lograr el objetivo previsto, se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- Preparación y acondicionamiento de todas las muestras de análisis de pelets de madera, eliminando las partículas finas (< 3,15 mm [2]) mediante tamizado.
- Determinación del valor de referencia de HUM según el método normalizado [3], basado en un proceso de secado en estufa a 105 °C en atmósfera oxidante, por duplicado, y sobre todas las muestras disponibles.
- Análisis espectroscópico NIR de las muestras de pelets, por duplicado, obteniendo un espectro promedio representativo y más robusto de cada una de ellas.
- Análisis quimiométrico multivariante, que permite transformar la información contenida en los espectros y aplicar un análisis de regresión PLS para extraer aquella que resulta relevante para desarrollar un modelo de predicción de HUM.

Los resultados específicos obtenidos fueron:

- Modelo de predicción NIRS de HUM, a partir del tratamiento de los resultados analíticos y espectroscópicos, incluyendo calibración y validación del modelo, permitiendo su uso en rutina.
- Incertidumbre de medida de las predicciones NIRS para HUM respecto de los valores de referencia.

El contenido de este subcapítulo constituye la base principal del artículo científico publicado en la revista DYNA, titulado “Predicción del contenido en humedad total en pelets de madera mediante Near Infrared Spectroscopy (NIRS)” (DOI: <https://doi.org/10.6036/9935>)

3.1.2. Resultados

Para conseguir un modelo de predicción NIRS robusto es necesario identificar y considerar todos los factores y variables que afectan al sistema experimental, tanto en la determinación del valor de referencia (mediante análisis normalizado de las muestras), como en la adquisición de la información espectroscópica, con el objetivo de obtener resultados de calidad con los que pueda construirse un modelo de predicción fiable.

Análisis de referencia

Conforme al procedimiento normalizado (método de referencia), se determina HUM por duplicado sobre todo el conjunto total de muestras disponible, tomándose como valor real o de referencia el promedio de ambas réplicas.

Todos los análisis de HUM fueron realizados en el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF. El laboratorio cumple con las exigencias de ENAC en lo relativo a los materiales y equipos a emplear, patrones de calibración, condiciones ambientales de laboratorio y capacidad y cualificación técnica de los analistas. Además, el procedimiento de análisis de HUM, validado internamente y acreditado por ENAC, cubre un rango de medida comprendido entre 5,0 y 15,0 % en masa. La incertidumbre de la medida experimental del método fue calculada conforme a los requisitos establecidos en el documento de Evaluación de la incertidumbre de medida en las calibraciones [4], siendo de $\pm 0,3$ % (± 3 g/kg) en todo el rango acreditado.

El control de la precisión y de la exactitud de un método analítico establece la calidad de los resultados obtenidos, y se determinan mediante el cálculo de la *repetibilidad* y la *reproducibilidad* del método, respectivamente.

El criterio de validación de los resultados obtenidos está dado por los límites de repetibilidad del método, por el cual ambas réplicas deben realizarse en el mismo laboratorio, con el mismo equipo e instrumentación, y por el mismo analista, sobre dos porciones de ensayo similares y representativas de la misma muestra para análisis general [3].

El valor de reproducibilidad sirve para validar el método analítico, y está representado por el valor medio de los resultados de determinaciones duplicadas llevadas a cabo en dos laboratorios diferentes sobre porciones de ensayo representativas de la misma muestra para análisis general. Este ejercicio comparativo entre laboratorios se denomina también *interlaboratorio* o *intercomparación*, y constituye un requisito imprescindible en la validación y acreditación de un método analítico.

Debido a la naturaleza de los biocombustibles sólidos regulados por esta referencia normativa, la norma ISO 18134-1 no proporciona valores de precisión y exactitud (repetibilidad y reproducibilidad) que deben cumplirse para este método de ensayo normalizado. No obstante, el método de ensayo validado y acreditado del laboratorio sí provee un límite de repetibilidad, dado por el coeficiente de variación entre ambas réplicas (CV%), y establecido en el 2 % respecto del valor promedio de ambas réplicas. El coeficiente de variación entre dos réplicas, expresado en porcentaje, se calcula según la siguiente expresión:

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (\text{Eq. 3.1})$$

donde:

- σ es la desviación estándar de ambas réplicas.
- \bar{x} es el valor promedio de ambas réplicas.

Se ha calculado y validado experimentalmente la repetibilidad de todos los ensayos de humedad total realizados, manteniéndose todos ellos por debajo del límite del 2 %.

El valor de reproducibilidad media de los ensayos de validación del método del laboratorio (ensayos de aptitud), procedente de los ejercicios de intercomparación, cumple con los criterios de evaluación de los circuitos internacionales de laboratorios, donde el z-score calculado, que representa el rendimiento de este ejercicio por parte de un laboratorio, es siempre menor de 2 [5].

El conjunto de muestras disponibles para modelar HUM es de **375** muestras. Para modelar HUM los valores se expresan en unidades de g/kg con dos cifras decimales, redondeándose a una, conforme a las reglas de redondeo para resultados con incertidumbre [6].

Los resultados de HUM se distribuyen de forma normal (Figura 3.1) en el intervalo de valores que dan conformidad a la especificación de calidad A1-ENplus® ($\leq 10\%$), y que representa el rango de trabajo sobre el que se elabora el modelo de predicción.

Desde un punto de vista estadístico y quimiométrico es interesante representar gráficamente cómo se distribuyen estos datos en el rango de valores de HUM, con objeto de evaluar la adecuación del modelo de predicción NIRS a los datos reales disponibles. Las técnicas estadísticas habituales emplean expresiones matemáticas específicas para aproximar de forma teórica el número de clases óptimo en la representación gráfica de una distribución de frecuencias (histograma) a partir de una serie de datos. Estas expresiones matemáticas dependen exclusivamente del número de datos a representar, y son utilizadas en función de las características y naturaleza de los propios datos.

En la práctica, suele emplearse la *Regla de Sturges* para encontrar una primera aproximación al número óptimo de clases [7]:

$$NC = 1 + \log_2(n) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

donde:

- NC es el número de clases óptimo.
- n es el número de datos a representar.

Para el número de resultados de HUM disponibles ($n = 375$) la Eq. 3.2 proporciona una aproximación del número de clases óptimo teórico de 10. Teniendo en cuenta este resultado, y considerando la naturaleza de los datos a representar (el rango de valores representados por los datos) se asume una distribución de los datos en 11 clases, para facilitar su interpretación en el marco de calidad en el que se evalúa el parámetro HUM.

La Tabla 3.1 incluye los resultados de HUM las 375 muestras, agrupados por clases, en intervalos de longitud de 10 g/kg.

Tabla 3.1. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de HUM agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite superior (g/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| HUM30 | [20 – 30] | 30 | 3 | 3 |
| HUM40 | [30 – 40] | 40 | 7 | 10 |
| HUM50 | [40 – 50] | 50 | 35 | 45 |
| HUM60 | [50 – 60] | 60 | 77 | 122 |
| HUM70 | [60 – 70] | 70 | 101 | 223 |
| HUM80 | [70 – 80] | 80 | 95 | 318 |
| HUM90 | [80 – 90] | 90 | 33 | 351 |
| HUM100 | [90 – 100] | 100 | 12 | 363 |
| HUM110 | [100 – 110] | 110 | 6 | 369 |
| HUM120 | [110– 120] | 120 | 5 | 374 |
| HUM130 | [120– 130] | 130 | 1 | 375 |

La Figura 3.1 muestra el histograma de frecuencias (de distribución) de los valores de referencia de HUM de las 375 muestras analizadas en el rango máximo de 20–130 g/kg, en intervalos (longitud de clase) de 10 g/kg.

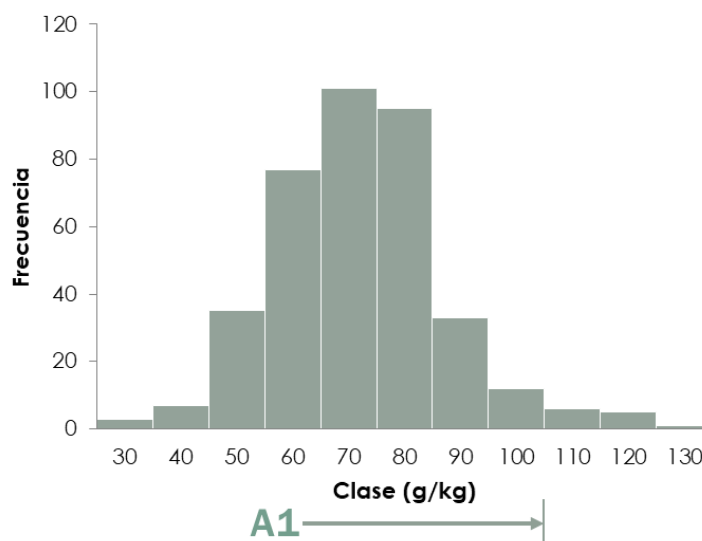


Figura 3.1. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de HUM, respecto del límite que establece la calidad A1 según ENplus®.

HUM constituye un parámetro limitante en cualquier sistema de calidad de biomasas, puesto que su presencia incide directamente en la energía calorífica neta que es capaz de aprovecharse de la muestra (poder calorífico inferior). Por lo tanto, la clase que identifica cada intervalo estará determinada por el valor límite superior de ese intervalo, es decir, cada clase incluye las muestras cuyo valor es inferior al valor límite dado por la clase (exceptuando las muestras ya incluidas en clases anteriores). Por ejemplo, la clase HUM60 incluye las muestras cuyos valores son inferiores a 60 g/kg, a excepción de los incluidos en las clases 30, 40 y 50.

Las clases HUM60, 70 y 80 (equivalentes al intervalo 6 – 8 % m/m) acumulan el grueso de muestras disponibles, sumando entre ellas más del 70 % del total de las mismas. Por lo general, desde el punto de vista productivo, los fabricantes de pelets de madera buscan en su producto un nivel de compromiso entre el cumplimiento de la especificación ENplus–A1 y la dificultad técnica de elaborar un pélet con muy baja humedad, debido a que esta humedad facilita el proceso, actuando como ligante natural [8].

Desde un punto de vista regulatorio, más del 95 % de las muestras analizadas cumplen con la máxima calidad A1 según las especificaciones ENplus®, establecido en 10 % m/m (hasta la clase HUM100).

Análisis espectroscópico

Previo a la adquisición de los espectros, se realizaron estudios previos para garantizar la linealidad de la señal espectroscópica y la validez de la información almacenada para su tratamiento.

El tamizado de todas las muestras fue realizado al inicio del análisis de las mismas para eliminar las partículas finas presentes, evitando introducir factores que distorsionen la señal espectroscópica adquirida.

Conforme a las especificaciones técnicas descritas en la metodología general desarrollada en el Capítulo 2, se realizaron los espectros sobre el conjunto total de las muestras, por duplicado, tomándose los espectros promedios de cada una de ellas con objeto de obtener un modelo de predicción más robusto y fiable, ya que el cálculo del espectro promedio de una muestra reduce el ruido espectral, pues este es considerado aleatorio.

El análisis quimiométrico asocia de forma biunívoca el espectro promedio de cada muestra con su respectivo valor de referencia, para completar la configuración y tratamiento de las muestras previo a la calibración del modelo de predicción.

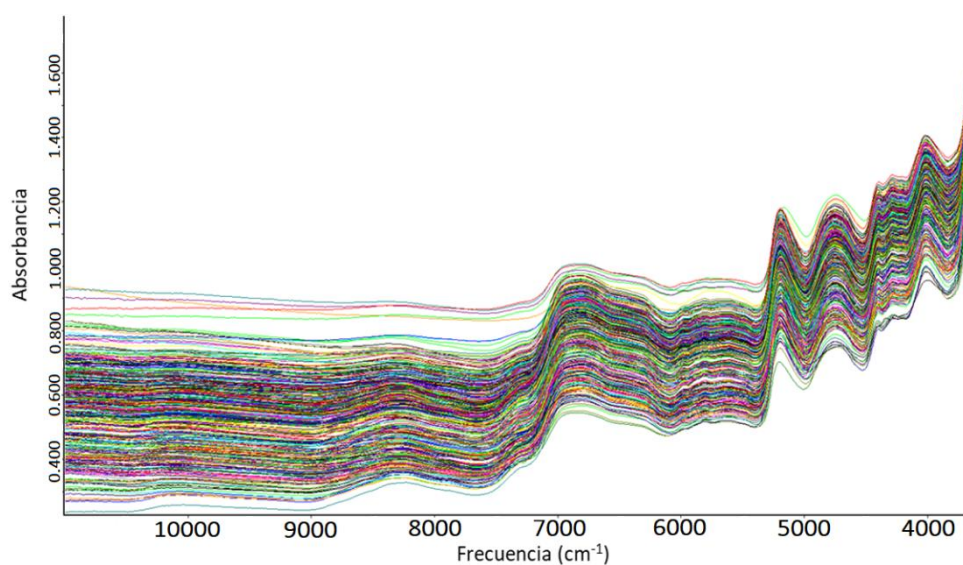


Figura 3.2. Espectros de absorción NIR de las 375 muestras disponibles en todo el rango espectral.

La Figura 3.2 presenta los espectros de absorbanza registrados sobre el conjunto total de muestras en un rango de longitudes de onda entre 11.000 cm^{-1} y 3.500 cm^{-1} . En la práctica, mayores rangos espectrales no implican necesariamente mejores resultados, puesto que el modelo puede verse afectado por el ruido espectral en frecuencias más altas. Para evitar esto, se ha reducido el rango espectral efectivo desde 9.500 cm^{-1} hasta 4.200 cm^{-1} . Este rango incluye comúnmente la información espectroscópica más relevante que puede obtenerse de un biocombustible sólido.

Se llevó a cabo el estudio del espectro promedio de todas las muestras junto con el pre-procesamiento matemático de la derivada de primer orden. En los espectros obtenidos se pudieron observar algunos picos anchos en las bandas de $7.500\text{--}6.400\text{ cm}^{-1}$ y $5.400\text{--}4.900\text{ cm}^{-1}$, que se relacionan con el primer armónico de estiramiento del enlace O–H y sus vibraciones de combinación, respectivamente. Dichas bandas se asocian directamente con el contenido de agua en las muestras [9].

La Figura 3.3 muestra (a) el espectro promedio de todas las muestras y (b) los picos de absorbanza del espectro derivada de primer orden sobre el espectro promedio, relacionado con la humedad.

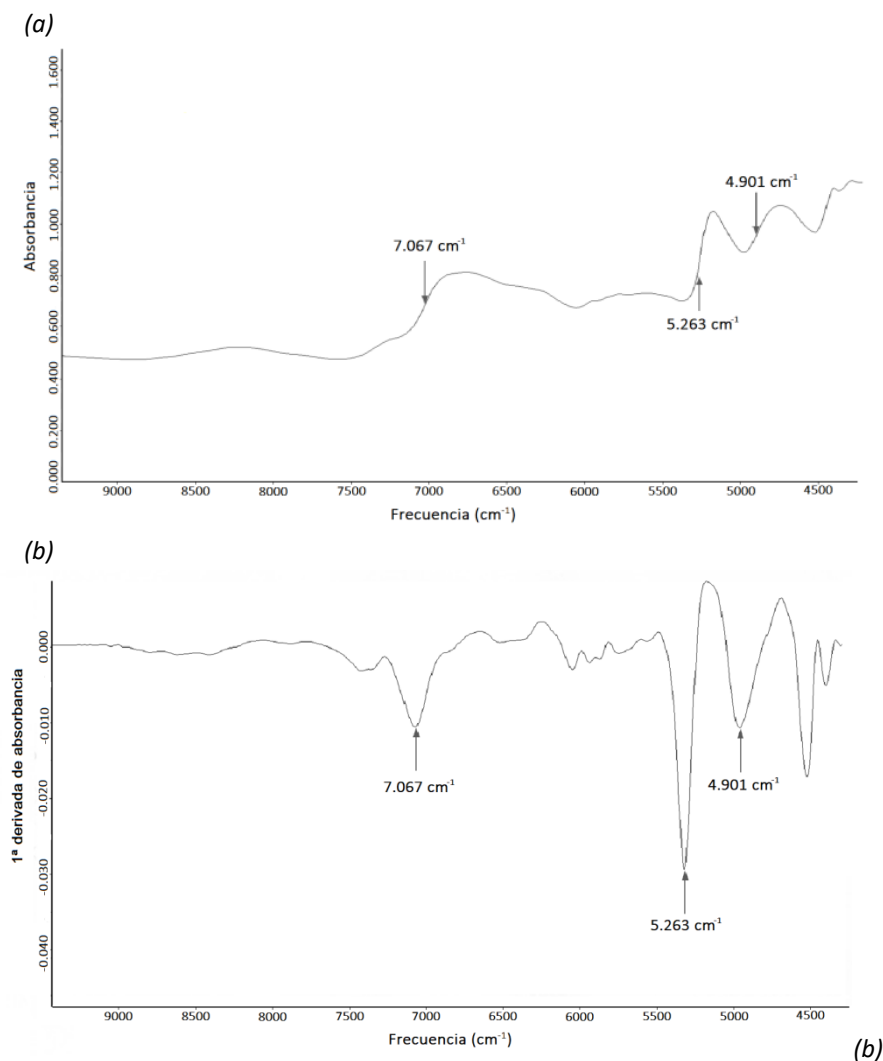
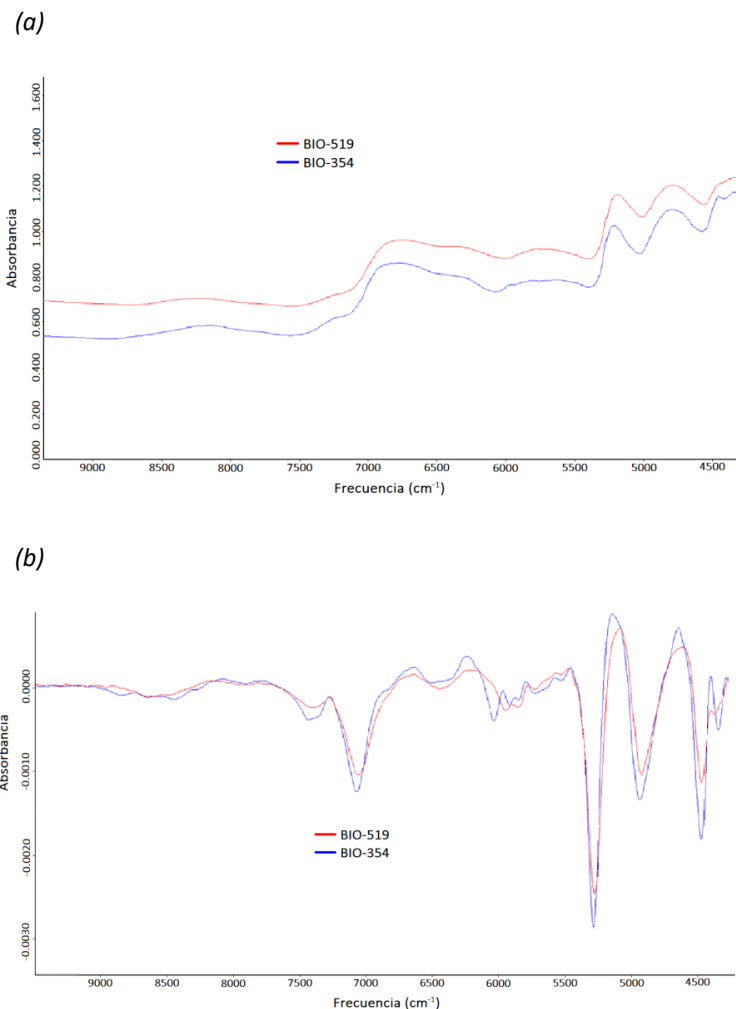


Figura 3.3. (a) Espectro promedio de las 375 muestras y (b) derivada de primer orden correspondiente.

Con el objetivo de identificar las regiones espectrales en las que se acumula la información espectroscópica relevante, que puede relacionarse con el parámetro HUM a modelar, y de cara a acotar el espacio espectral considerado para obtener un modelo más preciso, se superponen gráficamente los espectros de dos muestras con valores de referencia de HUM significativamente muy diferentes. La Figura 3.5, muestra un ejemplo de (a) los espectros de absorción de las muestras BIO-354 y BIO-519, con valores de HUM de 23,9 y 108,2 g/kg, respectivamente, y (b) los mismos, sometidos al pre-procesamiento matemático de primera derivada, donde se puede apreciar una clara diferencia en las bandas de absorción relacionadas con las vibraciones del primer armónico del enlace O–H. Con la segunda derivada (c) también se observa esta diferencia, pero se arrastra mucho ruido espectral respecto del espectro de la primera derivada.

En general, para el estudio de calibración del parámetro HUM se verifica que la región que comprende a los armónicos O–H ($9.400\text{--}4.200\text{ cm}^{-1}$) es donde se observan las mayores variaciones entre ambos espectros, y por lo tanto, la mayor información espectroscópica asociada a este parámetro, que permitiría desarrollar este modelo de predicción.



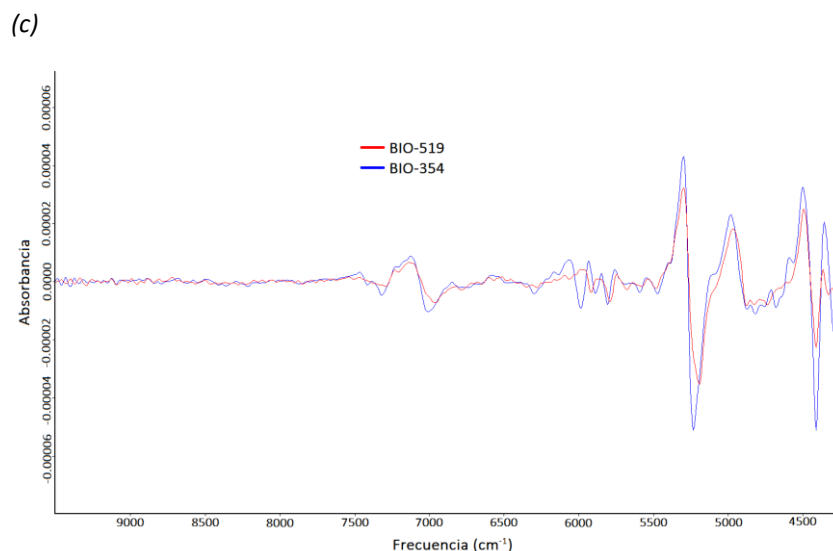


Figura 3.4. (a) Espectros NIR de dos muestras con valores de HUM significativamente diferentes, (b) derivadas de primer orden de dichos espectros y (c) derivadas de segundo orden.

Para la realización del modelo de calibración a partir de los espectros recopilados, es recomendable atender a la magnitud de los valores de absorbancia registrados. Las bandas con valores de absorbancia entre 0,6 y 1,5 generalmente conducen a mejores resultados. Además, a tales efectos, nunca las señales saturadas (absorbancias superiores a 1,5) deben ser utilizadas [11] [12].

Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS

El modelo de predicción de HUM se ha desarrollado mediante la técnica de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR), utilizando el software quimiométrico OPUS/QUANT™ versión 7.0 Bruker Optics. La calibración se ha realizado empleando el método de validación cruzada para determinar el número óptimo de factores de las ecuaciones de los modelos de regresión, para evitar el *overfitting*.

El procedimiento quimiométrico del modelo de predicción de HUM ha seguido una metodología experimental compuesta por las siguientes etapas:

- Realización de los espectros por duplicado de las 375 muestras de pelets disponibles según la configuración del ensayo espectroscópico establecido.
- Cálculo de los espectros promedios.
- Asociación biunívoca de los espectros NIR promedios con sus correspondientes valores de referencia (ISO) promedios.
- Análisis de Componentes Principales (PCA): factorización de componentes principales.
- Establecimiento aleatorio de los conjuntos de muestras de calibración y validación externa, a partir de los resultados de PCA, extrayéndose el 20 % de muestras para validación externa.
- Eliminación de muestras redundantes. Mediante técnicas metodológicas descritas en el capítulo anterior (gráficos de puntuación), durante el proceso de calibración se identifican y eliminan del modelo de calibración las muestras redundantes, para dar robustez al modelo.
- Aplicación iterativa de la metodología de validación cruzada sobre el conjunto de muestras de calibración (considerando en cada iteración subconjuntos de muestras del 10 %, excluidas

aleatoriamente del conjunto de calibración). En este proceso es posible identificar y eliminar los valores atípicos (outliers) presentes en el conjunto de calibración, para mejorar los resultados de predicción.

- Cada nueva iteración de validación cruzada da como resultado un sistema de modelos de calibración calculado mediante el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), determinándose el ajuste de la recta de calibración y su correspondiente error de predicción RMSECV en función del número de factores PLS (rango del modelo, hasta un máximo de 15) y de diferentes rangos espectrales.
- Aplicación de pre-procesamientos matemáticos y cálculos computacionales de datos espectroscópicos. Con objeto de optimizar la precisión de los modelos, a la vez que se reduce el ruido y los efectos de dispersión de los espectros adquiridos, se aplican transformaciones espectrales mediante diferentes pre-procesamientos matemáticos y de corrección de la dispersión, con objeto de minimizar el error RMSECV y el número de factores PLS.
- Selección del modelo de calibración óptimo. De los múltiples modelos de calibración procesados, se selecciona aquel que ofrece los mejores resultados, dados por el mayor ajuste (R^2_{CV}), menor error de predicción (RMSECV) y, de forma recomendable, menor rango.
- Validación externa del modelo seleccionado, empleando el conjunto de muestras de validación externa, independientes de las de calibración.
- Evaluación de la validación externa mediante los estadísticos del error de predicción (RMSEP) y la capacidad predictiva (RPD).
- Mejora del modelo de la calibración. Si los resultados de la validación externa se consideran satisfactorios, es posible incorporar esas muestras de validación externa al modelo de calibración, para aumentar su robustez.
- Cálculo de la incertidumbre del método NIRS y análisis comparativo frente a los errores de predicción del modelo y a la incertidumbre calculada en el método de referencia acreditado.

Resultados de la calibración del modelo de predicción HUM

El análisis PCA se realiza sobre el conjunto total de muestras para seleccionar y extraer el conjunto de muestras a emplear en la validación externa (20 % del total). El PCA considera la información espectroscópica de cada espectro NIR, por lo que la selección de este conjunto suele representar la diversidad de las muestras disponibles, obteniéndose mejores resultados de validación.

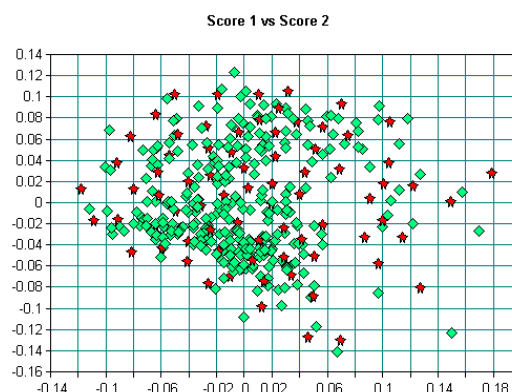


Figura 3.5. Gráfico de puntuación como resultado de PCA, con la selección de muestras de validación (en rojo).

La Figura 3.6 muestra, en formato de gráficos de puntuación, el resultado del PCA, destacando en color rojo las muestras seleccionadas para validación.

El conjunto total de las 375 muestras se desglosa en el conjunto de calibración (300 muestras) y del conjunto de validación (75 muestras). La Tabla 3.2 presenta los estadísticos descriptivos de HUM de todas muestras de pelets de madera analizadas por el método de referencia. La Figura 3.6 presenta la distribución de frecuencias de ambos conjuntos. Esta representación muestra la similitud que se busca en el conjunto de validación frente al de calibración.

Tabla 3.2. Resumen estadístico de los análisis de referencia de los conjuntos de calibración y validación externa para el modelo de predicción de humedad total, en unidades de g/kg.

| Conjunto de muestras | Nº de muestras | Promedio | Rango | SD ^a | CV ^b |
|----------------------|----------------|----------|----------------|-----------------|-----------------|
| Calibración | 300 | 66,04 | 23,90 – 121,03 | 13,9 | 21,1 |
| Validación externa | 75 | 69,83 | 25,56 – 117,60 | 18,9 | 27,1 |
| Total | 375 | 66,80 | 23,90 – 121,03 | 16,7 | 24,9 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación.

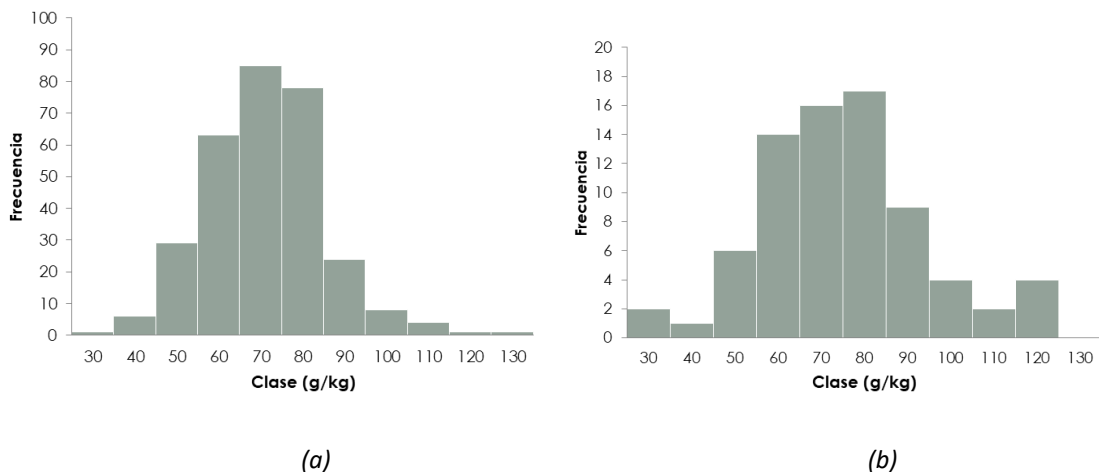


Figura 3.6. Histograma de frecuencias de los valores de referencia HUM incluidos en los conjuntos de (a) calibración y (b) validación.

Tras extraer las muestras de validación, da comienzo el proceso de calibración, realizando sucesivas iteraciones mediante validación cruzada sobre el conjunto de muestras de calibración, obteniéndose como resultado múltiples modelos de calibración, en función del número de factores (rango del modelo), de los pre-procesamientos empleados y del rango espectral considerado.

En cada proceso es posible identificar los *outliers* (que estadísticamente constituyen observaciones anómalas o atípicas). De forma experimental se establece un criterio de detección de estas anomalías, por el cual se establece un número máximo de outliers del 6 % de las muestras empleadas en la calibración [13], [14]. El número de valores atípicos detectados durante la calibración es de 4, lo que representa el 1,3 % del conjunto de calibración inicial, probando así la calidad de los resultados analíticos obtenidos de las muestras en la etapa experimental, tanto los de referencia como los espectroscópicos.

Para la construcción del modelo optimizado de predicción HUM, los pre-procesamientos matemáticos que ofrecen mejores resultados son los correspondientes a la primera derivada, combinada con el método de normalización vectorial (SNV).

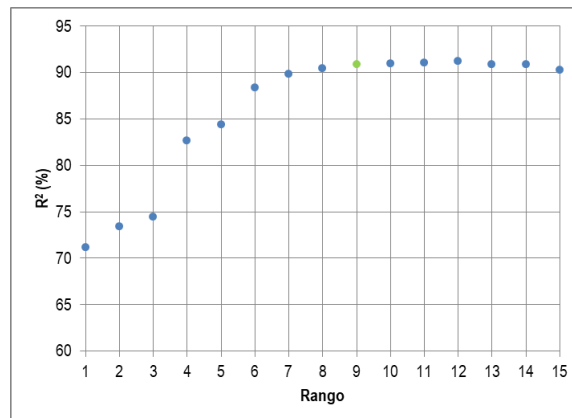
De las iteraciones realizadas para optimizar los modelos de predicción de HUM, se seleccionan 4 modelos representativos del proceso con resultados favorables, en función del rango espectral, pre-procesamiento y número de factores, que se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados de la optimización del modelo de calibración de HUM.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (g/kg) | RPD |
|-------------------------|-----------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------|-----|
| 296 | 9.404–4.243 | 1ª derivada + SNV | 10 | 89,6 | 4,6 | 3,1 |
| 296 | 7.506–4.598 | 1ª derivada + MSC | 9 | 90,0 | 4,6 | 3,2 |
| 296 | 7.506–4.598 | 1ª derivada + SNV | 8 | 90,5 | 4,5 | 3,2 |
| 296 | 9.404–4.598 | 1ª derivada + SNV | 9 | 90,9 | 4,4 | 3,3 |

El modelo óptimo a seleccionar será aquel que, teniendo un ajuste considerado bueno o excelente y un error de predicción bajo, no mejora de forma significativa con el aumento de un factor más en la ecuación de calibración. La Figura 3.7 muestra la evolución de (a) los parámetros R² (expresado en porcentaje) y (b) RMSECV, según el rango del modelo.

(a)



(b)

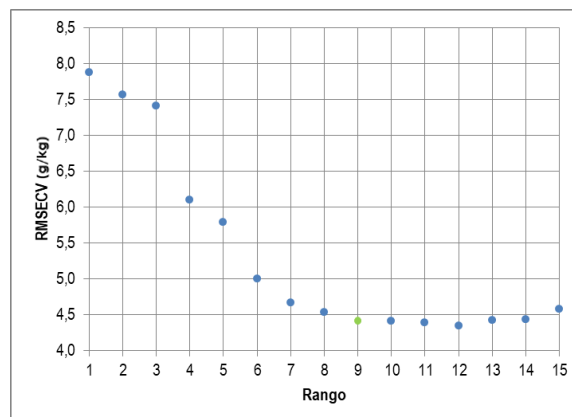


Figura 3.7. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R² y a (b) RMSECV para el modelo de HUM.

A la vista de los resultados, se selecciona el modelo óptimo de predicción que proporciona el **rango 9**, que representa el mejor ajuste de calibración y el menor error de predicción. A partir de este rango, un aumento en el número de factores no aporta ninguna mejoría significativa en el modelo.

La Tabla 3.5 presenta los parámetros que caracterizan el modelo de calibración.

Tabla 3.5. Resultados del modelo de predicción seleccionado y parámetros de la recta de calibración.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--------------------|
| Número de muestras | - | 300 |
| Outliers | - | 3 |
| Rango de concentración | g/kg | 23,9–118,2 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404–4.598 |
| Número de factores | - | 9 |
| RMSECV | g/kg | 4,4 |
| R ² | % | 90,9 |
| RPD | - | 3,3 |
| Inclinación | - | 0,924 |

El modelo seleccionado ofrece las mejores predicciones para el número óptimo de factores que explican el comportamiento del sistema, y está representado por la recta de calibración mostrada en la Figura 3.8.

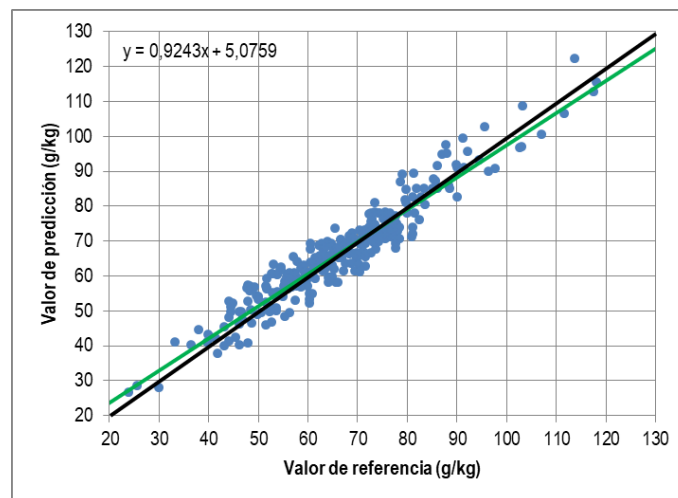


Figura 3.8. Predicciones de los valores de humedad total del conjunto de muestras de calibración del modelo frente a los valores de referencia, y la recta de ajuste de las predicciones (trazo verde).

A continuación, el modelo de calibración es sometido a la validación externa mediante el análisis espectral del conjunto de muestras de validación, formado por las 75 muestras que fueron excluidas previamente al proceso de calibración, y que representaban el 20% del conjunto total de muestras.

Analizando el espectro de una muestra de validación, el modelo de predicción compara la absorbancia producida en el rango espectral seleccionado y determina un valor de predicción de la humedad a partir de la recta de calibración, que es comparado con el valor de referencia de dicha muestra [15]. Para evaluar la precisión de esta predicción, se calculan los estadísticos RMSEP y RPD.

La Tabla 3.6 muestra los resultados de la validación externa del modelo de calibración.

Tabla 3.6. Resultados de la validación externa del modelo de predicción seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|-------------------|
| Número de muestras | - | 75 |
| Outliers | - | 1 |
| Rango de concentración | MJ/kg | 37,3–121,0 |
| RMSEP | MJ/kg | 4,8 |
| R ² | % | 92,3 |
| RPD | - | 3,6 |
| Inclinación | - | 0,967 |

La Figura 3.9 representa gráficamente los resultados de las predicciones de la validación externa frente a los valores de referencia.

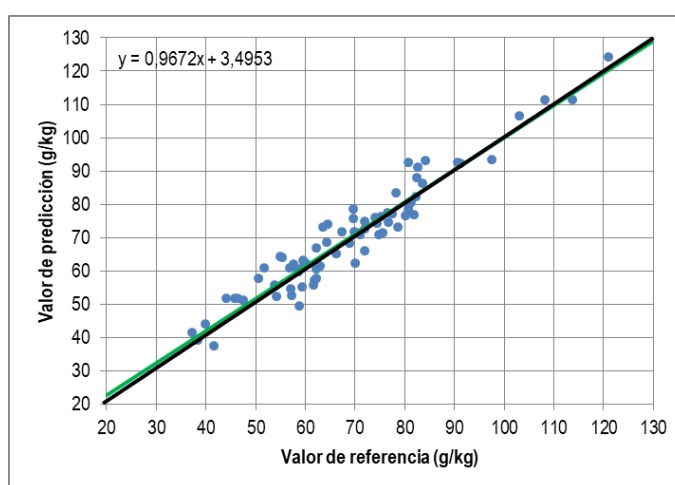


Figura 3.9. Predicciones de los valores de HUM del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde).

El error promedio de la predicción RMSEP en validación externa es 4,8 g/kg, muy similar al error de predicción en calibración. Además, el ajuste R² de la recta es muy alto, alcanzando casi el 95 %, y su pendiente se aproxima a 1.

Por otro lado, el valor calculado de RPD es de 3,6, superior a 3, por lo que las predicciones de HUM que establece el modelo son consideradas **aceptables** y el modelo desarrollado es lo suficientemente robusto para el análisis de rutina.

Asumiendo la idoneidad de los resultados de un modelo de calibración y de su validación externa, en la práctica quimiométrica es habitual incluir las muestras de validación externa en la propia calibración, con el objetivo de obtener un modelo más robusto y fiable en sus predicciones. Dado que las muestras de validación externa son muestras independientes a las del conjunto de calibración, esta etapa no genera ninguna pérdida de significancia del modelo.

Las Tablas 3.7 y 3.8 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales del modelo completo para HUM.

Tabla 3.7. Condiciones de configuración del modelo completo de HUM.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|----------------------------------|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Poder calorífico superior |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 9.404–4.598 |
| Número de datos por espectro | 624 |
| Pre-procesamiento de datos | 1ª derivada + SNV |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.8. Resultado del modelo completo de HUM.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 5–10 % |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 375 |
| Outliers | 4 |
| Número de muestras del modelo | 371 |
| Número de factores | 9 |
| RMSECV | 4,6 g/kg |
| R ² | 90,9 % |
| RPD | 3,3 |
| Inclinación | 0,912 |

La Figura 3.10 muestra la representación gráfica de todos los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo.

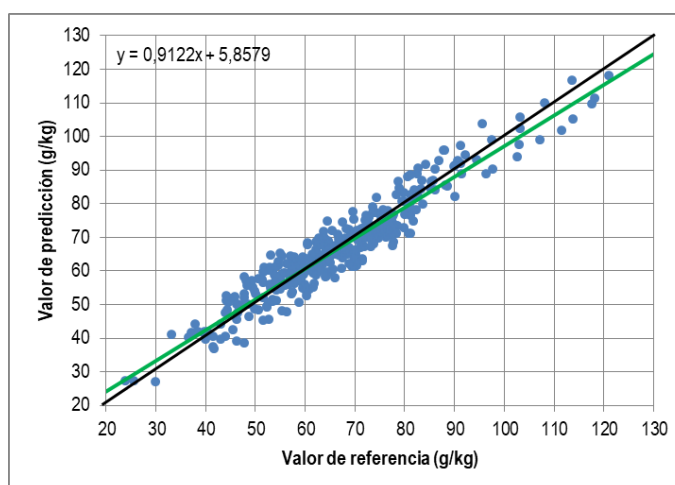


Figura 3.10. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo HUM completo y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde).

La operatividad del modelo desarrollado puede también evaluarse desde un punto de vista práctico respecto del cumplimiento de la especificación ENplus®, cuantificándose las muestras en las que se cometen errores de clasificación: (1) aquellas cuya predicción cumple A1 y según su valor de referencia no lo cumple, y (2) aquellas cuya predicción no cumple A1, pero en realidad sí.

Atendiendo a esto, y comprobadas todas las predicciones del modelo completo, sólo existe una muestra cuya predicción no acierta con la clasificación dada por su valor de referencia, representando menos del 0,3 % de las muestras del conjunto total. El modelo desarrollado establece como A1 un total de 361 muestras (más del 97 %).

Cálculo de la incertidumbre del método.

La incertidumbre del resultado de una medida refleja la falta de conocimiento sobre el verdadero valor del mensurando. Esta falta de conocimiento hace que el valor del resultado obtenido del análisis espectroscópico se considere una estimación o predicción.

La incertidumbre de una medida se puede evaluar de una forma sencilla a través de la variabilidad en el resultado de un número determinado de observaciones independientes entre sí sobre una magnitud de entrada, siempre bajo las mismas condiciones de ensayo. La incertidumbre denominada de “tipo A” emplea como mejor estimador la varianza experimental de la media de todas las observaciones [16].

La incertidumbre típica de tipo A de la estimación que proporciona la medida experimental “*i*” está dada por la expresión:

$$u(x_i) = s(X_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

donde:

- $s(x_i)$ es la desviación típica experimental de la medida.
- n es el número de observaciones del sistema.

En el modelo de predicción NIRS desarrollado, la medida experimental u observación independiente constituye el valor de la diferencia entre el valor de referencia y el valor de la predicción para una muestra (error cometido por la predicción). A partir de este error es posible calcular la incertidumbre de la predicción que ofrece un modelo NIRS sobre una muestra.

La incertidumbre expandida “*U*” se calcula como el producto de la incertidumbre típica “ $u(x_i)$ ” (desviación típica de las diferencias absolutas entre valor real y predicción) por el factor de cobertura “ k_p ” para un nivel de confianza (NC) de “*p*”. El factor de cobertura depende de la distribución de las observaciones. Para un NC adecuado del 95 %, considerando las distribuciones más habituales, el factor de cobertura puede tomar los valores que se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Factores de cobertura al nivel de confianza del 95% de las distribuciones más habituales.

| Tipo de Distribución | k_p (NC. 95 %) |
|----------------------|---------------------|
| Rectangular | 1,65 |
| Triangular | 1,90 |
| Normal | 1,96 |

La diferencia entre los valores de referencia y las predicciones que ofrece un modelo NIRS suele asemejarse a una distribución normal, por lo que se tomará el factor de cobertura correspondiente a esta distribución para el cálculo de la incertidumbre de esta diferencia.

Los valores calculados de incertidumbre deben expresarse conforme a tres reglas establecidas:

1. Si se parte de una incertidumbre con una cifra significativa, se mantiene esa cifra significativa y el resultado se redondea conforme a dicha incertidumbre.
2. Las incertidumbres con dos o más cifras significativas se redondean hasta dejar sólo 2 cifras significativas.
3. El resultado se redondea hasta alcanzar el número de cifras significativas que tenga la incertidumbre.

Además de estas tres reglas, en el redondeo de la incertidumbre debe considerarse la regla del 5 %, que limita la pérdida de valor de incertidumbre por redondeo a un máximo de 5 %. Es decir, si para alcanzar las dos cifras significativas de la incertidumbre se redondea por defecto (a la baja), la disminución del valor de incertidumbre tras el redondeo no debe ser superior al 5 % relativo. Si al redondear, esto sucediera, se redondearía al alza, para estar del lado de la seguridad [6].

La Tabla 3.10 muestra las incertidumbres de medida calculadas para las predicciones que ofrecen el modelo de calibración, los resultados de validación externa y el modelo completo, expresadas con dos cifras significativas.

Tabla 3.10. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y modelo completo.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) | |
|------------------------------------|------------|
| NC. 95 % | |
| Modelo de calibración | 8,7 |
| Validación externa | 9,2 |
| Modelo completo | 9,0 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre del modelo HUM se establece en $\pm 9,0$ g/kg en todo el rango de trabajo del modelo. A modo de ejemplo, la Figura 3.11 muestra el intervalo de confianza que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo HUM completo.

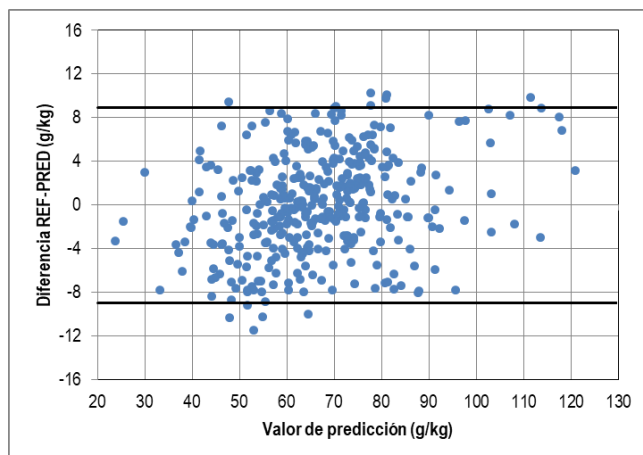


Figura 3.11. Incertidumbre calculada para un Intervalo de confianza del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo HUM completo.

Los valores de incertidumbre del método NIRS, calculados con un nivel de confianza del 95 %, son superiores a la incertidumbre de medida del método de referencia, fijada en ± 3 g/kg en todo el rango de trabajo.

3.1.3. Conclusiones.

La principal conclusión extraída de este subcapítulo es que el modelo de predicción NIRS del contenido de humedad total en pelets de madera, en el rango de valores de 5 a 10 % en masa (% m/m), permite dar conformidad de producto según el esquema de certificación ENplus® en el control de calidad de procesos de producción industrial de biocombustibles sólidos, proporcionando predicciones fiables y acordes con las precisiones esperadas por esta tecnología para este tipo de muestras.

El modelo HUM completo proporciona ajustes precisos, con un R^2 de **90,9** (mejorando los resultados obtenidos del modelo de calibración), y ofrece predicciones aceptables con un error medio de predicción RMSECV bajo, de **4,6 g/kg**. Expresado en las unidades empleadas en la Norma ISO 18134-1, se corresponde con un 0,46 % m/m, lo que constituye un valor cercano a la incertidumbre del método de $\pm 0,3$ % m/m.

El valor de RPD del modelo HUM completo valida la idoneidad de sus predicciones que ofrece (3,31, superior a 3), lo que asegura un resultado de predicción satisfactorio [17].

La tecnología NIRS constituye un método secundario de determinación cuantitativa, que emplea el método de referencia analítico en sus cálculos, por lo que arrastra el propio error de dicho método analítico. Por lo tanto, una incertidumbre de medida NIRS de 9,0 g/kg puede considerarse aceptable respecto de la incertidumbre de medida del método ($\pm 3,0$ g/kg).

El modelo construido para HUM se considera **satisfactorio**, conforme a otros modelos NIRS encontrados en la bibliografía científica aplicados a otros biocombustibles sólidos, mejorando los resultados de ajuste del modelo de calibración (81,4 %) el error medio en validación cruzada (0,6), la precisión de las predicciones de la validación externa (0,9) y el valor de RPD (1,5) [9].

A pesar de los resultados satisfactorios obtenidos, puede observarse en la Figura 3.11 que en los extremos de la recta de calibración la densidad de valores es baja, observación que encaja con lo mostrado en el análisis de distribución de frecuencias de la Figura 3.1. No obstante, podría recomendarse que el modelo fuera reforzado en los extremos con más muestras, con objeto de que proporcione predicciones satisfactorias, en rutina, en todo el rango considerado.

La credibilidad del método NIRS para predecir el valor de HUM de una muestra de pelets de madera puede evaluarse desde un punto de vista práctico a partir del número de muestras cuya clasificación ENplus® es capaz de clasificar adecuadamente, es decir, si “acierta” o no al clasificar, con sus predicciones, una muestra conforme a los requisitos de ENplus®-A1. Según esto, el modelo NIRS desarrollado para HUM predice con acierto en 370 de las 371 muestras incluidas en el modelo completo de calibración, es decir, acierta en la clasificación en más del 99 % de las muestras.

Conforme a los resultados obtenidos en el modelo HUM y basándose en la aplicabilidad de los modelos de predicción NIRS, los resultados obtenidos permiten discriminar si el producto tiene la calidad suficiente como biocombustible sólido según el sistema ENplus® con una fiabilidad casi perfecta, lo que habilitaría la toma de decisiones en la propia línea de producción de pelets en una instalación industrial, aunque se arriesgue precisión en la medida con respecto al análisis según método de referencia normalizado.

La metodología NIRS implementada en una línea de producción industrial requiere de un control de análisis con una periodicidad marcada por la propio productor según el método normalizado acreditado (a través de su incertidumbre de medida) para comprobar si se mantiene la desviación entre ambas metodologías. Estos controles permiten reforzar el modelo de predicción, absorbiendo las eventuales variaciones que pueden tener lugar con el paso del tiempo, como pueden ser eventuales cambios en la calidad de la materia prima, modificaciones en su acondicionamiento previo al procesado, etc.

3.2. Modelo de predicción NIRS para el contenido en cenizas en pelets de madera

3.2.1. Introducción

El objetivo de esta sección del Capítulo 3 es el desarrollo de un modelo de predicción del **contenido en cenizas en base seca (CEN)** sobre una muestra desconocida de pelets de madera, a partir del espectro NIR de absorción que presenta la muestra. El modelo debe proporcionar un resultado analítico fiable y veraz, y estar construido en el rango inicial de valores de cenizas de 0,2–6,0 % m/m b.s, pudiendo dar conformidad al sistema de calidad ENplus® para pelets de madera, en sus tres calidades: A1 (< 0,7 %), A2 (< 1,2 %) y B (<2,0 %).

Todos los resultados de CEN que se manejan en el modelo de predicción están expresados en base seca, calculados a partir de los valores de humedad (HU3) determinados simultáneamente, conforme a las requisitos establecidos en la Norma UNE-EN ISO 18122 [18].

Para lograr este objetivo, se han realizado las siguientes tareas:

- Acondicionamiento de las muestras de pelets mediante tamizado y eliminación de partículas finas, previo a los análisis espectroscópicos.
- Preparación de muestra para análisis de referencia, mediante proceso de triturado y molienda de la muestra hasta un tamaño nominal máximo de 1 mm. Esta tarea sirve también para determinar de forma analítica los siguientes parámetros a modelar (subcapítulo 3.3 para CHN y subcapítulo 3.4 para PCS/PCI).
- Determinación de CEN por procedimiento de calcinación en horno mufla a 550 °C en atmósfera oxidante, por duplicado, mediante el método de referencia normalizado.
- Determinación de la humedad sobre muestra general de análisis (HU3), de forma simultánea a la de cenizas, para evaluar la corrección de cambio de base húmeda a base seca.
- Análisis espectroscópico NIR de las muestras de análisis, por duplicado, obteniendo un espectro promedio representativo y más robusto de cada una de ellas.
- Análisis quimiométrico multivariante, que permite transformar la información contenida en los espectros y aplicar un análisis de regresión PLS para extraer aquella que resulta relevante para desarrollar un modelo de predicción de CEN.

Los resultados obtenidos en este subcapítulo son:

- Modelo de predicción NIRS (calibrado y validado) de CEN en base seca, mediante análisis quimiométrico, incluyendo la calibración y validación del modelo, que permitirá su uso en rutina.
- Incertidumbre de medida del modelo de predicción NIRS para CEN en base seca, respecto de los valores de referencia.

El contenido de este subcapítulo constituye la base principal del artículo científico publicado en los Proceedings del 33º Congreso Internacional ECOS 2020: *The 33rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, celebrado en Osaka, Japón, los días 29 de junio a 3 de julio de 2020 (<https://ecos2020.org>).

3.2.2. Resultados

Análisis de referencia

Siguiendo el procedimiento normativo correspondiente, se determina de forma simultánea y por duplicado CEN y HU3 sobre las muestras disponibles, tomándose como valor real el promedio de ambas réplicas para cada parámetro.

Todos los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF, en conformidad con las exigencias de la acreditación ENAC en lo relativo a los materiales y equipos a emplear en los dos procedimientos analíticos, condiciones ambientales de laboratorio y capacidad y cualificación técnica de los analistas.

El procedimiento de análisis de CEN en base seca, validado internamente y acreditado por ENAC, cubre un rango de medida comprendido entre 0,3 y 15,0 % en masa. La incertidumbre de la medida experimental fue calculada conforme a los requisitos ENAC [4], siendo de:

- $\pm 0,2$ % absoluto en el intervalo de 0,2–3,6 %.
- $\pm 0,3$ % absoluto en el intervalo de 3,6–6,0 %.

Para la determinación del contenido en cenizas, la norma UN-EN ISO 18122 establece los límites de repetibilidad y de reproducibilidad del método, que se presentan en la Tabla 3.11:

Tabla 3.11. Límites de repetibilidad y reproducibilidad del método analítico UNE-EN ISO 18122.

| Contenido en cenizas | Diferencias máximas permitidas entre resultados | |
|----------------------|---|------------------|
| | Repetibilidad | Reproducibilidad |
| < 1 % | 0,1 % absoluto | 0,2 % absoluto |
| > 1 % | 10 % absoluto | 20 % absoluto |

Fuente: Norma ISO 18122.

Los valores de repetibilidad calculados a partir de las muestras analizadas por duplicado, expresados en base seca, se mantuvieron por debajo de 0,1 % absoluto.

Al igual que en el resto de parámetros acreditados, el valor de reproducibilidad media de los ensayos de validación del método del laboratorio cumple con los criterios de evaluación de los circuitos de intercomparación entre laboratorios que se realizan cada año, donde el z-score calculado es siempre menor de 2.

El conjunto total de muestras disponibles para modelar CEN se compone de **375** muestras, cuyos valores de referencia se distribuyen en el intervalo aproximado de 0,2 hasta 6,0 % m/m (2–60 g/kg). Los valores de CEN se expresan en unidades de g/kg en base seca, operándose con dos cifras decimales y redondeándose a una, conforme a la norma y a las reglas de redondeo para resultados con incertidumbre.

Los valores de referencia CEN se distribuyen de forma muy heterogénea en el rango de trabajo sobre el que se elabora el modelo de predicción NIRS. Más de la mitad de ellas (190) se concentran en el estrecho rango de 2,0–7,0 g/kg, dando conformidad a la especificación de máxima calidad para este parámetro (ENplus®–A1, < 0,7 % m/m b.s.).

Por otro lado, algo más del 17 % de las muestras analizadas dan conformidad a la calidad ENplus®–A2, y poco más del 12 % hacen lo propio con la especificación de calidad ENplus®–B. El resto de ellas, casi un 20 % del total, se encuentran en el intervalo de cenizas de 20–60 g/kg%, quedando excluidas del esquema de certificación ENplus® y no pudiendo ser clasificadas. Muchos de los valores incluidos en este último intervalo pueden no corresponderse con muestras de pelets de madera, sino que están elaboradas a partir de otras biomásas lignocelulósicas de mucha menor calidad, y por lo tanto, alejadas del sistema de calidad ENplus® en un parámetro tan restrictivo como es el contenido en cenizas. No obstante, se incluyen de forma preliminar en el modelado de este parámetro, para tratar de maximizar el rango de valores del modelo, y estudiar si es posible ampliar la variabilidad que el modelo es capaz de predecir, de cara a mejorar la robustez en sus predicciones.

La Figura 3.13 muestra el histograma de frecuencias de los valores de referencia de CEN de las 375 muestras analizadas, expresados en unidades de g/kg. La Regla de Sturges (Eq. 3.2) recomienda el uso de 10 clases, pero se emplearán hasta 15, considerando longitudes de clases de 4 g/kg, con objeto de disgregar la distribución de las muestras para identificar posibles heterogeneidades y agrupamientos localizados de muestras.

Tabla 3.12. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de CEN, agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (g/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| CEN04 | [0 – 4] | 4,0 | 42 | 42 |
| CEN08 | [4 – 8] | 8,0 | 179 | 221 |
| CEN12 | [8 – 12] | 12,0 | 35 | 256 |
| CEN16 | [12 – 16] | 16,0 | 30 | 286 |
| CEN20 | [16 – 20] | 20,0 | 15 | 301 |
| CEN24 | [20 – 24] | 24,0 | 5 | 306 |
| CEN 28 | [24 – 28] | 28,0 | 6 | 312 |
| CEN 32 | [28 – 32] | 32,0 | 13 | 325 |
| CEN 36 | [32– 36] | 36,0 | 12 | 337 |
| CEN40 | [36 – 40] | 40,0 | 12 | 349 |
| CEN 44 | [40 – 44] | 44,0 | 7 | 356 |
| CEN 48 | [44 – 48] | 48,0 | 6 | 362 |
| CEN 52 | [48 – 52] | 52,0 | 6 | 368 |
| CEN 56 | [52 – 56] | 56,0 | 6 | 374 |
| CEN 60 | [56 – 60] | 60,0 | 1 | 375 |

La Figura 3.12 muestra la distribución de los resultados de CEN conforme a las clases definidas en la Tabla 3.12.

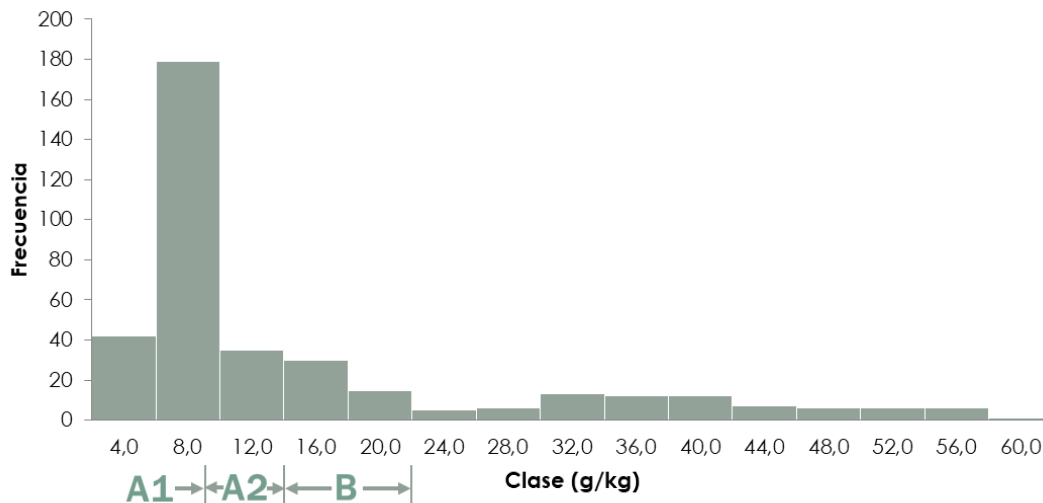


Figura 3.12. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de CEN.

El contenido en cenizas constituye también un parámetro limitante (no deseable) en cualquier sistema de calidad de biocombustibles sólidos, puesto que altas concentraciones de cenizas están relacionadas con menores poderes caloríficos, implicando además una mayor cantidad de residuos generados durante la combustión, que deben ser retirados. Por lo tanto, y de forma análoga a lo expuesto para HUM, la clase que identifica cada intervalo estará determinada por el valor límite superior de ese intervalo, incluyendo las muestras cuyo valor es inferior al valor límite dado por la clase (exceptuando las muestras ya incluidas en clases anteriores). Según esto, por ejemplo, la clase CEN07 incluye las muestras cuyos valores son inferiores a 7 g/kg (0,7 % m/m), a excepción de los incluidos en las clases anteriores (CEN02, CEN03, CEN04, CEN05 y CEN06).

Desde un punto de vista regulatorio, el 80 % de las muestras analizadas cumplirían con alguna de las especificaciones de calidad ENplus® para este parámetro, cuyo límite lo establecería la clase CEN20, equivalente al 2 % m/m.

Análisis espectroscópico

Siguiendo la misma metodología, para modelar CEN se tienen en cuenta los espectros promedios de todas muestras disponibles, que se relacionan de forma biunívoca con su valor de referencia correspondiente.

El modelado de este parámetro mediante NIRS entraña a priori una dificultad mayor que otros que caracterizan a una biomasa, puesto que, además de constituir esta una técnica analítica secundaria (no se determina directamente la magnitud del parámetro), no se identifican claramente frecuencias de absorción propias de las cenizas.

El contenido en cenizas de una biomasa se corresponde con su fracción inorgánica, que se compone de una serie de sales alcalinas y térreas, sílice y óxidos metálicos (principalmente de calcio, magnesio, y aluminio). Estos compuestos están formados por enlaces iónicos que no se relacionan con los principales modos de vibración espectral del infrarrojo cercano, es decir, no producen absorbancia en el espectro NIR. Sin embargo, las moléculas diatómicas producen una vibración a lo largo de su enlace químico, mientras que los ligandos monoatómicos, donde los metales se coordinan con

átomos como halógenos, H, N u O, producen bandas de absorción NIR características [19]. Por ejemplo, el ion carbonato produce bandas y sobretonos de absorción NIR en las frecuencias 5.260, 5.000, 4.630 y 4.255 cm^{-1} [9].

Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS

Siguiendo la misma metodología quimiométrica experimental descrita en el subcapítulo anterior, el modelo de predicción CEN se ha desarrollado mediante la técnica de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR), utilizando el mismo software quimiométrico OPUS/QUANT™ versión 7.0 Bruker Optics, y la calibración se ha realizado mediante el método de validación cruzada para determinar el número óptimo de factores de las ecuaciones de los modelos de regresión.

El procedimiento quimiométrico para el desarrollo del modelo de predicción de CEN ha seguido la misma metodología experimental que la empleada para HUM, y consta, de forma esquemática, de las siguientes etapas:

- Análisis espectral y de referencia de las 375 muestras.
- Análisis PCA de los espectros. Identificación y eliminación de muestras redundantes y outliers.
- Validación cruzada (subconjuntos del 10 % de muestras).
- Aplicación de pre-procesamientos matemáticos.
- Selección del modelo de calibración óptimo.
- Validación externa del modelo.
- Incorporación de las muestras de validación externa al modelo.
- Cálculo de la incertidumbre del método NIRS.

Resultados de la calibración del modelo de predicción CEN

Siguiendo la metodología adoptada para HUM, de forma preliminar se han realizado pruebas de modelado en todo el rango disponible (2–60 g/kg). Esto trata a todas las muestras de la misma forma, sin atender a posibles pautas de comportamiento de las muestras.

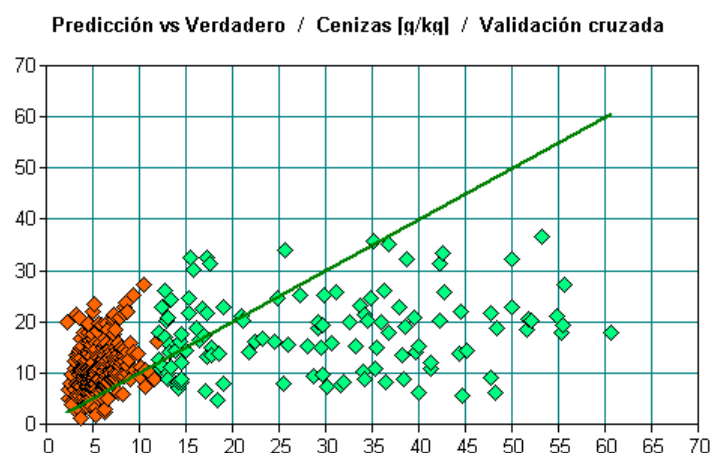


Figura 3.13. Modelo CEN preliminar con todas las muestras disponibles. Valores de referencia (abscisas) frente a valores de predicción (ordenadas).

Una primera calibración preliminar con todas las muestras arroja un modelo de calibración pobre con un ajuste que no alcanza el 25 % y errores de predicción por encima de 10 g/kg (Figura 3.14).

A partir de ello, se estudian posibles causas que pueden condicionar estos resultados, como es la distribución fuertemente heterogénea observada en los valores a lo largo del rango de trabajo. En valores bajos se observa una gran densidad de valores, contraponiéndose con la baja densidad detectada a partir de aproximadamente 12–15 g/kg (marcado en naranja).

Con carácter general, la **densidad de valores de componentes** en el rango de trabajo afecta de forma significativa a la precisión de los modelos de predicción. Esta magnitud cuantifica, respecto de un espectro de calibración, la presencia cercana de otros espectros de calibración “vecinos” por unidad de componente, es decir, proporciona información sobre el número de espectros de calibración cercanos al valor de concentración predicho. Por ejemplo, un valor de densidad de valores de componentes de 5 significa que en el entorno de un espectro existen otros 5 espectros de calibración por unidad de componente (g/kg) [20]. Conforme a los valores que tome esta magnitud, un modelo NIRS será más robusto y proporcionará predicciones más precisas cuanto más alta sea esta densidad de valores de los espectros empleados en la calibración [12].

Analizando la densidad de los valores de CEN y su distribución en el rango de trabajo (histograma de frecuencias de la Figura 3.14), se detecta una densidad de valores significativamente más alta en los valores más bajos del rango (hasta valores de 10–15 g/kg) que en los altos (hasta 60 g/kg).

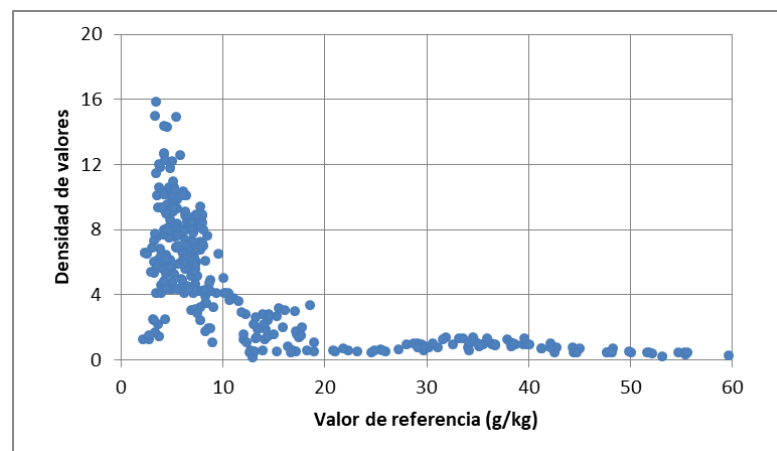


Figura 3.14. Representación de las densidades de valores de componentes en todo el rango disponible.

Este hecho motiva el estudio tentativo del rango en dos tramos o intervalos diferenciados, con el objetivo de agrupar muestras con comportamientos similares que proporcionen modelos de predicción más precisos. De forma preliminar se propone estudiar dos escenarios diferentes, definidos por los siguientes intervalos:

- **Escenario 1**, que incluye las muestras con valores entre 2–12 g/kg, correspondiéndose las categorías ENplus®–A1 y ENplus®–A2.
- **Escenario 2**, que incluye las muestras restantes (desde 12 hasta 60 g/kg), que se encajan en la categoría ENplus®–B o en ninguna de las definidas en el esquema ENplus®.

El análisis espectroscópico que realiza el PCA es capaz de discriminar, a través de los gráficos de puntuación (scores) diferentes grupos de muestras representados en un mismo modelo. Aunque el PCA sólo puede aplicarse a datos numéricos, es posible emplearlo para detectar diferencias categóricas o cualitativas en las muestras, siempre que estén transformadas en forma numérica.

Para comprobarlo, se marcaron con diferente color los espectros de las muestras pertenecientes a los diferentes escenarios y se estudiaron sus gráficos de puntuación (Figura 3.15) con el objetivo de identificar diferencias espectroscópicas que induzcan a pensar que, desde un punto de vista espectroscópico (y lignocelulósico), constituyen muestras diferentes. La diferencia observada puede deberse, por ejemplo, a que no se corresponden con muestras de pelets de madera de alta calidad (certificados según ENplus®), sino de muestras de otras especies leñosas de menor calidad (madera no descortezada) o de otro origen (especies leñosas agrícolas, como el sarmiento, o incluso herbáceas).

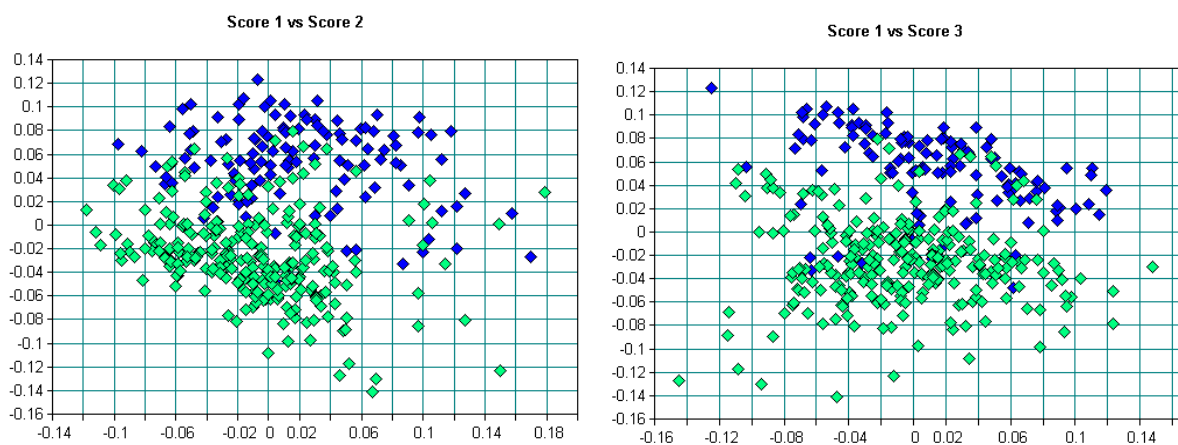


Figura 3.15. Gráficos de puntuación que proporciona el PCA, discriminando las muestras del escenario 1 (en verde) y las del escenario 2 (en azul).

Debido a que habitualmente las 3 primeras componentes principales representan más del 95 % de la variabilidad explicada por el modelo, se incluyen únicamente dos gráficos de puntuación vinculados a los 3 primeros “scores”. En ellos puede advertirse una diferencia significativa entre las muestras de ambos escenarios representados. Las muestras de un conjunto se muestran agrupadas y separadas de las muestras del otro conjunto, lo que consigue probar la existencia de diferencias cualitativas entre las muestras analizadas.

Según lo anterior, el resultado de los gráficos de puntuación que proporciona el PCA corrobora la decisión de modelar los dos escenarios definidos previamente de forma independiente, y se considera adecuado tomar como punto de corte entre ambos tramos el definido por el valor máximo de la especificación normativa para la categoría ENplus®–A2, establecida en el valor de **12 g/kg** (ver histograma de frecuencias de la Figura 3.13).

De esta manera, el escenario 1, con un total de 255 muestras, contempla las muestras cuyos valores de referencia se sitúan en el intervalo de valores 2–12 g/kg, correspondiéndose con las calidades ENplus A1 (hasta clase CEN07) y ENplus A2 (hasta clase CEN12). Por otro lado, el escenario 2 está constituido por las muestras cuyos valores de referencia se encuentran en el intervalo de valores 12–60 g/kg, que se corresponden con aquellas muestras caracterizadas por su peor calidad, clasificadas

como ENplus B (hasta clase CEN20, ≤ 20 g/kg), así como las que están excluidas de cualquier categoría (> 20 g/kg). El conjunto del escenario 2 (B+OTRAS) está formado por 120 muestras.

Se espera que esta discriminación por rangos de valores proporcione de forma independiente modelos NIRS más fiables y precisos en ambos escenarios que de forma unificada. Teniendo en cuenta la Figura 3.13, la Figura 3.16 muestra de forma preliminar una primera aproximación tentativa realizada con las muestras incluidas en el escenario 1 (muestras en color naranja) y en el escenario 2 (muestras en color verde), donde ya permite intuir que el modelado independiente según los dos diferentes escenarios proporciona mejores ajustes de calibración.

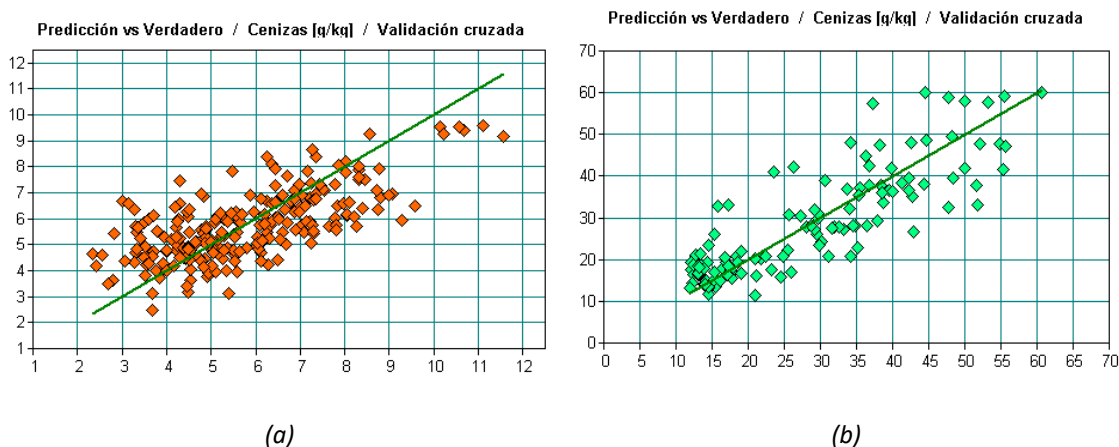


Figura 3.16. Modelos preliminares de predicción NIR independientes. (a) Escenario 1, (b) Escenario 2.

Según esta definición de escenarios, y teniendo en cuenta el volumen de muestras que contiene cada uno, se adivinan mejores y más robustas predicciones en el modelo del escenario 1 frente al modelo del escenario 2. Los resultados de la metodología quimiométrica definida en el Capítulo 2 para cada uno de los escenarios planteados podrán demostrar si la heterogeneidad de los valores de referencia puede condicionar la precisión del modelo NIRS obtenido.

Modelo de predicción y validación. Escenario 1

Aplicando el criterio de selección de muestras de validación externa, basado en el análisis espectral PCA, los subconjuntos de calibración y validación en el escenario 1 están formados por 204 y 51 muestras, respectivamente.

La Tabla 3.12 muestra los estadísticos descriptivos de CEN de las muestras encuadradas en el escenario 1 y analizadas por el método de referencia. La Figura 3.12 presenta la distribución de frecuencias de ambos subconjuntos, considerando una longitud de clase de 1 g/kg, para facilitar la comprensión e interpretación de la distribución. Esta representación refleja la similitud que se busca en el conjunto de validación frente al de calibración en el rango de valores en el que se construirá el modelo de predicción NIRS.

Tabla 3.13. Resumen estadístico de los análisis de referencia de los conjuntos de calibración y validación externa del Escenario 1, en unidades de g/kg.

| Conjunto de muestras | Nº de muestras | Promedio (g/kg) | Rango | SD ^a | CV ^b |
|----------------------|----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Calibración | 204 | 5,76 | 2,21 – 11,11 | 1,8 | 30,5 |
| Validación externa | 51 | 5,94 | 2,41 – 11,57 | 1,9 | 32,8 |
| Total | 255 | 5,79 | 2,21 – 11,57 | 1,8 | 30,9 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación.

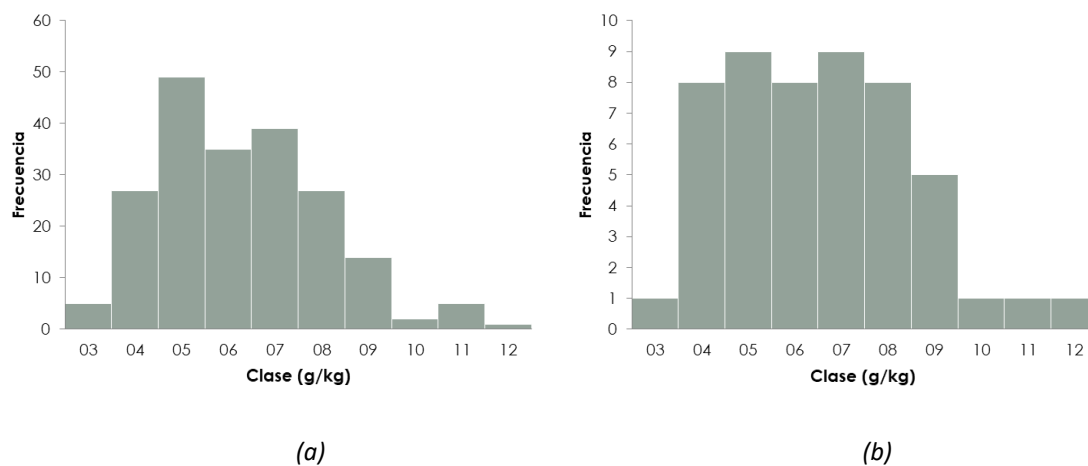


Figura 3.17. Histograma de frecuencias de los valores de referencia CEN en el escenario 1: (a) conjunto de calibración y (b) conjunto de validación.

La distribución de las muestras del subconjunto de calibración en el rango de valores del escenario 1 se asemeja a una distribución normal, al igual que el conjunto total (Figura 3.12), concentrando la mayor parte de ellas en los valores más bajos (por debajo de 9 g/kg). Sin embargo, el correspondiente conjunto de validación se asimila a una distribución uniforme. De igual forma, sus valores se concentran principalmente hasta los 9 g/kg. Por lo tanto, debido a esto, puede esperarse que el modelo de predicción CEN en este escenario 1 sea más robusto hasta los 9 g/kg.

Aplicando la metodología quimiométrica definida en el Capítulo 2, sobre el conjunto de calibración se inicia el proceso de modelado, realizando sucesivas iteraciones mediante validación cruzada y aplicando diferentes criterios y técnicas computacionales de pre-procesamiento de datos para (1) identificar y excluir de la calibración los *outliers* y (2) minimizar el error de predicción y el número de factores PLS.

En función del número de factores PLS (máximo de 15) y del rango espectral se obtienen múltiples modelos de calibración. Atendiendo a las diferentes regiones espectrales, pre-procesamientos utilizados y factores PLS de los modelos obtenidos, se seleccionan aquellos que presentan valores más bajos de RMSECV. Con frecuencia, para evaluar la bondad de un error de calibración en validación cruzada se compara su valor frente al dado por el límite de repetibilidad del método de referencia ISO, o incluso con su incertidumbre de medida, si se ha calculado [12]. Según esto, el valor RMSECV alcanzado de 0,8 es comparable, e incluso ligeramente inferior al límite de repetibilidad del método analítico (1 g/kg hasta valores de referencia de 10 g/kg) y a la incertidumbre de medida, calculada en 2 g/kg en el rango que cubre el escenario 1.

El número de valores atípicos detectados durante la calibración es de **3**, lo que representa el 1,5 % del total de muestras de calibración inicial.

La Tabla 3.14 recoge los resultados obtenidos en los cuatro mejores modelos una vez optimizados.

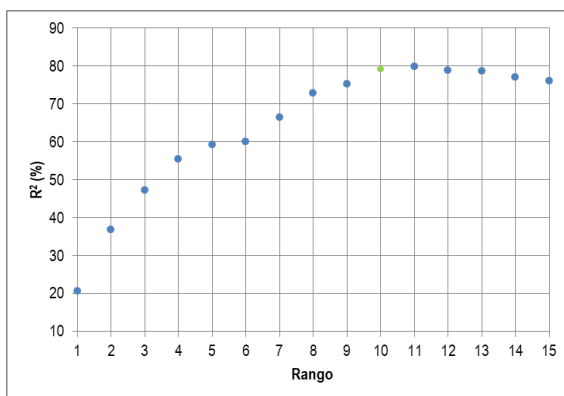
Tabla 3.14. Escenario 1. Resultados de calibración y validación cruzada para el modelo de CEN.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (g/kg) | RPD |
|-------------------------|----------------------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------|-----|
| 201 | 9.404–7.498 6.102–4.243 | 1ª derivada + SNV | 10 | 75,7 | 0,91 | 2,0 |
| 201 | 9.404–4.598 | 1ª derivada + SNV | 12 | 77,5 | 0,90 | 2,1 |
| 201 | 9.404–4.598 | 1ª der. + SSL | 11 | 77,6 | 0,89 | 2,1 |
| 201 | 9.404–4.598 | 2ª derivada | 10 | 79,3 | 0,80 | 2,2 |

Los pre-procesamientos aplicados que ofrecen mejores resultados para el escenario 1 del modelo CEN son la derivada de primer combinada con la normalización vectorial (SNV) y con la sustracción de línea recta (SSL), y la segunda derivada.

Para el modelo que arroja los mejores resultados, en la Figura 3.18 se muestra la evolución de los parámetros R² y RMSECV, según el rango del modelo.

(a)



(b)

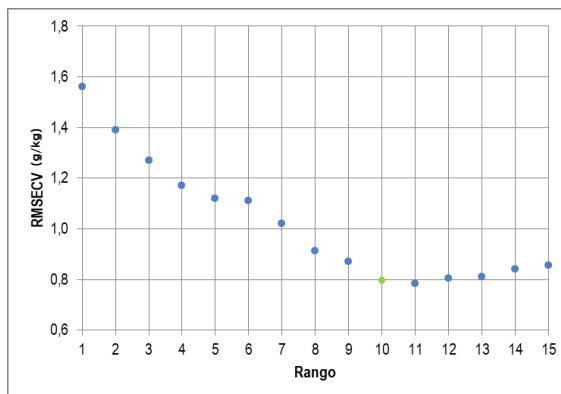


Figura 3.18. Escenario 1. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R² y a (b) RMSECV para el modelo de CEN.

En el escenario 1, el modelo de predicción con un mejor ajuste de calibración y menor error es el que proporciona el máximo permitido conforme a la configuración del método: **rango 10**. Conforme a los resultados obtenidos de los estimadores del modelo, puede considerarse que no alcanzan valores considerablemente satisfactorios obteniéndose ajustes con un valor de R^2 que no supera el 80 %. No obstante, podrían etiquetarse de moderadamente aceptables, teniendo en cuenta que el parámetro CEN se mueve en un intervalo bastante estrecho y en bajas concentraciones.

La Tabla 3.15 presenta los parámetros que caracterizan el modelo de calibración en el escenario 1.

Tabla 3.15. Escenario 1. Resultados del modelo de predicción CEN seleccionado y parámetros de la recta de calibración.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|----------------------|
| Número de muestras | - | 201 |
| Outliers | - | 3 |
| Rango de concentración | g/kg | 2,08–10,47 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404 – 4.598 |
| Número de factores | - | 10 |
| RMSECV | g/kg | 0,80 |
| R ² | % | 79,3 |
| RPD | - | 2,2 |
| Inclinación | - | 0,815 |

El modelo de predicción caracterizado por los resultados de la Tabla 3.16 ofrece las mejores predicciones para el número óptimo de factores que explican el comportamiento del sistema en este escenario 1, y está representado por la recta de calibración mostrada en la Figura 3.19.

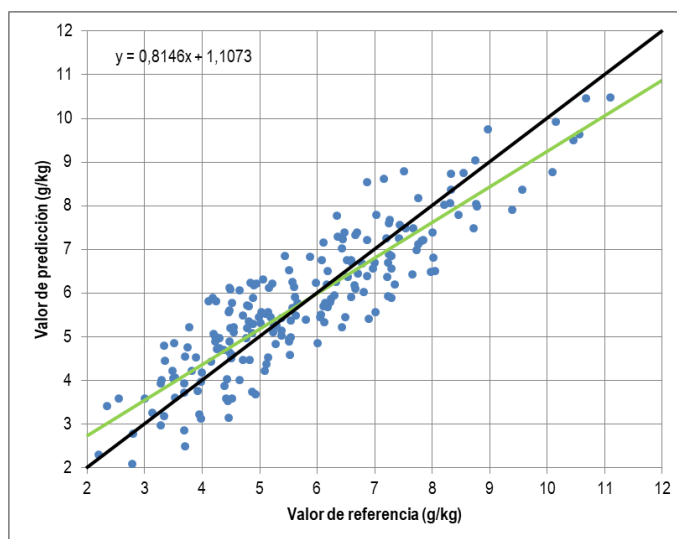


Figura 3.19. Escenario 1. Predicciones de los valores de CEN del conjunto de muestras de calibración del modelo frente a los valores de referencia, y recta de ajuste (trazo verde).

A continuación, el modelo de calibración seleccionado es sometido a la **validación externa**, mediante el análisis espectral de las 51 muestras que fueron excluidas previamente al proceso de calibración. La Tabla 3.16 muestra los resultados de la validación externa en el escenario 1.

Tabla 3.16. Escenario 1. Resultados de la validación externa del modelo de predicción seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|---------------------|
| Número de muestras | - | 51 |
| Outliers | - | 0 |
| Rango de concentración | g/kg | 3,02 – 11,09 |
| RMSEP | g/kg | 0,80 |
| R ² | % | 84,0 |
| RPD | - | 2,5 |
| Inclinación | - | 0,788 |

La Figura 3.20 representa gráficamente los resultados de las predicciones de la validación externa frente a los valores de referencia.

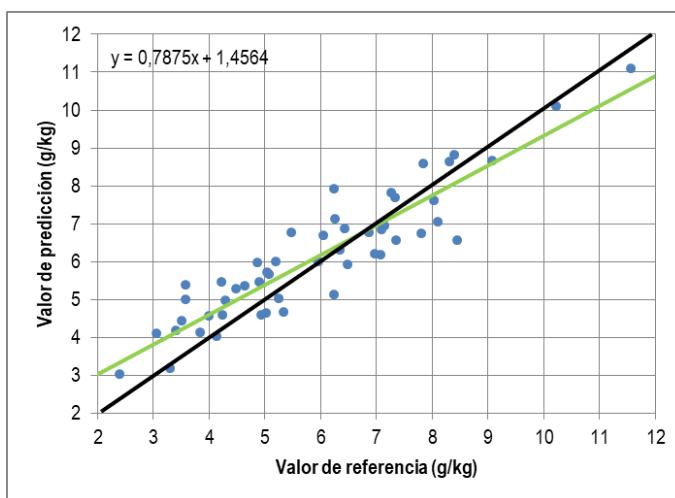


Figura 3.20. Escenario 1. Predicciones de los valores de CEN del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y recta de ajuste (trazo verde).

Los resultados de la validación externa mejoran el ajuste de las predicciones que ofrece el modelo de calibración, alcanzando el 84 %, y manteniéndose los errores de predicción similares a los errores obtenidos por el método en validación cruzada (en torno a 0,8 g/kg). La incertidumbre del error cometido, calculada con un NC del 95 %, es de $\pm 1,6$ g/kg, superior al error de repetibilidad del método (fijado por la norma ISO 18122 en una diferencia absoluta de 0,1% entre réplicas hasta el 1% y del 10 % relativo en el resto), y ligeramente inferior a la incertidumbre del método de referencia validado en laboratorio (establecida por redondeo en $\pm 2,0$ g/kg).

Por otro lado, el valor que toma del estimador RPD es 2,5 que, si bien no alcanza el límite de 3, denota una gran fiabilidad de las predicciones, pese al ajuste moderadamente bajo que alcanza la recta de calibración.

La mejoría en los resultados de validación externa respecto de los de validación cruzada invita a proponer la incorporación de las muestras de validación externa en el modelo de calibración desarrollado, con objeto de construir un modelo completo más robusto en el rango definido por el escenario 1.

Las Tablas 3.17 y 3.18 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales de este modelo completo para CEN en el escenario 1.

Tabla 3.17. Escenario 1. Condiciones de configuración del modelo completo de CEN.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|-------------------------------|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Cenizas (base seca) |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 9.404 – 4.598 |
| Número de datos por espectro | 624 |
| Pre-procesamiento de datos | 2ª derivada |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.18. Escenario 1. Resultado del modelo completo de CEN.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 2–12 g/kg b.s. |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 252 |
| Outliers | 3 |
| Número de muestras del modelo | 249 |
| Número de factores | 10 |
| RMSECV | 0,79 g/kg |
| R ² | 80,3 % |
| RPD | 2,3 |
| Inclinación | 0,801 |

La Figura 3.21 representa los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo CEN en el escenario 1.

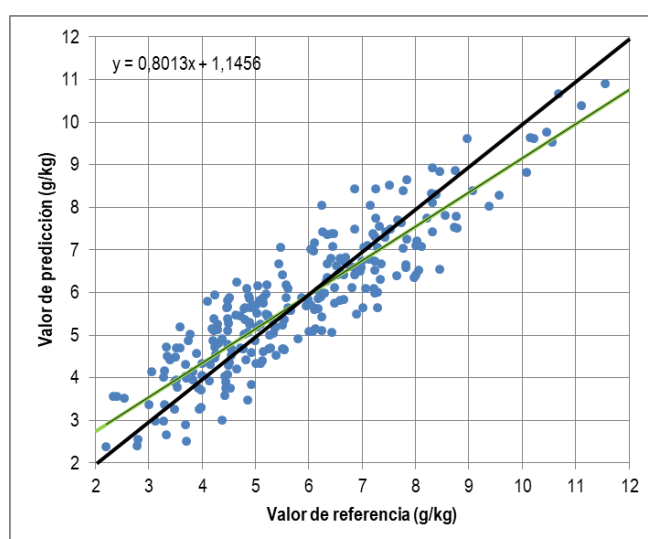


Figura 3.21. Escenario 1. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo completo, y la recta de ajuste (trazo verde).

Siguiendo el procedimiento aplicado en el subcapítulo 3.1, se calculan las **incertidumbres de medida** de las predicciones del modelo de calibración, de las predicciones de la validación externa y del modelo completo para el escenario 1.

Considerando el caso más desfavorable, puede asumirse que las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones que ofrece un modelo NIRS en calibración, validación externa y el modelo de calibración completo se asemejan a una distribución normal. Según esto, las incertidumbres de medida calculadas “U” de las predicciones que proporciona el modelo desarrollado en el escenario 1, para un nivel de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19. Escenario 1. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y modelo completo.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) NC. 95 % | |
|--|-----|
| Modelo de calibración | 1,6 |
| Validación externa | 1,5 |
| Modelo completo | 1,6 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre del modelo CEN se establece en **± 1,6 g/kg** en el rango de trabajo del modelo determinado por el escenario 1.

A modo de ejemplo, la Figura 3.22 muestra el intervalo de confianza (NC. 95 %) que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo completo en el escenario 1.

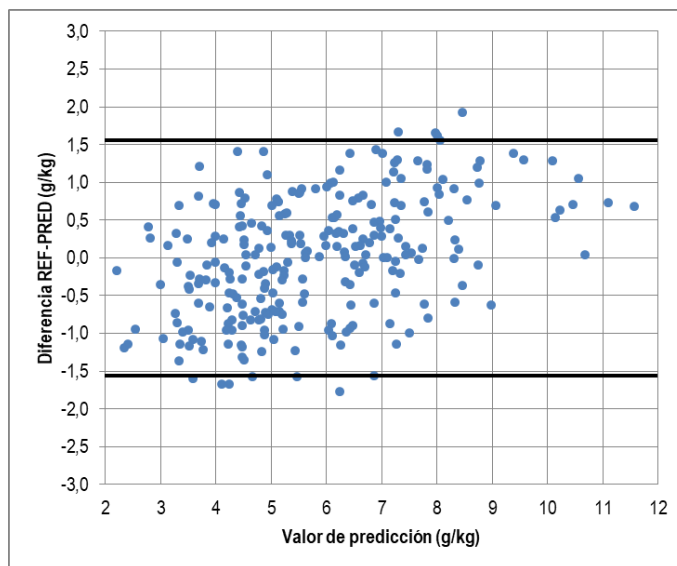


Figura 3.22. Escenario 1. Incertidumbre calculada para un NC del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo completo.

Modelo de predicción y validación. Escenario 2

El escenario 2 contempla un total de **120** muestras en el intervalo de valores 12–60 g/kg. De ellas, conforme al resultado del PCA (información espectral), los subconjuntos de calibración y validación externa están formados por 96 y 24 muestras, respectivamente.

La Tabla 3.20 muestra los estadísticos descriptivos de CEN de las muestras del escenario 2 analizadas por el método de referencia. La Figura 3.23 presenta la distribución de frecuencias de ambos subconjuntos, manteniendo una longitud de clase de 4 g/kg. En este caso, los estadísticos de ambos subconjuntos no resultan tan parecidos, debido a un número ligeramente escaso de muestras.

Tabla 3.20. Resumen estadístico de los análisis de referencia de los conjuntos de calibración y validación externa del escenario 2, en unidades de g/kg.

| Conjunto de muestras | Nº de muestras | Promedio (g/kg) | Rango | SD ^a | CV ^b |
|----------------------|----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Calibración | 96 | 27,99 | 11,88–59,62 | 13,6 | 48,6 |
| Validación externa | 24 | 32,27 | 12,08–54,77 | 12,2 | 37,9 |
| Total | 120 | 28,85 | 11,88–59,62 | 13,4 | 46,5 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación.

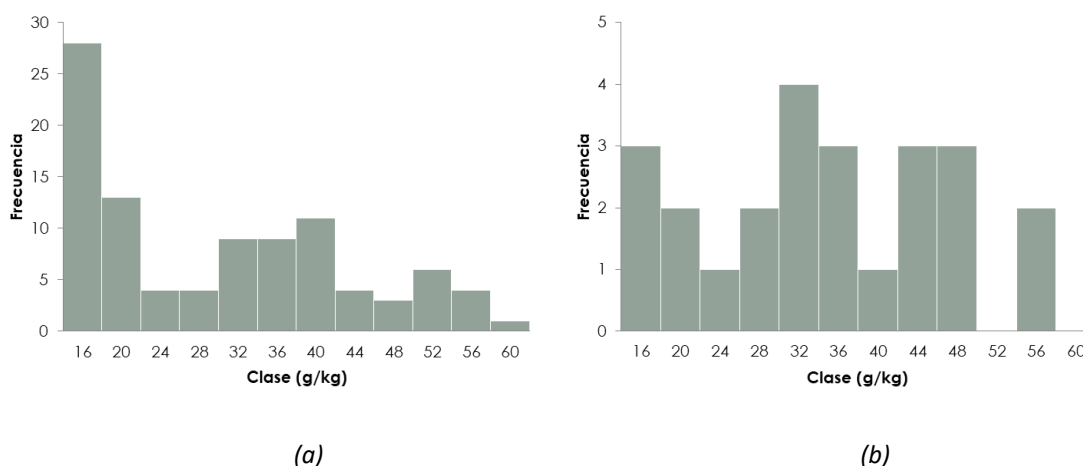


Figura 3.23. Histograma de frecuencias de los valores de referencia CEN en el escenario 2: (a) conjunto de calibración y (b) conjunto de validación.

La distribución de las muestras del escenario 2 en ambos subconjuntos es irregular, aunque se podrían asemejar a un ley uniforme, exceptuando la elevada frecuencia que presenta la clase CEN16 frente al resto de clases en el subconjunto de calibración (Figura 3.25.a).

De forma análoga a la metodología seguida en el escenario 1, el proceso de validación cruzada da como resultado múltiples modelos de calibración. Se seleccionan los 4 mejores modelos variando el pre-procesamiento empleado, la región espectral y el rango del modelo. Una vez optimizados para lograr minimizar el error de predicción RMSECV y maximizar el ajuste de la recta de calibración, los resultados se presentan en la Tabla 3.21. En este escenario 2 se ha identificado 1 muestra clasificada como *outlier*, que constituye únicamente el 1 % del total de muestras de calibración.

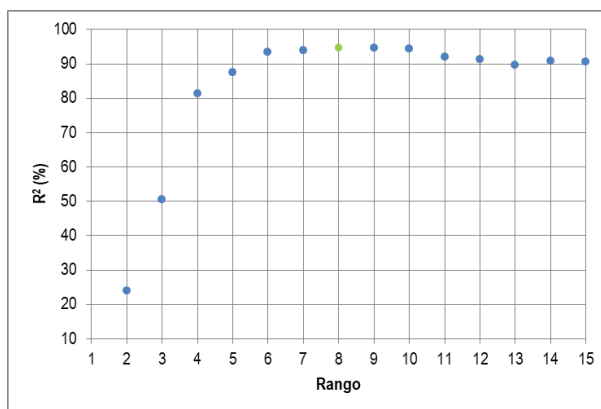
Tabla 3.21. Escenario 2. Resultados de calibración y validación cruzada para el modelo de CEN.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (g/kg) | RPD |
|-------------------------|----------------------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------|-----|
| 95 | 7.506–5.446 | 1ª derivada + MSC | 10 | 92,2 | 3,8 | 3,7 |
| 95 | 7.506–4.243 | CDM | 10 | 92,7 | 3,7 | 3,7 |
| 95 | 7.506–6.094 5.454–4.598 | 1ª derivada + SNV | 10 | 93,0 | 3,6 | 3,8 |
| 95 | 7.506–6.094 4.428–4.243 | CDM | 8 | 94,8 | 3,1 | 4,4 |

Los pre-procesamientos que ofrecen mejores resultados para el escenario 2 del modelo CEN son la corrección de dispersión multiplicativa (CDM) y la primera derivada, combinada con la normalización vectorial (SNV) y con la corrección del efecto multiplicativo de dispersión (MSC).

Seleccionado el modelo que presenta el mejor ajuste, en la Figura 3.24 se muestra la evolución de los parámetros R² (a) y RMSECV (b) según el rango del modelo, para el segundo escenario.

(a)



(b)

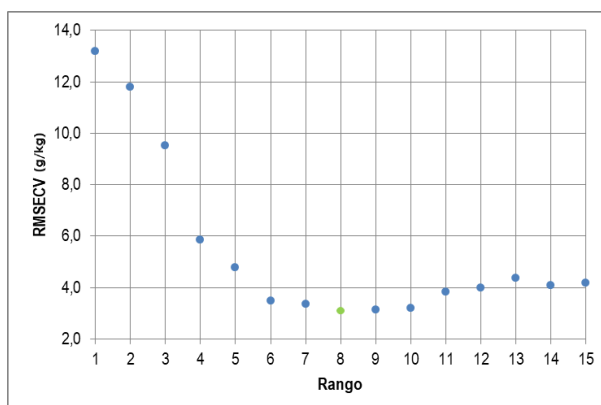


Figura 3.24. Escenario 2. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R² y a (b) RMSECV para el modelo de CEN.

En la figura anterior puede observarse que a partir del **rango 8**, aunque aumente el número de factores PLS los valores de R^2 y de RMSECV se mantienen prácticamente constantes, e incluso empeoran hasta llegar al rango 15, mostrando un caso claro de *overfitting*.

En este escenario 2 se modela sobre un rango de concentraciones mucho más amplio que en el escenario 1, lo que en la práctica se correlaciona con ajustes mucho mejores [20]. Además, el error de predicción también se acerca a los límites que caracterizan la precisión del método analítico. El error RMSECV toma el valor 3,1, comparable con el límite de repetibilidad del método ISO (entre 1 y 6 g/kg en el rango que cubre el escenario 2), e incluso con la incertidumbre de medida calculada, que varía entre 2 y 3 g/kg en el rango de este escenario.

No obstante, y aunque el modelo obtenido presenta una buena precisión, se recomienda ser reforzado con un mayor volumen de muestras en todo el rango estudiado, con objeto de que adquiera una mayor robustez que asegure la fiabilidad futura del método en un control de calidad de producto.

La Tabla 3.22 presenta los parámetros que caracterizan el modelo de calibración.

Tabla 3.22. Escenario 2. Resultados del modelo de calibración CEN seleccionado y parámetros de la recta de calibración.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--|
| Número de muestras | - | 120 |
| Outliers | - | 1 |
| Rango de concentración | g/kg | 10,24–56,95 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 7.506–6.094 4.428–4.243 |
| Número de factores | - | 8 |
| RMSECV | g/kg | 3,1 |
| R^2 | % | 94,8 |
| RPD | - | 4,4 |
| Inclinación | - | 0,943 |

A pesar de las limitaciones que presenta el modelo, en cuanto al escaso número de muestras, los resultados de las predicciones ofrecen un estimador RPD de **4,4**, considerándose **aceptable** para su uso en rutina.

El modelo de predicción desarrollado ofrece las mejores predicciones para el número óptimo de factores que explican el comportamiento del sistema en este escenario 2, en los dos rangos espectrales identificados, y está representado por la recta de calibración mostrada en la Figura 3.25.

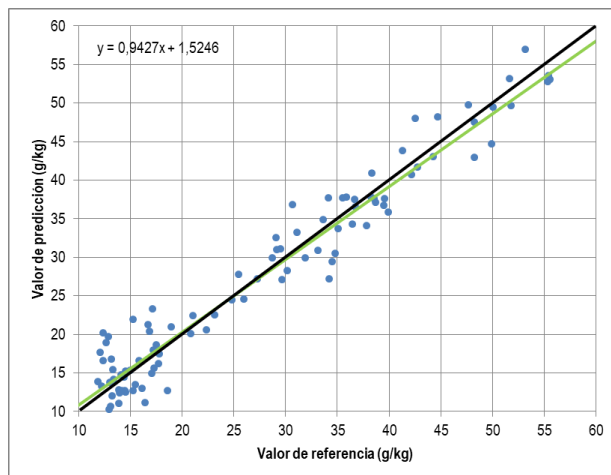


Figura 3.25. Escenario 2. Predicciones de los valores de CEN del conjunto de muestras de calibración del modelo frente a los valores de referencia, y recta de ajuste (trazo verde).

Tras ello, el modelo es sometido a la validación externa, mediante el análisis espectral de las 24 muestras que conforman el subconjunto que fue excluido previamente al proceso de calibración. La Tabla 3.23 muestra los resultados de la validación externa en el escenario 2.

Tabla 3.23. Escenario 2. Resultados de la validación externa del modelo de predicción seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|--------------------|
| Número de muestras | - | 24 |
| Outliers | - | 0 |
| Rango de concentración | g/kg | 15,35–53,72 |
| RMSEP | g/kg | 2,7 |
| R ² | % | 96,0 |
| RPD | - | 4,6 |
| Inclinación | - | 0,880 |

La Figura 3.26 representa gráficamente los resultados de las predicciones de la validación externa frente a los valores de referencia en el escenario 2.

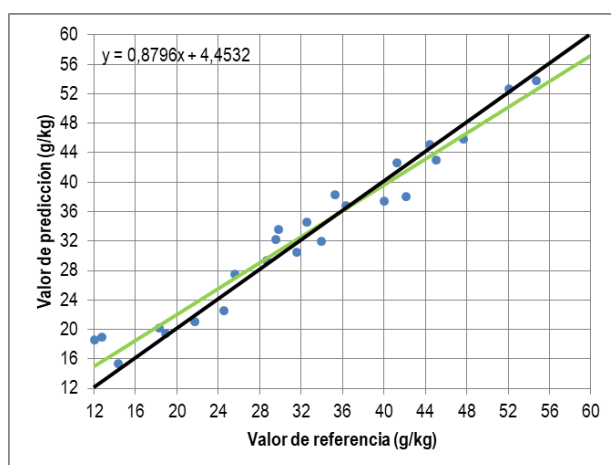


Figura 3.26. Escenario 2. Predicciones de los valores de CEN del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y recta de ajuste (trazo verde).

Los resultados de la validación externa vuelven a mejorar los resultados que ofrecía el modelo de calibración de partida, alcanzándose un ajuste de las predicciones del 96 % y reduciéndose el error de predicción a 2,65 g/kg.

La incertidumbre del error cometido, calculada con un NC del 95 %, es de $\pm 5,2$ g/kg, superior al error de repetibilidad del método (fijado por la norma ISO 18122 en una diferencia relativa del 10 % entre réplicas, variando a lo largo del rango del escenario 2 entre 1 y 6 g/kg), y también a la incertidumbre del método de referencia validado en laboratorio (establecida por redondeo en $\pm 2,0$ g/kg hasta 35 g/kg y en $\pm 3,0$ g/kg hasta 60 g/kg).

Por otro lado, el valor que toma del estimador RPD es **4,6**, lo que asegura una buena fiabilidad de las predicciones.

Los resultados aceptables que ofrecen las muestras de validación externa permiten incorporarlas en el modelo de calibración, con el objetivo de construir un modelo de calibración completo más robusto, en el rango de concentraciones definido por el escenario 2.

Las Tablas 3.24 y 3.25 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales del modelo completo para CEN en el escenario 2.

Tabla 3.24. Escenario 2. Condiciones de configuración del modelo completo de CEN.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|--|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Cenizas (base seca) |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 7.506 – 6.094 4.428 – 4.243 |
| Número de datos por espectro | 209 |
| Pre-tratamiento de datos | CDM |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.25. Escenario 2. Resultado del modelo completo de CEN.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 12 – 60 g/kg |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 120 |
| Outliers | 1 |
| Número de muestras del modelo | 119 |
| Número de factores | 8 |
| RMSECV | 2,9 g/kg |
| R ² | 95,3 |
| RPD | 4,6 |
| Inclinación | 0,965 |

La Figura 3.27 representa los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo CEN en el escenario 2.

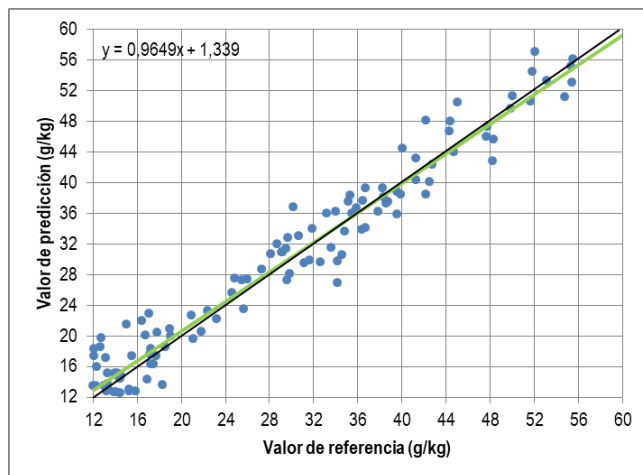


Figura 3.27. Escenario 2. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo completo, y recta de ajuste (trazo verde).

A partir de los resultados obtenidos en el escenario 2, las incertidumbres de medida de las predicciones del modelo de calibración, de las predicciones de la validación externa y del modelo completo, para un NC del 95 %, se muestran en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Escenario 2. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y completo.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) | |
|------------------------------------|------------|
| NC. 95 % | |
| Modelo de calibración | 6,1 |
| Validación externa | 5,2 |
| Modelo completo | 5,6 |

Conforme a los resultados de la Tabla 3.28, el valor de la incertidumbre del modelo CEN se establece en $\pm 5,6$ g/kg en el rango de trabajo del modelo determinado por el escenario 2. A modo de ejemplo, la Figura 3.28 muestra el intervalo de confianza (NC. 95 %) que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo completo en el escenario 2.

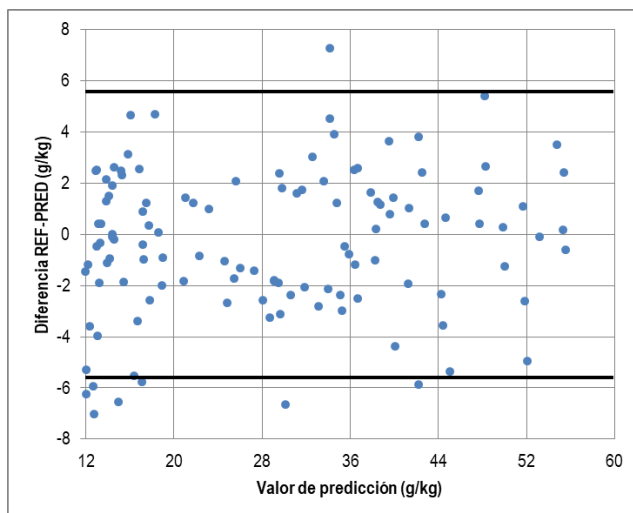


Figura 3.28. Escenario 2. Incertidumbre calculada para un NC del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo completo.

Análisis conjunto de los 2 escenarios

El análisis conjunto de los 2 escenarios modelados proporciona una información adicional sobre la adecuación de cada uno de ellos. La precisión un modelo NIRS se ve afectado fuertemente por la naturaleza de las observaciones empleadas para construir el modelo de calibración: longitud del rango de trabajo o de la distancia al origen (promedio de los valores de referencia de las observaciones). Los modelos construidos en ambos escenarios son muy diferentes y sus resultados se ven influenciados por la naturaleza de sus muestras.

El modelo del escenario 1 se extiende en un estrecho rango de unos 10 g/kg, en valores cercanos al origen. Para ello emplea un número de muestras elevado, lo que proporciona errores de predicción relativamente bajos, aunque con ajustes peores. Por otro lado, el escenario 2 se modela en una longitud de rango de 48 g/kg (casi 5 veces más que el anterior), lo que proporciona ajustes mejores, pero con un número de muestras sensiblemente inferior, lo que se traduce en errores promedios más elevados.

La forma de comparar la adecuación de ambos escenarios en términos similares puede realizarse a partir de un nuevo estimador que relativice el error de predicción según la naturaleza de los valores de referencia, o **error de predicción relativo** ($RMSECV_{rel.rango}$), calculado como un ratio entre el error promedio de predicción y la longitud de rango a lo largo del cual se extiende el modelo, expresado en porcentaje. La expresión matemática se muestra en la Eq. 3.4.

$$RMSECV_{rel.rango} = \frac{RMSECV}{X_{max} - X_{min}} \cdot 100, \quad (Eq. 3.4)$$

donde:

- X_{max} es el valor máximo de todas las predicciones del modelo.
- X_{min} es el valor mínimo de todas las predicciones del modelo.

También es posible relativizar el error de predicción respecto del valor promedio de todos los valores de referencia ($RMSECV_{rel.prom}$), para introducir el factor que determina la lejanía o cercanía del rango de valores hasta el origen (Eq. 3.5).

$$RMSECV_{rel.prom} = \frac{RMSECV}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (Eq. 3.5)$$

donde \bar{X} es el valor promedio de todas las predicciones del modelo.

La Tabla 3.27 presenta los resultados de los mejores modelos de calibración obtenidos en los 2 escenarios diferentes.

Tabla 3.27. Resultados comparativos de los mejores modelos de predicción en los 2 escenarios.

| Parámetro | Unidades | Escenario 1 | Escenario 2 |
|--|------------------|-------------|----------------------------|
| Rango de concentración | g/kg | 2,21–11,57 | 12,02–59,62 |
| Valor promedio | g/kg | 6,89 | 35,82 |
| Longitud de rango (CEN _{max} – CEN _{min}) | g/kg | 9,36 | 47,60 |
| Número de muestras | -- | 255 | 120 |
| Número de outliers | -- | 1 | 1 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404–4.598 | 7.506–6.094 4.428–4.243 |
| Número de datos por espectro | -- | 624 | 209 |
| Pre-tratamiento de datos | -- | 2ª derivada | CDM |
| Número de factores | -- | 10 | 8 |
| RMSECV | g/kg | 0,79 | 2,9 |
| R ² | % | 80,34 | 95,3 |
| RPD | -- | 2,3 | 4,6 |
| RMSECV _{rel.rango} ^a | % | 8,4 | 6,1 |
| RMSECV _{rel.prom} ^b | % | 11,5 | 8,1 |
| Incertidumbre calculada | g/kg | ± 1,6 | ± 5,6 |

^a Error de predicción relativo respecto de la longitud de rango de valores CEN.

^b Error de predicción relativo respecto del valor promedio de predicciones CEN.

Los dos escenarios planteados se ven afectados por efectos muy diferentes, por lo que, desde un punto de vista espectroscópico, cada modelo de predicción CEN ofrece ciertas ventajas y desventajas que deben advertirse. Conforme a los resultados de la Tabla 3.29, se destacan las diferencias más importantes:

- El escenario 1 abarca una longitud de rango relativamente pequeña (5 veces menos que el escenario 2), lo que exige al modelo unas predicciones casi perfectas para obtener ajustes de calibración considerados aceptables [21]. No obstante, el error de predicción alcanzado es moderadamente aceptable, debido principalmente a la robustez del modelo, que dispone de un número considerable de muestras (más de 250), distribuidas a lo largo de un extenso rango espectral (más de 600 puntos o valores de absorbancia). Además, el escenario 1 modela el parámetro CEN en rangos de concentración más cercanos a cero, lo que suele estar relacionado con peores predicciones en los valores más bajos de concentración, elevando su dispersión y empeorando el ajuste. Aunque en un primer momento el número de muestras contemplado en el modelo parece suficiente para su construcción, a la vista de los resultados y de la dispersión de los valores alrededor de la curva de calibración, es preciso aumentar el conjunto de calibración para lograr una mayor precisión y exactitud en sus predicciones.
- Por el contrario, el escenario 2 ofrece resultados destacables, pese a que presenta un error de predicción RMSECV absoluto casi 4 veces más elevado que el del escenario 1. Expresando este error de predicción en términos relativos respecto de la longitud de rango y del valor promedio de valores CEN, ambos calculados en la Tabla 3.29, puede comprobarse que el escenario 2 alcanza errores relativos más bajos, es decir, es más preciso en sus predicciones teniendo en cuenta en qué rango de valores predice.

- La principal desventaja del modelo del escenario 2 es su baja robustez, apenas cuenta con 120 muestras para cubrir un rango de valores tan amplio. Pese a ello, es capaz de alcanzar ajustes significativamente altos (> 95 %) con menos información espectral (aproximadamente unos 200 puntos). Además, el estimador RPD supera ampliamente el valor de 3 que caracteriza la calidad de las predicciones.

Gráficamente es posible identificar algunas de las observaciones comparativas realizadas. La Figura 3.29 superpone todas las predicciones de ambos escenarios en una misma representación.

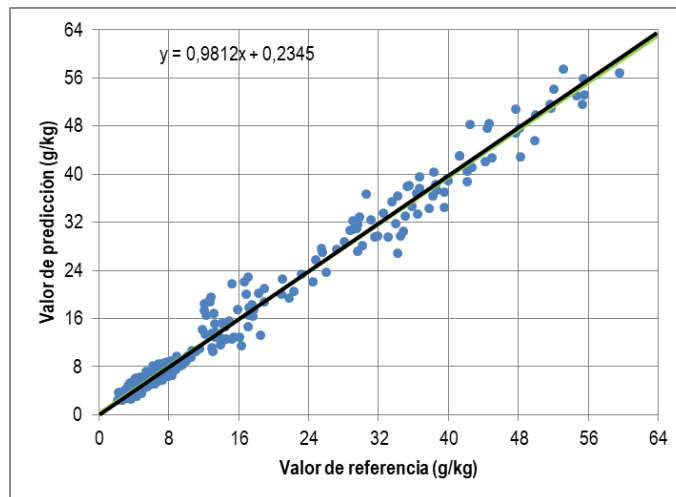


Figura 3.29. Superposición de predicciones de los dos escenarios frente a los valores de referencia.

Análisis de incertidumbres

Un análisis comparativo de las incertidumbres calculadas a partir de las predicciones CEN obtenidas de los dos modelos NIRS contextualiza la bondad y adecuación de dichos resultados frente a otros métodos de análisis.

Por definición, un método NIRS es un procedimiento experimental secundario para determinar un parámetro cuantitativo (valor de concentración) o cualitativo (propiedad), es decir, emplea la información espectroscópica obtenida del infrarrojo cercano para predecir el valor que toma un parámetro de la muestra. Esta forma indirecta que adopta la tecnología NIRS para analizar una muestra no podrá competir en precisión a un método normalizado ni a un método correctamente validado y acreditado, pero sí puede mantenerse en una aproximación razonable, lo que permite su amplia aplicación para el control rutinario de calidad en determinados procesos industriales en los que se requiere de un seguimiento minucioso del mismo.

La Figura 3.30 resume gráficamente el resultado del modelado NIRS del contenido en cenizas, puesto que representa la superposición de todas las predicciones que proporcionan los modelos de los 2 escenarios, junto con diferentes límites de dispersión máxima permitida conforme a tres criterios concretos:

- El trazo negro (NIRS) representa los valores de incertidumbre de medida calculada en cada uno de los escenarios modelados. En el tramo modelado en el escenario 1 la incertidumbre calculada es 1,6 g/kg, y se eleva hasta 5,9 g/kg en el tramo modelado en el escenario 2.

- El trazo verde (U_{medida}) representa los valores de incertidumbre de medida del método analítico validado y acreditado empleado para determinar los valores de referencia de CEN. Debido al redondeo, la incertidumbre calculada del método para valores bajos es relativamente elevada (± 2 g/kg hasta los 36 g/kg), pero para valores más grandes se mantiene en un valor aceptablemente bajo (± 3 g/kg).
- El trazo rojo (ISO) representa el límite de repetibilidad (diferencia máxima permitida entre dos réplicas realizadas de forma simultánea y en las mismas condiciones) que permite el método normalizado ISO 18122. Hasta un contenido en cenizas menores o iguales a 10 g/kg la norma permite una diferencia absoluta entre réplicas de 1 g/kg. Para valores superiores, se permite una diferencia máxima del 10% relativo respecto del promedio de las réplicas.

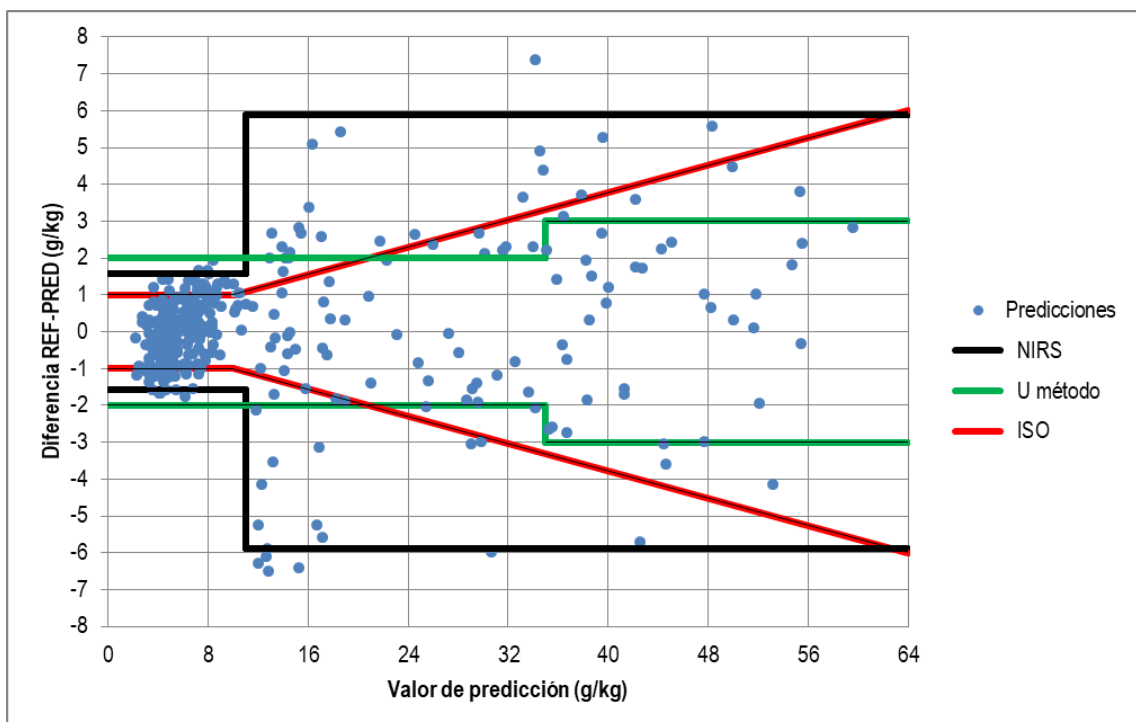


Figura 3.30. Superposición de predicciones de los dos escenarios frente a los valores de referencia.

En el escenario 1 la incertidumbre calculada del modelo NIRS es ligeramente inferior a la incertidumbre expandida del método validado, y el 100 % de las predicciones obtenidas están por debajo de esa incertidumbre. Por lo tanto, en el escenario 1 el modelo NIRS tiene una precisión comparable a la que proporciona el método validado y acreditado.

En el escenario 2 la incertidumbre calculada del modelo NIRS se eleva hasta casi los 6 g/kg, por lo que pierde precisión frente a los otros dos métodos. De las 119 predicciones validas que ofrece el modelo NIRS en este escenario 2, un 56 % de ellas encajaría dentro de la incertidumbre del método validado (en Figura 3.32, predicciones externas al intervalo delimitado por la incertidumbre del método, en verde).

3.2.3. Conclusiones

La conclusión más importante que puede extraerse del desarrollo de este subcapítulo 3.2 es la idoneidad para modelar mediante NIRS el parámetro CEN en dos tramos independientes, motivado por una distribución de valores fuertemente heterogénea.

Los modelos de predicción NIRS construidos para el contenido en cenizas en pelets de madera, en el rango de valores de 0,2 a 6,0 % m/m, permite dar conformidad de producto según el esquema de certificación ENplus® en el control de calidad de procesos de producción industrial de biocombustibles sólidos, proporcionando predicciones fiables y acordes con las precisiones esperadas por esta tecnología para este tipo de muestras.

La calidad del modelo se ve afectada de forma muy significativa por el número de muestras disponibles y por la distribución de los valores de referencia [20].

Teniendo en cuenta el resultado de los estimadores de las predicciones que proporcionan ambos escenarios, puede concluirse que:

- Modelos con mayor número de muestras están relacionados con errores de predicción más bajos.
- Mayores longitudes de rango del modelo están relacionados con mejores ajustes y predicciones más fiables.

De forma análoga a lo realizado para HUM, se evalúa la fiabilidad del método NIRS desarrollado para CEN a partir de las muestras que es capaz de clasificar correctamente, con sus predicciones, conforme a los requisitos de ENplus®-A1, ENplus®-A2 y ENplus®-B.

- El escenario 1 incluye 189 muestras clasificadas como A1 según su valor de referencia, y el modelo clasifica 178 muestras como A1 (94 % de aciertos).
- El escenario 1 incluye 65 muestras clasificadas como A2 según su valor de referencia, y el modelo clasifica 47 muestras como A2 (72 % de aciertos).
- El escenario 2 incluye 45 muestras clasificadas como B según su valor de referencia, y el modelo clasifica 34 muestras como B (87 % de aciertos).
- El escenario 2 incluye 74 muestras fuera de clasificación ENplus® según su valor de referencia, y el modelo excluye de clasificación ENplus® a 73 muestras (99 % de aciertos).
- Globalmente, los modelos CEN de ambos escenarios aciertan en su clasificación ENplus® en el **92 %** de las muestras analizadas.

Conforme a los resultados obtenidos de ambos modelos, y basándose en la aplicabilidad de los modelos de predicción NIRS, los resultados obtenidos permiten clasificar o discriminar si el producto tiene la calidad suficiente como biocombustible sólido según el sistema ENplus® con una fiabilidad mayor del 90 %.

Por el contrario, y como era de esperar, no será posible obtener errores iguales o inferiores a los que proporciona un método normalizado acreditado (a través de su incertidumbre de medida). No obstante, la tecnología usada constituye un método secundario de determinación cuantitativa, que emplea el método de referencia analítico en sus cálculos, por lo que arrastra el error que el método

analítico que ya comete. Por lo tanto, las incertidumbres de medida calculadas se consideran aceptables respecto de la del método acreditado.

El modelo CEN desarrollado en dos escenarios independientes se considera **satisfactorio**, conforme a otros modelos NIRS encontrados en la bibliografía científica aplicados a otros biocombustibles sólidos, mejorando los resultados de ajuste del modelo de calibración ($R^2= 81 \%$) y del error de predicción RMSECV (0,44 %) [22].

3.3. Modelos de predicción NIRS para contenidos en carbono, hidrógeno y nitrógeno en pelets de madera

3.3.1. Introducción.

La sección de este Capítulo 3 replica la metodología empleada anteriormente para construir modelos de predicción NIRS de los **contenidos elementales en carbono, hidrógeno y nitrógeno en base seca (CHN)**, en muestras desconocidas de pelets de madera, a partir del espectro de absorción correspondiente.

En función de los valores de referencia disponibles de CHN, de forma preliminar se establece el objetivo de que los modelos NIRS proporcionen resultados fiables en los siguientes rangos de valores para cada elemento:

- **46–53 %** para el contenido en carbono.
- **5,2–6,8 %** para el contenido en hidrógeno.
- **0,01–1,10 %** para el contenido en nitrógeno, dando conformidad al sistema ENplus® en sus tres calidades: A1 (< 0,3 %), A2 (< 0,5 %) y B (< 1,0 %).

Para lograr este objetivo, será necesario realizar las siguientes tareas:

- Preparación y acondicionamiento de las muestras de análisis, según los procedimientos descritos anteriormente.
- Determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno según el método de referencia normalizado, definido en la Norma UNE-EN ISO 16948, basado en un proceso de combustión oxidante a 950 °C, y detección simultánea de C y H mediante célula de IR y detección de N por termoconductividad. Se realizan por duplicado, y sobre todas las muestras disponibles.
- Determinación del contenido en humedad sobre muestra de análisis general (HU3) de forma simultánea a la determinación elemental, según los procedimientos descritos en subcapítulos anteriores, para transformar el resultado de los contenidos elementales de la base húmeda a base seca.
- Análisis espectroscópico NIR de las muestras de análisis, por duplicado.
- Análisis quimiométrico multivariante, siguiendo la misma metodología descrita en subcapítulos anteriores.

Los resultados específicos que se esperan conseguir a la finalización de este subcapítulo son fundamentalmente dos:

- Modelo de predicción NIRS (calibrado y validado) de los contenidos elementales de CHN en base seca, mediante análisis quimiométrico, incluyendo la calibración y validación del modelo, que permitirá su uso en rutina.
- Cálculo de la incertidumbre de medida que ofrece los modelo de predicción NIRS desarrollados para los contenidos elementales de CHN en base seca, respecto de los valores de referencia.

Los tres contenidos elementales que son objeto de modelado en este subcapítulo adquieren una gran relevancia en la caracterización de la calidad de un biocombustible sólido. El carbono y el hidrógeno son los principales elementos que contribuyen, mediante su oxidación (reacción exotérmica), al poder calorífico. Es amplia la bibliografía científica orientada a desarrollar correlaciones experimentales para estimar el poder calorífico de una biomasa a partir del conocimiento de los contenidos en carbono e hidrógeno [23]–[25]. Además, existe otra fórmula matemática científicamente aceptada para calcular poderes caloríficos, como es la *Ecuación de Dulong* [26], que tiene en cuenta los calores de los procesos exotérmicos de combustión de los elementos que lo forman (principalmente carbono, hidrógeno útil, o no procedente a la humedad, y azufre), para dar una estimación más precisa.

Por otro lado, el nitrógeno constituye un elemento con gran significación, puesto que, pese a encontrarse en las biomásas habitualmente en bajas concentraciones, es un potencial precursor de NO_x , gases nitrogenados contaminantes y que contribuyen al calentamiento global. Es por ello que el contenido en nitrógeno es un parámetro regulado en los sistemas de calidad de biocombustibles sólidos y limitado a valores muy restrictivos.

3.3.2. Resultados

Análisis de referencia

Siguiendo el procedimiento normativo correspondiente [27], se determina de forma simultánea y por duplicado el contenido elemental CHN y HU3 sobre las muestras disponibles, tomándose como valor real el promedio de ambas réplicas para cada parámetro.

En este caso, el procedimiento de análisis del Laboratorio donde se realizaron los ensayos de referencia, validado internamente y acreditado por ENAC, cubre los siguientes rangos de medida con sus incertidumbres de medida [4] calculadas:

- **Carbono:** entre 48,0 y 52,0 % en masa, con una incertidumbre de medida de $\pm 3,5$ % absoluto en todo el intervalo acreditado.
- **Hidrógeno:** entre 5,0 y 6,5% en masa, con una incertidumbre de medida de $\pm 0,9$ % absoluto en todo el intervalo acreditado.
- **Nitrógeno:** entre 0,15 y 2,40 % en masa, con una incertidumbre de medida de ± 15 % relativo (del valor medido) en todo el intervalo acreditado.

Ante la falta de límites de repetibilidad (control de precisión) y de reproducibilidad (control de exactitud) en el documento normativo, para su obligado cumplimiento, se establecen los límites obtenidos de forma experimental, derivado del proceso de validación y acreditación del método del laboratorio.

El límite de repetibilidad está dado por un **coeficiente de variación máximo** (% CV) permitido entre ambas réplicas, que se calcula como el cociente entre la desviación estándar y el valor promedio, expresado en porcentaje.

El límite de reproducibilidad está dado por un **error relativo máximo** ($\%E_r$), y se corresponde con la diferencia relativa entre el valor medido respecto de un valor certificado, expresado en porcentaje. Este valor certificado puede estar dado por un patrón certificado o una muestra de intercomparación de un circuito entre laboratorios robusto.

La Tabla 3.28 muestra los límites experimentales de precisión y exactitud del método validado, para cada uno de los elementos:

Tabla 3.28. Límites de repetibilidad y reproducibilidad experimentales del método de referencia validado.

| Elemento | Límite de repetibilidad (% CV) | Límite de reproducibilidad (% E_r) |
|----------|-----------------------------------|--|
| C | < 1 % | < 3 % |
| H | < 2 % | < 14 % |
| N | < 5 % | < 6 % |

Estos límites han sido considerados y validados en el análisis de todos los valores de referencia. En primer lugar, se verificó la reproducibilidad en cada sesión de trabajo con el equipo analizador elemental, representada por la exactitud, a partir del $\%E_r$, calculando la diferencia relativa entre el valor real medido sobre un patrón certificado y su valor certificado. En segundo lugar, se verificó la repetibilidad de todos los duplicados realizados sobre todas las muestras, representada por la precisión del método a partir del $\%CV$, para cada elemento.

El conjunto total de muestras disponibles para modelar CHN se compone de **259** muestras. Para modelar el carbono se conservan las unidades normalizadas de porcentaje en masa en base seca (% m/m b.s.). Para modelar el hidrógeno y el nitrógeno se expresan ambos en unidades de g/kg en base seca. Todos ellos se operan con dos cifras decimales, redondeándose a una, conforme a las reglas de redondeo para resultados con incertidumbre.

Los resultados de CHN se distribuyen de forma dispar en sus correspondientes rangos de trabajo. Las distribuciones de los valores de carbono e hidrógeno se aproximan a una curva normal en torno a valores promedios de 50,6 % y 6,1 % respectivamente, valores habituales en un biocombustible sólido. Por el contrario, para el nitrógeno sí que se establecen unos requisitos de calidad estrictos, lo que hace que la mayor parte de los resultados disponibles se concentren en valores bajos. Desde un punto de vista regulatorio, algo más del 84 % de las muestras analizadas cumplen con la calidad ENplus®-A1 (< 0,3 % m/m b.s.), poco más del 12 % se reparten entre las calidades A2 (< 0,5 % m/m b.s.) y B (< 1 % m/m b.s.) y menos del 3 % de las muestras se quedan fuera de la clasificación.

Aplicando la Regla de Sturges para representar la distribución de frecuencias, para un valor de $n=259$ se obtiene un número óptimo de 9 clases. A partir de esta aproximación, y teniendo en cuenta lo que representa cada parámetro y los valores frecuentes que toman, se establecerán 14 clases para el carbono, 15 clases para el hidrógeno y hasta 21 clases para el nitrógeno, con longitudes de clase de 0,5 %, 1 g/kg y 0,5 g/kg, respectivamente.

La Tabla 3.29 presenta las frecuencias absolutas y acumuladas de los valores de referencia de CHN, agrupados por clases, y sus correspondientes histogramas de frecuencias.

Tabla 3.29. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de C agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (%) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| C47,5 | [47,5-48,0] | 48,0 | 13 | 13 |
| C48,0 | [48,0-48,5] | 48,5 | 8 | 21 |
| C48,5 | [48,5-49,0] | 49,0 | 9 | 30 |
| C49,0 | [49,0-49,5] | 49,5 | 21 | 51 |
| C49,5 | [49,5-50,0] | 50,0 | 37 | 88 |
| C50,0 | [50,0-50,5] | 50,5 | 34 | 122 |
| C50,5 | [50,5-51,0] | 51,0 | 64 | 186 |
| C51,0 | [51,0-51,5] | 51,5 | 46 | 232 |
| C51,5 | [51,5-52,0] | 52,0 | 23 | 255 |
| C52,0 | [52,0-52,5] | 52,5 | 3 | 258 |
| C52,5 | [52,5-53,0] | 53,0 | 1 | 259 |

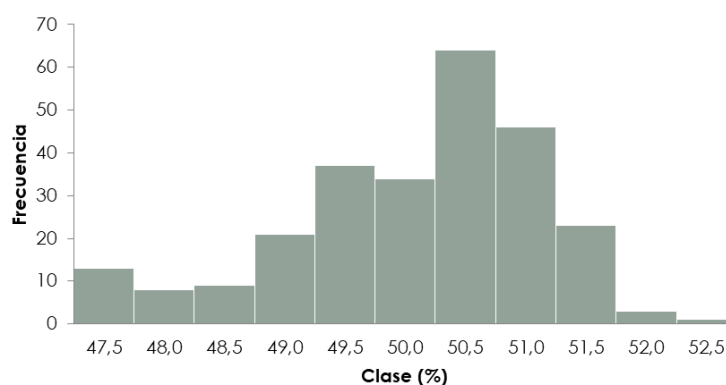


Figura 3.31. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de C.

Tabla 3.30. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de H agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (g/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| < 55 | [< 55] | 55,0 | 2 | 2 |
| H55 | [55-56] | 56,0 | 0 | 2 |
| H56 | [56-57] | 57,0 | 1 | 3 |
| H57 | [57-58] | 58,0 | 7 | 10 |
| H58 | [58-59] | 59,0 | 9 | 19 |
| H59 | [59-60] | 60,0 | 28 | 47 |
| H60 | [60-61] | 61,0 | 65 | 112 |
| H61 | [61-62] | 62,0 | 105 | 217 |
| H62 | [62-63] | 63,0 | 38 | 255 |
| H63 | [63-64] | 64,0 | 4 | 259 |

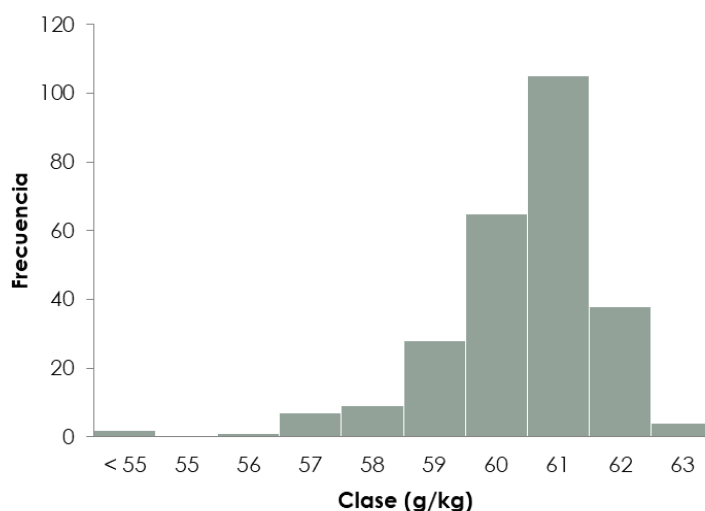


Figura 3.32. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de H.

Tabla 3.31. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de N agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (g/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| N0,5 | [0,0-0,5] | 0,5 | 42 | 42 |
| N1,0 | [0,5-1,0] | 1,0 | 110 | 152 |
| N1,5 | [1,0-1,5] | 1,5 | 34 | 186 |
| N2,0 | [1,5-2,0] | 2,0 | 18 | 204 |
| N2,5 | [2,0-2,5] | 2,5 | 10 | 214 |
| N3,0 | [2,5-3,0] | 3,0 | 5 | 219 |
| N3,5 | [3,0-3,5] | 3,5 | 6 | 225 |
| N4,0 | [3,5-4,0] | 4,0 | 2 | 227 |
| N4,5 | [4,0-4,5] | 4,5 | 6 | 233 |
| N5,0 | [4,5-5,0] | 5,0 | 1 | 234 |
| N5,5 | [5,0-5,5] | 5,5 | 4 | 238 |
| N6,0 | [5,5-6,0] | 6,0 | 3 | 241 |
| N6,5 | [6,0-6,5] | 6,5 | 2 | 243 |
| N7,0 | [6,5-7,0] | 7,0 | 0 | 243 |
| N7,5 | [7,0-7,5] | 7,5 | 2 | 245 |
| N8,0 | [7,5-8,0] | 8,0 | 1 | 246 |
| N8,5 | [8,0-8,5] | 8,5 | 3 | 249 |
| N9,0 | [8,5-9,0] | 9,0 | 1 | 250 |
| N9,5 | [9,0-9,5] | 9,5 | 1 | 251 |
| N10,0 | [9,5-10,0] | 10,0 | 1 | 252 |
| > 10,0 | [>10,0] | 34,0 | 7 | 259 |

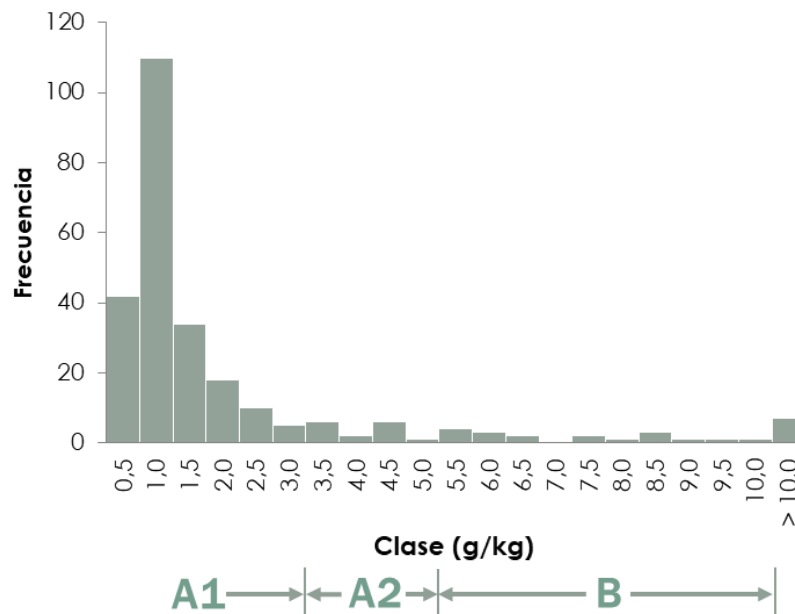


Figura 3.33. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de N.

De los elementos CHN, sólo el nitrógeno representa un parámetro limitante (no deseable) en cualquier sistema de calidad de biocombustibles sólidos. La clasificación de una muestra de pelets de madera como A1, A2 o B asegura y limita el control de la formación de este agente y su emisión al ambiente en los focos de emisión de las instalaciones de combustión de biomasa.

Según el histograma de la Figura 3.35, la clase N3,0, que cumple la especificación A1, incluye las muestras cuyos valores son inferiores a 3 g/kg, a excepción de las incluidas en las clases anteriores.

Análisis espectroscópico

Siguiendo la misma metodología, se obtienen los 259 espectros promedios de todas las muestras disponibles, que se relacionan de forma biunívoca con su valor de referencia correspondiente.

En los espectros NIR es posible identificar frecuencias de absorción relacionadas con grupos funcionales que contienen átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Con carácter general, en la Tabla 3.32 se identifican las absorbancias relacionadas con diferentes grupos funcionales que contienen los átomos de CHN, así como diferentes combinaciones de enlaces entre ellos.

Las frecuencias en las que se presentan todas las vibraciones producidas por los enlaces entre los diferentes átomos de CHN se observan a partir de muestras de sustancias puras. Desde el punto de vista espectroscópico, una muestra de materia orgánica, como es la biomasa, representa una mezcla que componentes, como la celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, que presentan múltiples estructuras moleculares encadenadas en las que intervienen los átomos de CHN. Por lo tanto, la interpretación de un espectro realizado sobre una muestra de biomasa resulta a priori compleja, debido a que las características espectrales de las uniones CHN no son el resultado de un solo componente, sino que se superponen, y es difícil filtrar aquellas absorciones no deseadas por otros grupos funcionales para identificar aquellas que pueden ser útiles para la construcción de los modelos de predicción deseados.

Tabla 3.32. Frecuencias de absorbanza de grupos funcionales que incluyen átomos de CHN.

| Grupo funcional Combinación / Sobretono | Frecuencia (cm ⁻¹) | |
|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| -CH₃ | Combinación | 4.390; 7.355; 9.850 |
| | 1º sobretono | 5.815; 5.625 |
| | 2º sobretono | 8.640; 8.365 |
| | 3º sobretono | 11.395; 11.050 |
| -CH₂ | Combinación | 4.300; 4.330; 7.065; 7.165; 9.475 |
| | 1º sobretono | 5.735; 5.595 |
| | 2º sobretono | 8.510; 8.295 |
| | 3º sobretono | 11.235; 10.930 |
| -CH (alifáticos) | 1º sobretono | 5.665 |
| | 2º sobretono | 8.405 |
| | 3º sobretono | 11.050 |
| -CH (aromáticos) | Combinación | 6.920; 7.065; 9.285 |
| | 1º sobretono | 5.935 |
| | 2º sobretono | 8.810 |
| | 3º sobretono | 11.690 |
| -C=C- | Combinación | 4.215; 4.570; 4.670 |
| | 1º sobretono | 5.935; 6.050 |
| | 2º sobretono | 8.790; 8.970 |
| | 3º sobretono | 11.560; 11.830 |
| -C=C- | 1º sobretono | 6.490 |
| | 2º sobretono | 9.615 |
| | 3º sobretono | 12.740 |
| -OH | Combinación | -libre- 4.815 -unido- |
| | 1º sobretono | 7.095 6.865; 6.470 |
| | 2º sobretono | 4.200; 10.555 10.150; 9.615 |
| | 3º sobretono | 9.615 - |
| -COOH, -COOR | 2º sobretono | 5.250; 5.155 |
| -C=O | 2º sobretono | 5.120 |
| -CHO | Combinación | 4.545 |
| -COC- | 1º sobretono | 6.080 |
| -NH₂ | Combinación | 5.030 |
| | 1º sobretono | 6.535; 6.625; 6.840 |
| | 2º sobretono | 9.710; 9.900; 10.000 |
| -CONH₂ | Combinación | 4.640; 4.725; 4.875; 5.105 |
| | 1º sobretono | 6.210; 6.580; 6.665; 6.895 |
| | 2º sobretono | 4.925; 9.260; 9.755; 9.900; 10.205 |

Fuente: [20]

Los principales absorbanzas que se detectan de los grupos funcionales vinculados a los elementos CHN aparecen distribuidos en todo el rango espectral, en la Figura 3.34.

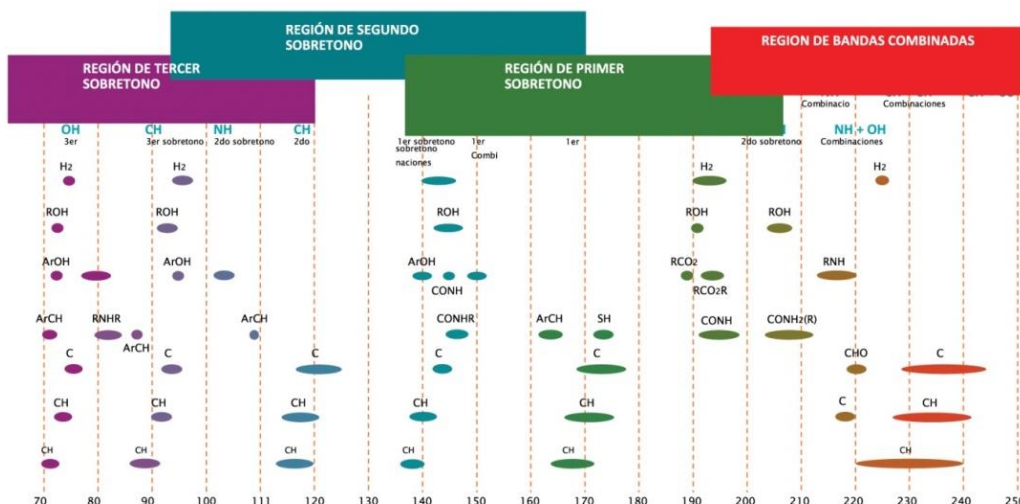


Figura 3.34. Bandas de absorción NIR asociadas a enlaces y grupos funcionales vinculados a los elementos CHN. Fuente: <https://www.gualab.com.ar>

Observando el espectro promedio de las muestras analizadas en la Figura 3.35, y conforme a la bibliografía encontrada, es posible relacionar numerosos picos y bandas de absorción con la presencia de grupos funcionales que contienen estos elementos CH.

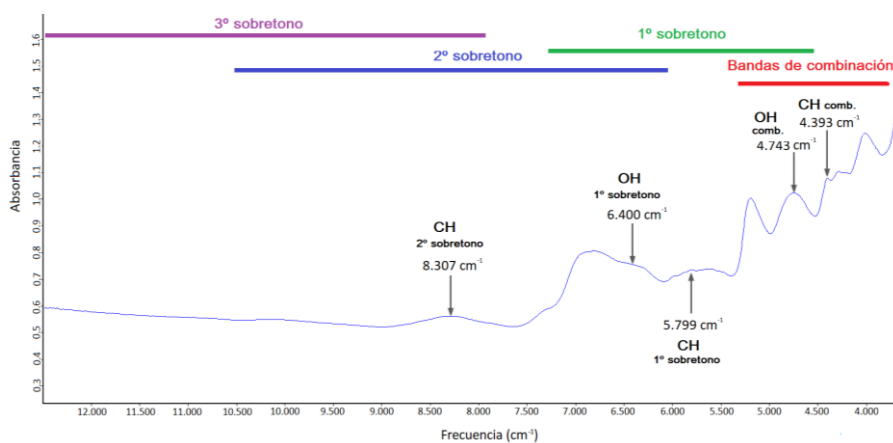


Figura 3.35. Espectro promedio de todas las muestras analizadas, identificando absorciones vinculadas a enlaces CH y OH (no asociadas al agua).

Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS

Siguiendo la misma metodología quimiométrica, los modelos de predicción CHN se han realizado mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR), empleando el método de validación cruzada para determinar el rango óptimo del modelo de calibración. El procedimiento quimiométrico ha seguido la misma metodología experimental:

- Realización de los espectros duplicados de las 259 muestras disponibles para CHN según la configuración del ensayo espectroscópico establecido y cálculo de los espectros promedios.
- Asociación biunívoca de los espectros NIR promedios con sus correspondientes valores de referencia (ISO) promedios.
- Factorización PCA para extraer el conjunto de validación externa del de calibración, y para identificar la existencia de observaciones anómalas o redundantes.

- Aplicación iterativa de validación cruzada sobre el conjunto de muestras de calibración, para la mejora de los estimadores del sistema de modelos de calibración obtenidos tras cada iteración (ajuste, error de predicción, rango del modelo, rangos espectrales).
- Optimización del sistema de modelos de calibración mediante la aplicación de pre-procesamientos matemáticos y cálculos computacionales de los datos espectroscópicos, para minimizar el número de factores PLS y el error de predicción.
- Selección del modelo de calibración óptimo que ofrece los mejores resultados de cada elemento CHN modelado, evaluando su precisión a través del mayor ajuste (R^2), menor error de predicción (RMSECV) y, de forma recomendable, menor rango.
- Validación externa del modelo de calibración seleccionado, a partir de las predicciones que proporciona del conjunto de muestras de validación, y evaluación de dicha validación mediante el cálculo del error de predicción (RMSEP) y la capacidad predictiva (RPD).
- Si la validación externa lo permite, se incorporan las muestras de validación externa al modelo de calibración, para construir el modelo completo con todas las muestras, para dar robustez al modelo.
- Cálculo de la incertidumbre del método NIRS, a partir de las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones que proporciona el modelo, y análisis comparativo de los errores de predicción del modelo frente a las incertidumbres del método NIRS y a las analíticas del método de referencia.

Resultados de la calibración del modelo de predicción CHN

El modelado de los 3 elementos CHN se construye de forma independiente para cada uno de ellos, pero todos consideran la misma información espectroscópica de cada una de las 259 muestras disponibles, por lo tanto, la extracción del conjunto de muestras para validación externa del conjunto total podrá ser común a los 3 modelos, puesto que el PCA tiene en cuenta únicamente los datos espectrales para proveer una selección “espectralmente” representativa del conjunto.

Según lo anterior, se realiza el análisis PCA sobre el conjunto total de muestras disponibles para CHN, obteniéndose una selección de muestras para validación externa muy representativa de la tipología espectroscópica de las muestras, por lo que se espera que proporcione resultados de predicción satisfactorios para los 3 modelos. La Figura 3.36 muestra el resultado del gráfico de puntuación del PCA para CHN, destacando en color rojo las muestras seleccionadas para validación externa.

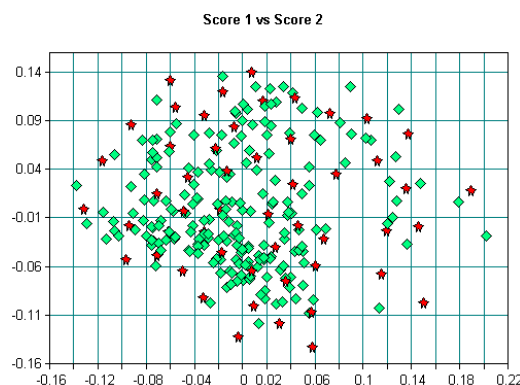


Figura 3.36. Gráfico de puntuación como resultado del PCA sobre las 259 muestras de CHN, destacando la selección de muestras de validación (en rojo).

El conjunto total de 259 muestras se desagrega en el conjunto de calibración (207 muestras) y del conjunto de validación (52 muestras). La Tabla 3.33 presenta los estadísticos descriptivos de CHN de las muestras analizadas por el método de referencia. Las Figuras 3.37 a 3.39 presentan las distribuciones de frecuencias de ambos conjuntos para los 3 elementos CHN.

Tabla 3.33. Resumen estadístico de los análisis de referencia de los conjuntos de calibración y validación externa y total para los modelos de calibración de CHN.

| Elemento | Conjunto de muestras | Promedio | Rango | SD ^a | CV ^b |
|-----------|----------------------|----------|-------------|-----------------|-----------------|
| C (% m/m) | Calibración | 50,44 | 47,54–52,98 | 0,9 | 1,8 |
| | Validación externa | 50,21 | 47,88–52,07 | 1,1 | 2,2 |
| | Total | 50,40 | 47,54–52,98 | 1,0 | 1,9 |
| H (g/kg) | Calibración | 61,05 | 54,82–63,63 | 1,2 | 1,9 |
| | Validación externa | 60,48 | 54,18–63,49 | 1,7 | 2,9 |
| | Total | 60,94 | 54,18–63,63 | 1,3 | 2,1 |
| N (g/kg) | Calibración | 1,70 | 0,05–17,85 | 2,5 | 144 |
| | Validación externa | 2,88 | 0,09–33,80 | 5,4 | 188 |
| | Total | 1,94 | 0,05–33,80 | 3,3 | 170 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación.

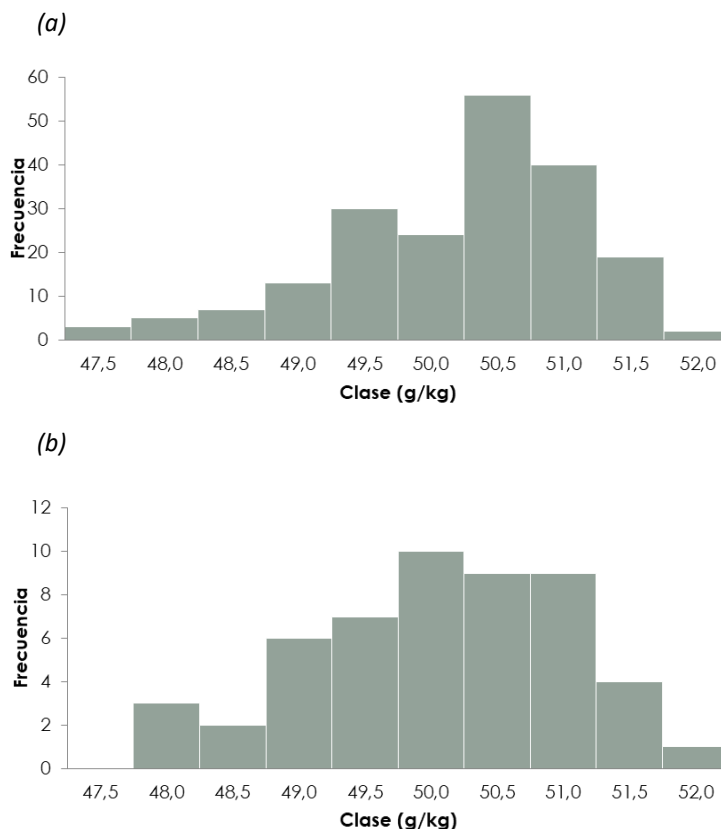


Figura 3.37. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de C incluidos en los conjuntos de (a) calibración y (b) validación.

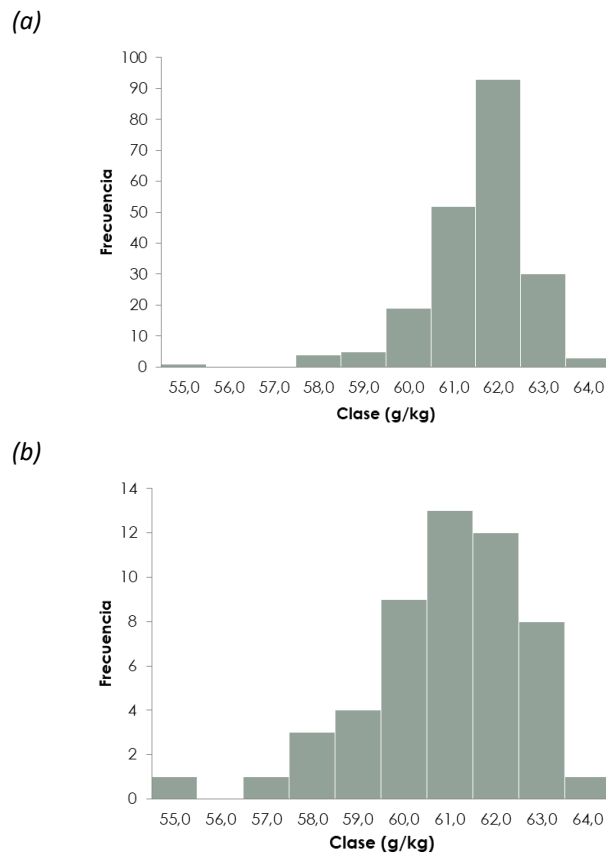


Figura 3.38. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de H incluidos en los conjuntos de (a) calibración y (b) validación.

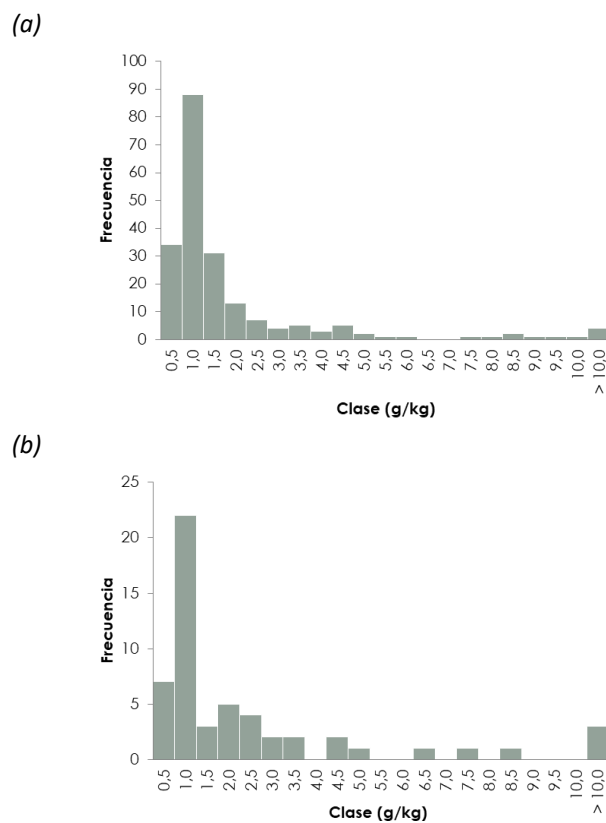
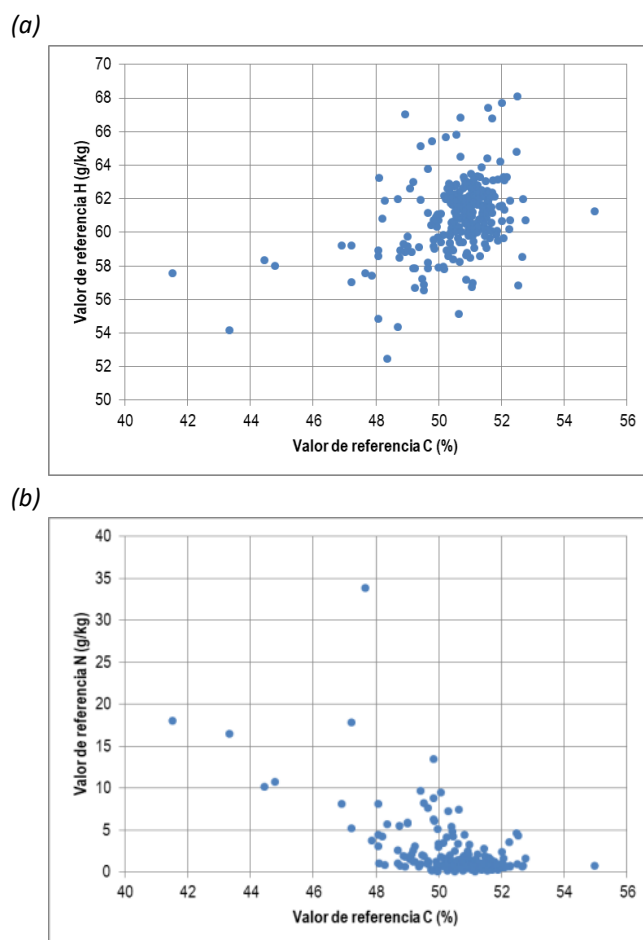


Figura 3.39. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de N incluidos en los conjuntos de (a) calibración y (b) validación.

Estudio de colinealidad

En el modelado NIRS de sistemas multi-componentes (como puede considerarse el correspondiente al de CHN), para calibrar varios componentes que parten de la misma información espectroscópica es necesario comprobar que no existe **colinealidad** entre las concentraciones individuales de cada uno de ellos, es decir, que las concentraciones de CHN no incrementan o disminuyen de forma similar entre las muestras. Una eventual colinealidad entre un par de parámetros a modelar afectaría a los resultados del modelado, puesto que el algoritmo PLS no podría relacionar de forma clara cualquier banda espectral individual de absorción con las concentraciones de un componente.

Para muestras de pelets de madera, y con carácter general, se dan algunas correlaciones esperadas entre algunos parámetros concretos (por ejemplo, entre el contenido en carbono y el poder calorífico), pero no entre parámetros incluidos en el análisis elemental. En este caso, no se esperan correlaciones significativas entre los pares C-H, H-N y C-N. La Figura 3.40 representa gráficamente los valores de referencia CHN según esos pares de componentes, cuyas correlaciones, dadas por el ajuste R^2 , son **0,16**, **0,15** y **0,36**, respectivamente. Todas las correlaciones calculadas son significativamente inferiores a 0,70, lo que aleja la existencia de cualquier indicio de colinealidad entre componentes CHN [25].



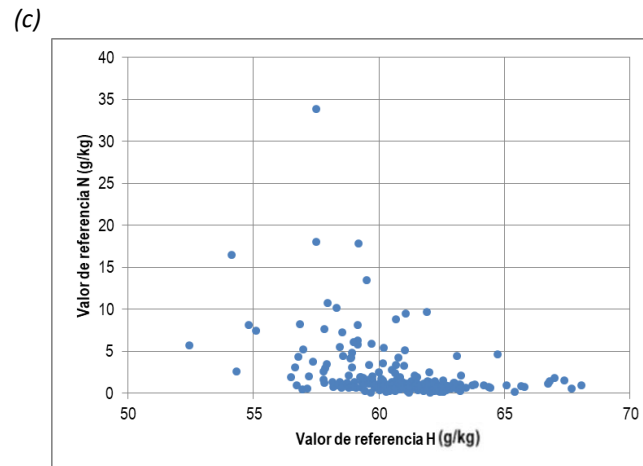


Figura 3.40. Gráfica de colinealidad entre (a) los datos de referencia de carbono e hidrógeno, (b) entre carbono y nitrógeno y (c) entre hidrógeno y nitrógeno.

Modelado de C y cálculo de incertidumbre

Una vez evaluada la adecuación de los resultados CHN a las necesidades de la metodología quimiométrica, se da comienzo al proceso de calibración del modelo de predicción NIRS para el carbono, expresado en unidades de % m/m en base seca, siguiendo los mismos pasos que los realizados en los anteriores desarrollos.

Aplicando esta metodología, se identifican hasta **9** muestras sospechosas de ser outliers y, por lo tanto, de ser excluidas del conjunto de muestras de calibración por presentar valores de referencia muy alejados del resto. Estas muestras constituyen un 4,3 % de las del conjunto de calibración.

A partir de un número máximo de 15 factores PLS se obtienen múltiples modelos de calibración, seleccionándose los que presentan valores más bajos de RMSECV, que se sitúan cerca de 0,3 %. Atendiendo a los criterios empleados para comparar y contextualizar este error de predicción, resulta significativamente más pequeño que el límite de repetibilidad del método analítico, dado por un CV de 1 %, y sobre todo de la incertidumbre del método acreditado, calculada en $\pm 3,5$ %.

Para la construcción del modelo optimizado de predicción de C, los pre-procesamientos matemáticos que ofrecen mejores resultados son los correspondientes a la primera derivada, combinada con el método de normalización vectorial (SNV) y la sustracción de línea recta (SSL), y la corrección de dispersión multiplicativa.

A continuación, en la Tabla 3.34 se presentan los resultados de iteración de los modelos obtenidos de calibración y validación cruzada en el proceso de calibración del contenido en carbono:

Tabla 3.34. Resultados de la optimización del modelo de calibración de C.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (%) | RPD |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------|--------------------|------------|-----|
| 198 | 9.404 – 4.243 | 1ª der + SSL | 13 | 85,1 | 0,35 | 2,6 |
| 198 | 9.404 – 4.243 | CDM | 15 | 85,8 | 0,34 | 2,7 |
| 198 | 9.404 – 4.598 | 1ª derivada + SNV | 13 | 86,3 | 0,34 | 2,7 |
| 198 | 9.404 – 6.094 5.454 – 4.243 | 1ª derivada + SNV | 14 | 88,5 | 0,31 | 3,0 |

Siguiendo la misma metodología, de los múltiples modelos procesados en la última iteración realizada, se selecciona aquel con menor error de predicción posible (RMSECV) y menor rango del modelo. A partir de este, una nueva iteración de validación cruzada da como resultado un sistema de modelos de predicción, con su ajuste R^2 y su correspondiente RMSECV en función del rango.

La Figura 3.41 muestra la evolución de los parámetros R^2 (a) y RMSECV (b), según el rango, para el modelo de calibración del carbono.

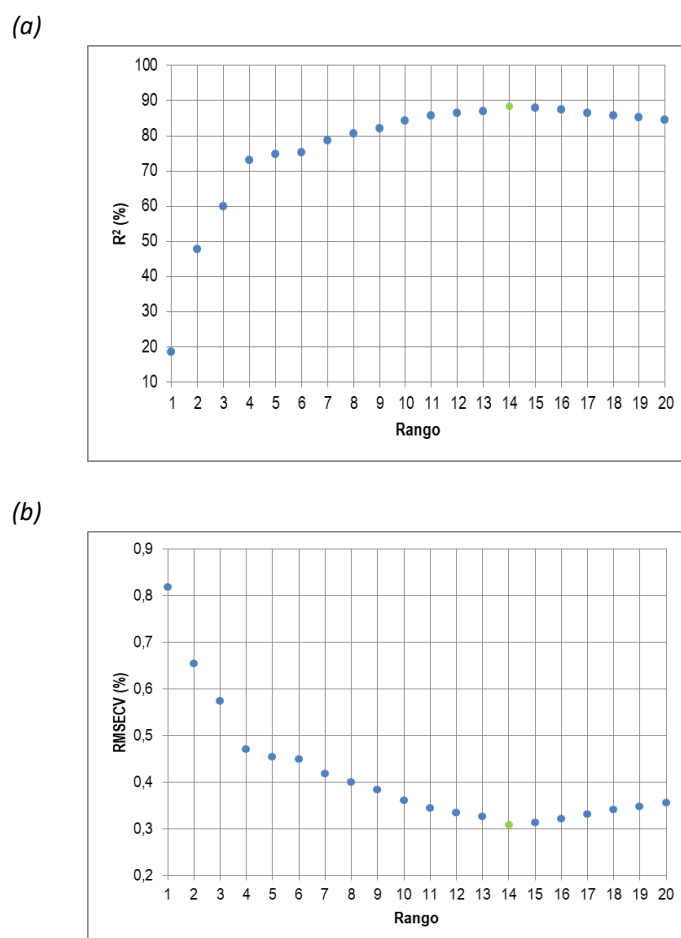


Figura 3.41. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R^2 y a (b) RMSECV para el modelo de C.

El rango máximo del modelo que presenta errores de predicción más bajos y ajustes más elevados es de **14**. Aunque el máximo rango estudiado es 15, en la Figura 3.43 se representa la evolución del sistema hasta rango 20, comprobándose así que el rango óptimo de 14 ofrece los mejores resultados y que, a partir de este rango, el modelo no mejora, sino que incluso empeora, aumentando el error y disminuyendo el ajuste cuando aumenta el rango (situación de *overfitting*).

En la Tabla 3.35 se muestran los parámetros que caracterizan el modelo óptimo de calibración de C.

Tabla 3.35. Resultados del modelo de predicción seleccionado y parámetros de la recta de calibración.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--|
| Número de muestras | - | 198 |
| Outliers | - | 9 |
| Rango de concentración | % m/m | 47,88–51,74 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404 – 6.094 5.454 – 4.243 |
| Número de factores | - | 14 |
| RMSECV | % | 0,3 |
| R ² | % | 88,4 |
| RPD | - | 2,9 |
| Inclinación | - | 0,885 |

La Figura 3.42 representa la recta de calibración del modelo de predicción.

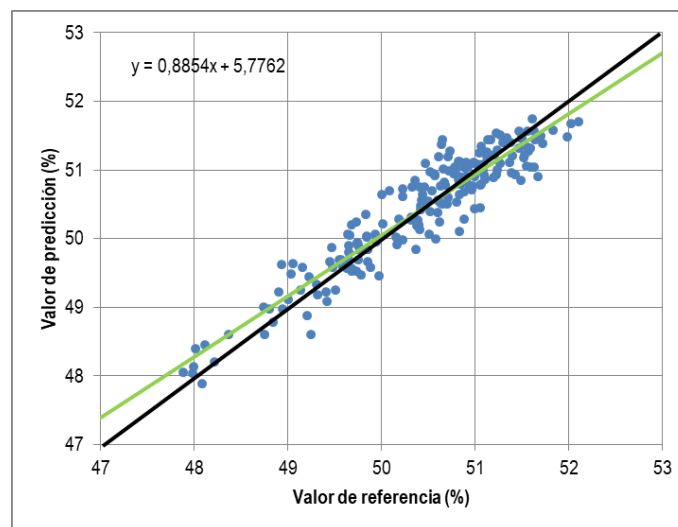


Figura 3.42. Predicciones de los valores de humedad total del conjunto de muestras de calibración del modelo de C frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

A continuación, el modelo es sometido al proceso de validación externa, mediante el análisis espectral de las 52 muestras que fueron excluidas previamente del conjunto total. La Tabla 3.36 muestra los resultados de la validación externa del modelo del carbono.

Tabla 3.36. Resultados de la validación externa del modelo de predicción de C seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|------------------|
| Número de muestras | - | 51 |
| Outliers | - | 1 |
| Rango de concentración | % m/m | 48,1–51,9 |
| RMSEP | % | 0,4 |
| R ² | % | 88,4 |
| RPD | - | 2,9 |
| Inclinación | - | 0,922 |

La Figura 3.43 representa gráficamente los resultados de las predicciones de la validación externa frente a los valores de referencia.

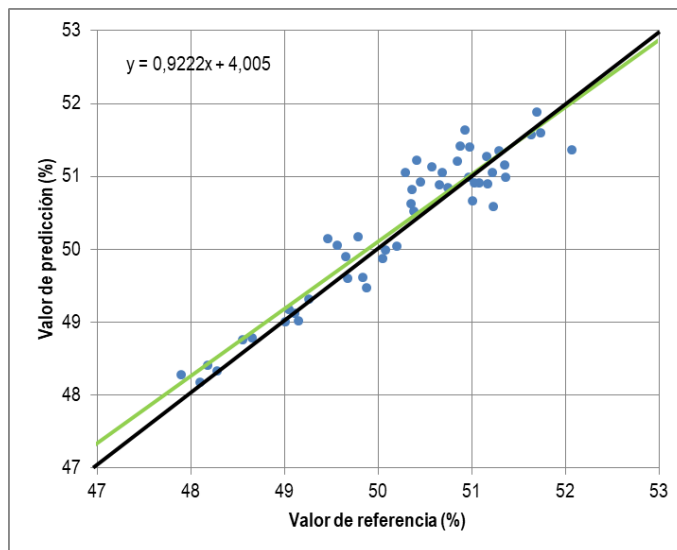


Figura 3.43. Predicciones de los valores de carbono del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

El error promedio de la predicción RMSEP en validación externa se mantiene en valores cercanos a 0,3 %, con un estimador RPD cercano a 3 (2,9), umbral mínimo considerado para evaluar adecuadamente la capacidad predictiva de un modelo.

A continuación se incluyen las muestras de validación externa en el modelo de calibración, para evaluar la robustez alcanzada por el modelo. Las Tablas 3.37 y 3.38 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales del modelo completo para C.

Tabla 3.37. Condiciones de configuración del modelo completo de C.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|------------------------------------|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Contenido en Carbono |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 9.404–6.094 5.454–4.243 |
| Número de datos por espectro | 588 |
| Pre-procesamiento de datos | 1ª derivada + SNV |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.38. Resultado del modelo completo de C.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|--------------------|
| Rango de concentración | 48–52 % m/m |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 259 |
| Outliers | 10 |
| Número de muestras del modelo | 249 |
| Número de factores | 14 |
| RMSECV | 0,3 % |
| R ² | 88,7 % |
| RPD | 3,0 |
| Inclinación | 0,885 |

La Figura 3.44 muestra la representación gráfica de todos los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo.

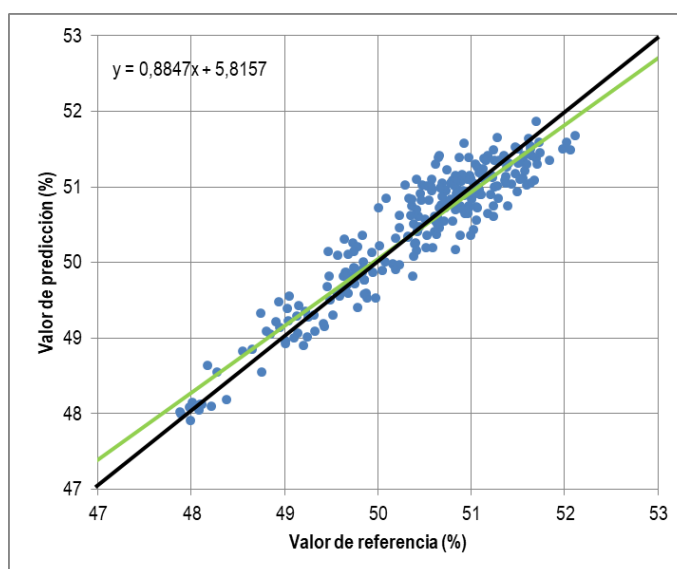


Figura 3.44. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo C completo, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

Siguiendo el procedimiento anterior, se calculan las **incertidumbres de medida** de las predicciones del modelo de calibración de carbono, de las predicciones de la validación externa y del modelo completo.

Considerando el caso más desfavorable, puede asumirse que las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones que ofrece un modelo NIRS en calibración, validación externa y el modelo de calibración completo se asemejan a una distribución normal. Según esto, las incertidumbres de medida calculadas “U” de las predicciones que proporciona el modelo completo desarrollado, para un nivel de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3.41.

Tabla 3.39. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y modelo completo de C.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) NC. 95 % | |
|--|------------|
| Modelo de calibración | 0,6 |
| Validación externa | 0,7 |
| Modelo completo | 0,6 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre del modelo C se establece en $\pm 0,6$ % en el rango de trabajo del modelo determinado, siendo significativamente más baja que la que ofrece el método acreditado, fijada en $\pm 3,5$ %. Esta incertidumbre tan elevada del método de referencia se debe a la contribución de muchos factores que aportan variabilidad. Entre ellos, destaca el tipo de tecnología empleada para la determinación del carbono mediante el método de referencia: termoconductividad. La celda de termoconductividad del equipo analizador elemental, que detecta la presencia de carbono en forma de CO_2 , ofrece una respuesta cercana a la parabólica (no lineal) para determinar la concentración de carbono en una muestra sólida, por lo que, desde el punto de vista de la calibración del método, sólo se puede asegurar la linealidad en intervalos de valores muy estrechos (48–52 %), permitiéndose dispersiones más elevadas de los valores de referencia.

A modo de ejemplo, la Figura 3.45 muestra el intervalo de confianza (NC. 95 %) que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo completo en el escenario 1.

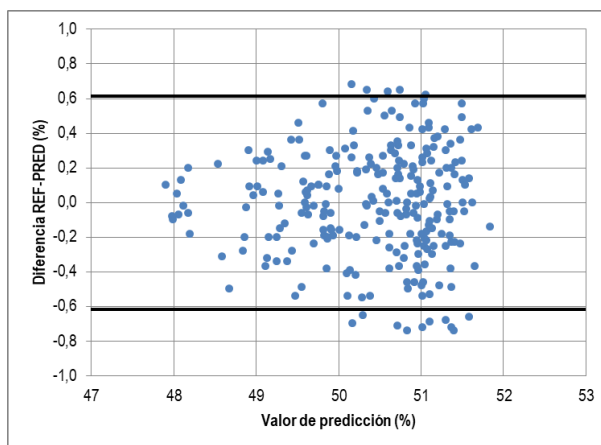


Figura 3.45. Incertidumbre calculada para un NC del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo completo de C.

Modelado de H y cálculo de incertidumbre

A continuación se inicia el proceso de calibración del modelo de predicción del hidrógeno, expresado en unidades de g/kg en base seca, siguiendo la misma metodología. Del estudio quimiométrico se identifican **3** muestras sospechosas de considerarse como outliers y ser excluidas del conjunto de muestras de calibración, constituyendo un 1,5 %.

Considerando un número máximo de 15 factores PLS se obtienen múltiples modelos de calibración, seleccionándose los que presentan valores más bajos de RMSECV, que se sitúan cerca de 0,4 g/kg. Contextualizando este error, resulta significativamente más pequeño que el límite de repetibilidad

del método analítico, dado por un CV de 2 %, y sobre todo de la incertidumbre del método acreditado, calculada en $\pm 0,9$ %.

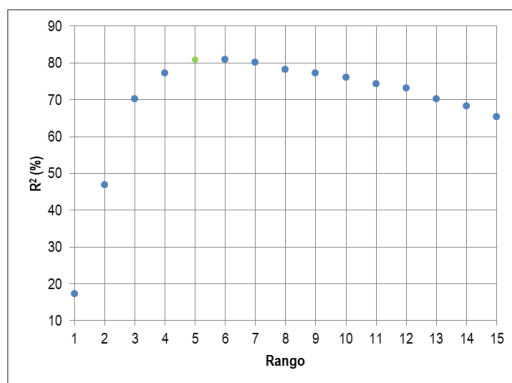
Para la construcción del modelo optimizado de predicción de H, los pre-procesamientos matemáticos que ofrecen claramente los mejores resultados son los correspondientes a la primera derivada, combinada con el método de corrección de dispersión multiplicativa (MSC), y en menor medida, la normalización vectorial (SNV). La Tabla 3.40 presenta la selección de modelos derivados de la optimización del proceso de calibración para el contenido en H.

Tabla 3.40. Resultados de la optimización del modelo de calibración de H.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (g/kg) | RPD |
|-------------------------|---|-------------------|--------------|--------------------|---------------|-----|
| 202 | 9.404–6.094 | SNV | 6 | 75,4 | 0,53 | 2,0 |
| 202 | 9.404–7.498 | 1ª derivada + MSC | 3 | 77,8 | 0,51 | 2,1 |
| 202 | 9.404–7.498 4.606–4.243 | 1ª derivada + MSC | 4 | 79,2 | 0,48 | 2,2 |
| 202 | 9.404–7.498 6.102–5.446 4.606–4.243 | 1ª derivada + MSC | 5 | 88,9 | 0,44 | 2,3 |

De los múltiples modelos procesados, se selecciona el de menor error de predicción y menor rango, dando como resultado un sistema de modelos de predicción, con su ajuste R² y su correspondiente RMSECV en función del rango. La Figura 3.46 muestra la evolución de los parámetros R² (a) y RMSECV (b), según el rango, para el modelo de calibración del hidrógeno.

(a)



(b)

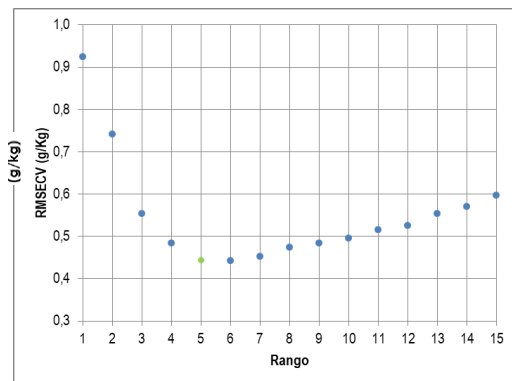


Figura 3.46. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R² y a (b) RMSECV para el modelo de H.

El rango máximo del modelo que presenta errores de predicción más bajos y ajustes más elevados es de 5. Estudiando el sistema con un rango máximo de 15 se prueba que es posible alcanzar unos los resultados de la calibración óptimos con únicamente 5 factores PLS. De hecho, aumentando el rango se incurre en una clara situación de sobreajuste u *overfitting*, empeorando significativamente los resultados. En la Tabla 3.41 se muestran los parámetros que caracterizan el modelo óptimo de calibración de H.

Tabla 3.41. Resultados del modelo de predicción seleccionado y parámetros de la recta de calibración para el H.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--|
| Número de muestras | - | 202 |
| Outliers | - | 5 |
| Rango de concentración | g/kg | 56,9–63,4 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404–7.498 6.102–5.446 4.606–4.243 |
| Número de factores | - | 5 |
| RMSECV | g/kg | 0,4 |
| R ² | % | 88,9 |
| RPD | - | 2,3 |
| Inclinación | - | 0,801 |

La Figura 3.47 representa la recta de calibración del modelo de predicción.

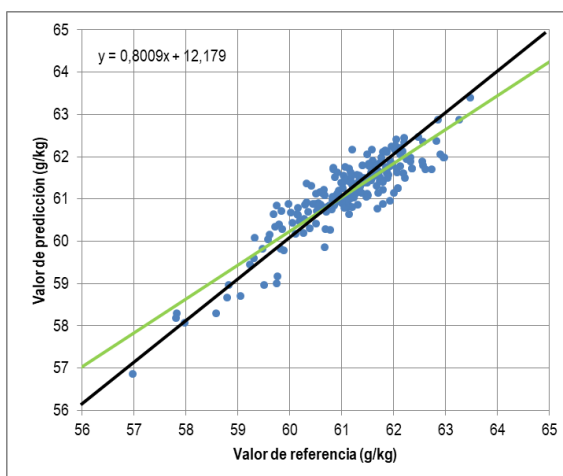


Figura 3.47. Predicciones de los valores de hidrógeno del conjunto de muestras de calibración frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

A continuación, el modelo es sometido a validación externa, mediante el análisis espectral de las 52 muestras que fueron excluidas previamente. La Tabla 3.42 muestra los resultados de la validación externa del modelo del hidrógeno.

Tabla 3.42. Resultados de la validación externa del modelo de predicción de H seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|------------------|
| Número de muestras | - | 52 |
| Outliers | - | 0 |
| Rango de concentración | g/kg | 57,0–63,4 |
| RMSEP | g/kg | 0,5 |
| R ² | % | 89,9 |
| RPD | - | 3,1 |
| Inclinación | - | 0,867 |

La Figura 3.48 grafica los resultados de las predicciones de validación externa frente a los valores de referencia.

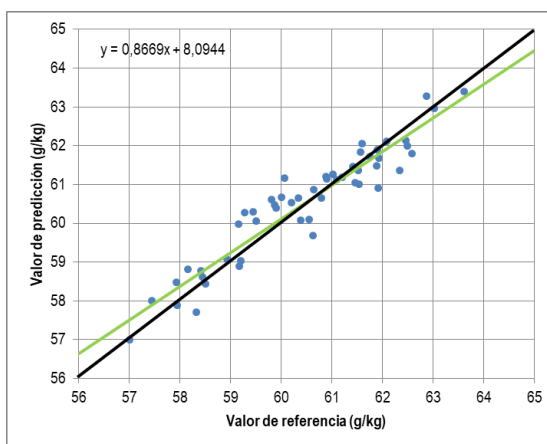


Figura 3.48. Predicciones de los valores de hidrógeno del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

El error promedio de la predicción RMSEP en validación externa se mantiene en valores cercanos a 0,5 g/kg, con un estimador RPD de 3,1, superior al umbral que valida la adecuación de la capacidad predictiva de un modelo.

A continuación se incluyen las muestras de validación externa en el modelo de calibración, para evaluar la robustez alcanzada por el modelo completo. Las Tablas 3.43 y 3.44 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales del modelo completo para H.

Tabla 3.43. Condiciones de configuración del modelo completo de H.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|---|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Contenido en Hidrógeno |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 9.404–7.498; 6.102–5.446 4.606–4.243 |
| Número de datos por espectro | 382 |
| Pre-procesamiento de datos | 1ª derivada + MSC |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.44. Resultado del modelo completo de H.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 57–64 g/kg |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 259 |
| Outliers | 6 |
| Número de muestras del modelo | 253 |
| Número de factores | 5 |
| RMSECV | 0,5 g/kg |
| R ² | 85,1 % |
| RPD | 2,6 |
| Inclinación | 0,853 |

La Figura 3.49 muestra la representación gráfica de todos los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo.

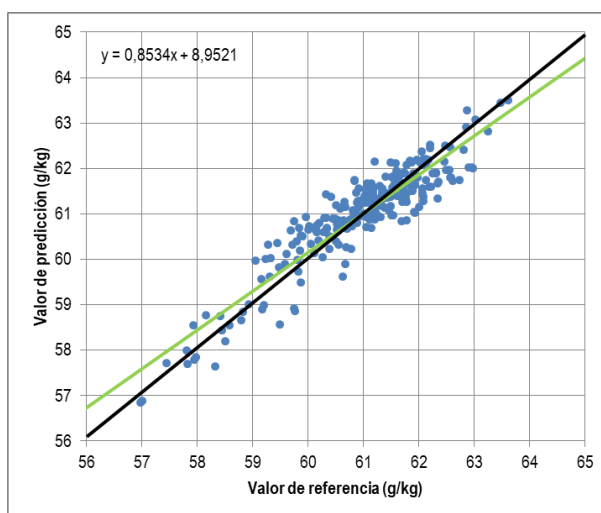


Figura 3.49. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo completo de H, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

Siguiendo el mismo procedimiento, se calculan las **incertidumbres de medida** de las predicciones del modelo de calibración de hidrógeno, de las predicciones de la validación externa y del modelo completo.

Considerando el caso más desfavorable, puede asumirse que todos los valores a considerar en el cálculo de las incertidumbres se asemejan a una distribución normal. Según esto, las incertidumbres de medida calculadas “**U**” de las predicciones que proporciona el modelo completo de hidrógeno, para un nivel de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3.45.

Tabla 3.45. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y modelo completo de H.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) NC. 95 % | |
|--|------------|
| Modelo de calibración | 0,8 |
| Validación externa | 1,0 |
| Modelo completo | 0,9 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre del modelo H se establece en $\pm 0,9$ g/kg, siendo significativamente más baja que la que ofrece el método acreditado, fijada en $\pm 9,0$ g/kg en el rango de valores 50–65 g/kg, el cual incluye el rango de trabajo del modelo desarrollado.

La Figura 3.50 muestra el intervalo de confianza (NC. 95 %) que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo completo de H.

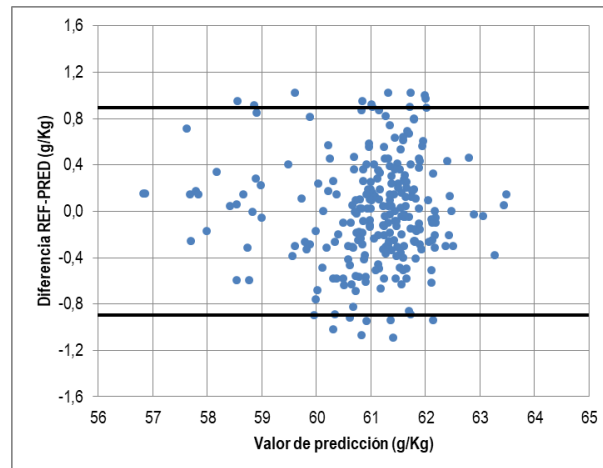


Figura 3.50. Incertidumbre calculada para un NC del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo completo de H.

Modelado de N y cálculo de incertidumbre

Por último, se realiza el modelo de predicción del nitrógeno, expresado en unidades de g/kg en base seca, siguiendo la misma metodología.

Atendiendo a los valores de referencia de nitrógeno disponibles, se observa una gran dispersión (ver Figura 3.35), acumulándose más del 80 % de las muestras en apenas un décimo de la longitud del rango de valores en los que se distribuyen las muestras. Debido a que en el rango alto de valores se carece de muestras suficientes que aseguren robustez al modelo, se opta por recortar el rango, eliminando 19 muestras cuyos valores son superiores a 5,0 g/kg. El rango resultante de 0–5 g/kg da conformidad a las calidades ENplus®–A1 y ENplus®–A2. Los resultados del modelo resultante en este rango acotado podrán avalar la decisión de reducir el rango de trabajo, o por el contrario habilitará una nueva estrategia que busque construir un modelo robusto y preciso.

Tras la exclusión del 20 % de muestras para validación externa se disponen de 194 muestras de calibración, de las cuales, desde un punto de vista quimiométrico, se identifican 8 de ellas como sospechosas de constituir outliers, lo que supone el 4,1 % del total de muestras de calibración en el rango de trabajo de 0–5 %.

De forma análoga a lo considerado en los modelos precedentes de C y H, se establece un máximo de 15 factores PLS. De los múltiples modelos de calibración, se seleccionan los que presentan valores más bajos de RMSECV, que se sitúan en el entorno de 0,4 g/kg. Contextualizando este error, resulta significativamente más pequeño que el límite de repetibilidad del método analítico, dado por un CV de 5 % (equivalente aproximadamente a una diferencia entre réplicas de 1 g/kg).

Respecto de la incertidumbre del método acreditado, su valor no es fijo en el rango de trabajo, y depende del valor que toma a lo largo del mismo. Está calculada en $\pm 15\%$ del valor medido (en el rango de 1,5–6,5 g/kg). Calculando oportunamente, en el rango acreditado la incertidumbre toma valores desde 0,2 hasta 1,0 g/kg, por lo que el error de predicción se sitúa magnitudes similares.

Para la construcción del modelo optimizado de predicción de N, los pre-procesamientos matemáticos que ofrecen mejores resultados son los correspondientes a la primera derivada, combinada con la sustracción de línea recta (SSL), la normalización vectorial (SNV) y con el método de corrección de dispersión multiplicativa (MSC).

La Tabla 3.46 presenta la selección de modelos optimizados del proceso de calibración para el contenido en N:

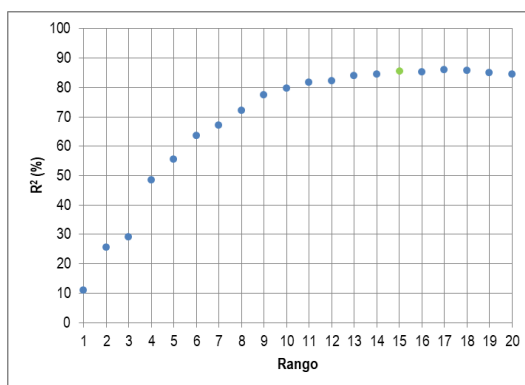
Tabla 3.46. Resultados de la optimización del modelo de calibración de N.

| Muestras de calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (g/kg) | RPD |
|-------------------------|-----------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------|-----|
| 186 | 7.506–4.243 | 1ª derivada + MSC | 12 | 79,9 | 0,40 | 2,2 |
| 186 | 7.506–4.598 | 1ª derivada + MSC | 13 | 81,6 | 0,39 | 2,3 |
| 186 | 9.404–4.243 | 1ª derivada + SNV | 12 | 82,4 | 0,38 | 2,4 |
| 186 | 7.506–4.598 | 1ª derivada + SSL | 15 | 83,2 | 0,37 | 2,4 |

De los múltiples modelos procesados, se selecciona el de menor error de predicción y menor rango, dando como resultado un sistema de modelos de predicción, con su ajuste R² y su correspondiente RMSECV en función del rango. Los mejores modelos tienen rangos en el entorno de 15, por lo que corresponde ampliar el estudio de factores PLS a 20, para observar la tendencia del sistema conforme a un número mayor de factores.

La Figura 3.51 muestra la evolución de los parámetros R² y RMSECV, hasta rango 20, para el modelo de calibración del nitrógeno.

(a)



(b)

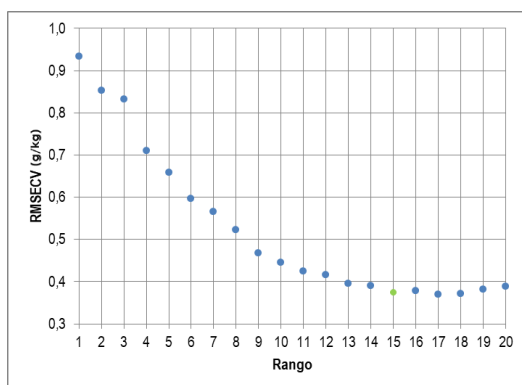


Figura 3.51. Número de factores PLS (rango) del modelo frente al (a) R^2 y a (b) RMSECV para el modelo de N.

El rango máximo del modelo que presenta errores de predicción más bajos y ajustes más elevados es de **15**. Estudiando el sistema con un rango máximo de 20 se prueba que con un número mayor de factores PLS no se consigue explicar más variabilidad del sistema, sino que provoca un ligero sobreajuste o exceso de rango, lo que empeora ligeramente los resultados. En la Tabla 3.47 se muestran los parámetros que caracterizan el modelo óptimo de calibración de N.

Tabla 3.47. Resultados del modelo de predicción seleccionado y parámetros de la recta de calibración del N.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--------------------|
| Número de muestras | - | 186 |
| Outliers | - | 8 |
| Rango de concentración | g/kg | 0,06–5,62 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 7.506–4.598 |
| Número de factores | - | 15 |
| RMSECV | g/kg | 0,4 |
| R^2 | % | 85,6 |
| RPD | - | 2,6 |
| Inclinación | - | 0,964 |

La Figura 3.52 representa la recta de calibración del modelo de predicción de N.

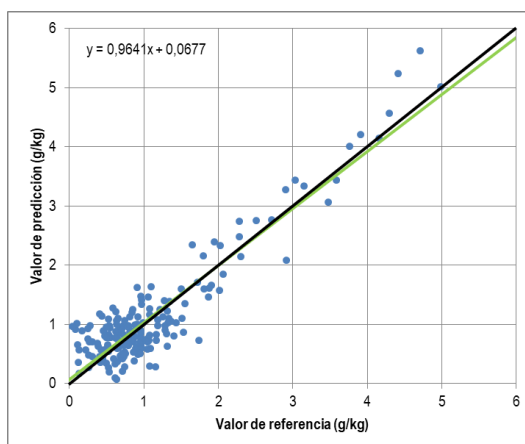


Figura 3.52. Predicciones de los valores de nitrógeno del conjunto de muestras de calibración frente a los valores de referencia, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

A continuación, el modelo es sometido a validación externa, mediante el análisis espectral de las 49 muestras previamente extraídas. La Tabla 3.48 muestra los resultados de la validación externa del modelo del nitrógeno.

Tabla 3.48. Resultados de la validación externa del modelo de predicción de N seleccionado.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|------------------|
| Número de muestras | - | 49 |
| Outliers | - | 2 |
| Rango de concentración | g/kg | 0,01–6,87 |
| RMSEP | g/kg | 0,5 |
| R ² | % | 89,7 |
| RPD | - | 2,7 |
| Inclinación | - | 1,005 |

La Figura 3.53 grafica los resultados de las predicciones de validación externa frente a los valores de referencia.

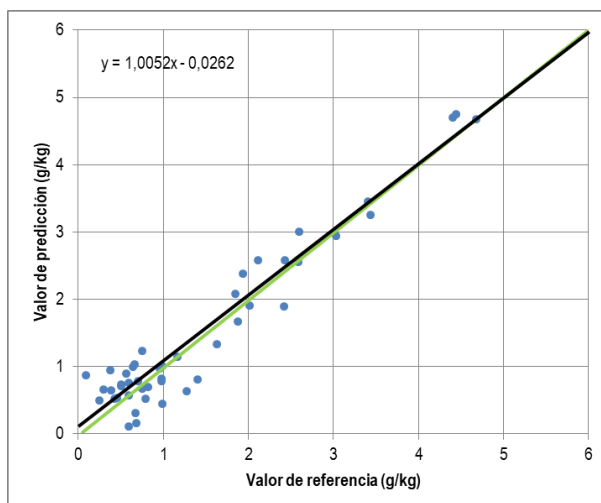


Figura 3.53. Predicciones de los valores de nitrógeno del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia, y la recta de ajuste de las predicciones (trazo verde).

El error promedio de la predicción RMSEP en validación externa se mantiene en valores cercanos a 0,5 g/kg, con un estimador RPD de 2,7. Por otro lado, la inclinación de la recta de ajuste de las predicciones de validación externa toma el valor de 1,005, aproximándose significativamente al ajuste perfecto, dado por la recta $y=x$.

Excluidas las muestras anómalas de la validación externa, a continuación se incorpora el resto en el modelo de calibración, para evaluar la robustez alcanzada por el modelo completo. Las Tablas 3.49 y 3.50 muestran las condiciones de configuración y los resultados finales del modelo completo para N.

Tabla 3.49. Condiciones de configuración del modelo completo de N.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|--|-------------------------------|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Contenido en Nitrógeno |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm ⁻¹) | 7.506–4.598 |
| Número de datos por espectro | 378 |
| Pre-procesamiento de datos | 1ª derivada + SNV |
| Resolución espectral | 16 cm⁻¹ |

Tabla 3.50. Resultado del modelo completo de N.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 0–5 g/kg |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 259 |
| Outliers | 26 |
| Número de muestras del modelo | 233 |
| Número de factores | 14 |
| RMSECV | 0,4 |
| R ² | 86,8 % |
| RPD | 2,8 |
| Inclinación | 0,887 |

La Figura 3.54 representa gráficamente los valores de referencia frente a las predicciones que ofrece el modelo completo.

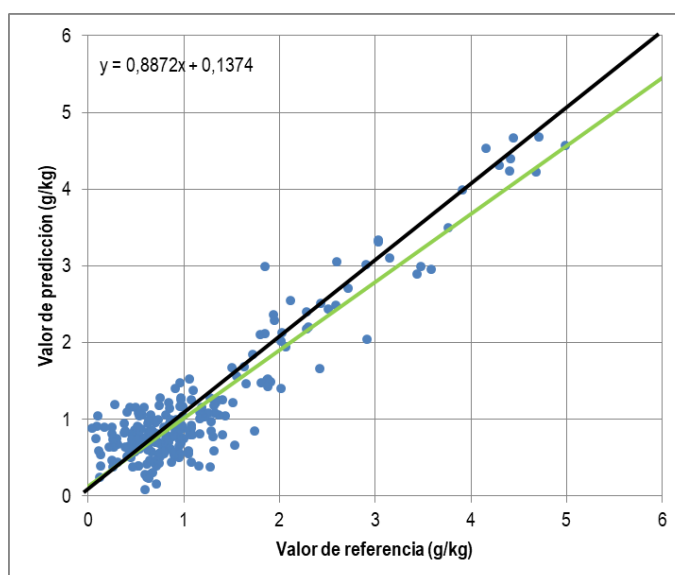


Figura 3.54. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo completo de N, y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

El modelo completo mejora ligeramente el ajuste R² del modelo de calibración en validación cruzada, incluso con un menor rango (14).

A continuación se calculan las **incertidumbres de medida** de las predicciones del modelo de calibración de nitrógeno, de las predicciones de la validación externa y del modelo completo.

Las incertidumbres de medida calculadas “**U**” de las predicciones que proporciona el modelo completo de nitrógeno, para un nivel de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3.51.

Tabla 3.51. Incertidumbres expandidas del modelo de calibración, validación externa y modelo completo de N.

| Incertidumbre expandida U (g/kg) NC. 95 % | |
|--|------------|
| Modelo de calibración | 0,8 |
| Validación externa | 0,8 |
| Modelo completo | 0,7 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre del modelo N se establece en **± 0,7 g/kg** en todo el rango del modelo desarrollado.

La Figura 3.55 muestra el intervalo de confianza (NC. 95 %) que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo completo de N.

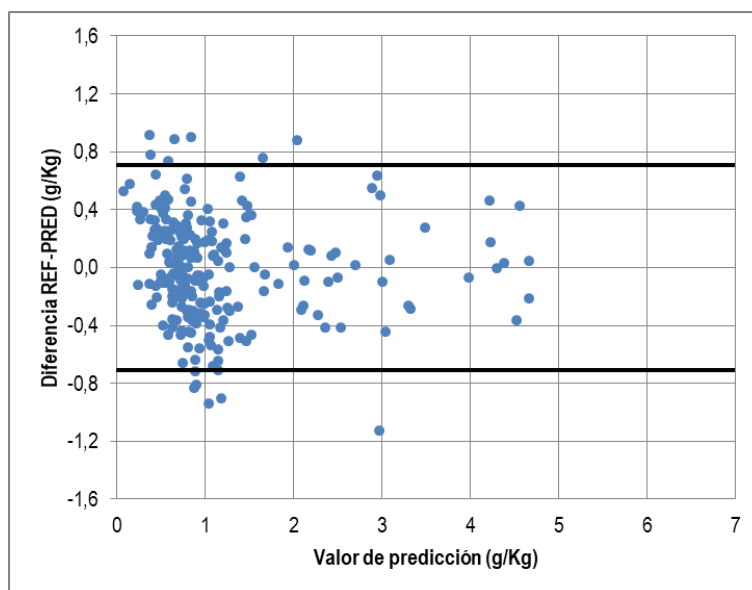


Figura 3.55. Incertidumbre calculada para un NC del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo completo de N.

3.3.3. Conclusiones.

La conclusión más importante que es posible extraer de los resultados de este subcapítulo 3.3 es la idoneidad de los modelos NIRS desarrollados para predecir los contenidos elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno. La Tabla 3.52 recoge los resultados más representativos de los modelos.

Tabla 3.52. Resultados globales de los modelos CHN.

| Parámetro/estimador | Elemento | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| | C | H | N |
| R ² (%) | 88,7 | 85,1 | 86,8 |
| RMSECV | 0,32 ^a | 0,46 ^b | 0,35 ^b |
| Longitud de rango | 4 ^a | 7 ^b | 5 ^b |
| RMSECV _{rel.rango} ^c (Eq.3.4) (%) | 8,0 | 6,6 | 7,0 |
| RMSECV _{rel.prom} ^d (Eq.3.5) (%) | 0,64 | 0,76 | 14 |
| RPD | 3,0 | 2,6 | 2,8 |
| Incertidumbre calculada | ± 0,6 ^a | ± 0,9 ^b | ± 0,7 ^b |

^a Expresado en %.^b Expresado en g/kg.^c Error de predicción relativo respecto de la longitud de rango de valores CHN.^d Error de predicción relativo respecto del valor promedio de predicciones CHN.

Los ajustes R² de los 3 elementos están por encima del 85 %, destacando un ajuste del 88,7 % del carbono. Además, los errores de predicción son significativamente bajos. Atendiendo a los valores relativos de RMSECV, considerando el rango de valores en el que está modelado y el valor promedio de sus predicciones, destacan los errores relativos de predicción del C e H, inferiores al 1 %. Por otro lado, la capacidad predictiva de los 3 modelos supera el valor de 2,5, acercándose a 3 en el C.

El modelo de predicción NIRS construido para el contenido en nitrógeno, en el rango de valores de 0 a 5 g/kg, permite dar conformidad de producto según el esquema de certificación ENplus® en las calidades A1 y A2, proporcionando predicciones fiables en el rango de valores en el que se mueven en torno al 85 % de las muestras. Según esto, la estrategia adoptada en el modelado, basada en la exclusión de los valores de referencia más altos y reduciendo el rango de valores al intervalo 0–5 g/kg ha proporcionado unos resultados satisfactorios, avalando la decisión.

Para evaluar la credibilidad del modelo de nitrógeno, se evalúa el acierto de la predicción según la clasificación ENplus®:

- El modelo de N incluye 216 muestras clasificadas como A1 según su valor de referencia, siendo capaz de evaluar con acierto un total de 214 muestras (**99 %** de aciertos).
- El modelo de N incluye 17 muestras clasificadas como A2 según su valor de referencia, siendo capaz de evaluar con acierto 14 de ellas (**82 %** de aciertos).
- El modelo es capaz de predecir con acierto casi en el **98 %** de las muestras analizadas.

No obstante, los 3 modelos de predicción desarrollados son dispares, lo que dificulta el ejercicio comparativo entre ellos para evaluar objetivamente sus resultados. En el C, su modelo cubre un rango de valores de aproximadamente 4 % del rango de concentración, 6 veces más extenso que los de H y N (aprox. 0,7 % y 0,65 % respectivamente, expresados en las mismas unidades). Con carácter general, el modelado NIRS en un rango muy estrecho de valores constituye un hándicap importante a la hora de buscar buenos ajustes y errores de predicción significativamente bajos.

Además, el reparto desigual de las muestras a lo largo de la longitud del rango reduce la fiabilidad de sus predicciones en rutina. Por lo tanto, es recomendable reforzar el rango de valores más pobre en muestras (> 3 g/kg) con más observaciones, para aumentar la robustez del modelo y conseguir mejores capacidades predictivas.

3.4. Modelo de predicción NIRS para el poder calorífico en pelets de madera

3.4.1. Introducción.

El objetivo de este último subcapítulo es el desarrollo de un modelo de predicción NIRS del **poder calorífico** sobre una muestra desconocida de pelets de madera, a partir del espectro NIR de absorción, teniendo en cuenta que este parámetro constituye la propiedad más determinante en la evaluación de la calidad de un biocombustible sólido.

Conforme a la norma, desde un punto de vista conceptual el poder calorífico de un biocombustible sólido representa su contenido energético, y cuyo valor depende estrechamente de su contenido en humedad, por lo que puede ser expresado en diferentes condiciones de tipo termodinámico (volumen o presión constante) y en diferentes bases de cálculo según su humedad (base húmeda o seca). De todos los poderes caloríficos que pueden calcularse sobre un biocombustible (ver Figura 1.10), en el marco de esta tesis se consideran de interés el **poder calorífico superior a volumen constante en base seca** ($PCS_{V,bs}$) y el **poder calorífico inferior a presión constante en base húmeda** ($PCI_{P,HUM}$), que son calculados secuencialmente y de forma matemática a partir del resultado analítico obtenido en el ensayo calorimétrico:

$$PCS_{V,bs} = PCS_{V,HU3} \cdot \frac{100}{(100-HU3)} \quad (Eq. 3.6)$$

$$PCI_{P,bs} = PCS_{V,bs} - 212,2 \cdot w(H)_{bs} - 0,8 \cdot [w(O)_{bs} + w(N)_{bs}] \quad (Eq. 3.7)$$

$$PCI_{P,HUM} = PCI_{P,bs} \cdot (1 - 0,01 \cdot HUM) - 24,43 \cdot HUM \quad (Eq. 3.8)$$

Donde:

- $PCS_{V,HU3}$ es el valor del poder calorífico determinado analíticamente en el calorímetro, en la base de cálculo dada por HU3.
- $PCI_{P,bs}$ es el valor del poder calorífico inferior a presión constante y base seca, que relaciona ambos parámetros de interés.

A partir de los valores de referencia de $PCS_{V,bs}$ y $PCI_{P,HUM}$ (en adelante PCS y PCI, respectivamente) sobre las muestras analizadas, se detecta una correlación matemática entre ambos parámetros representada por un ajuste R^2 de 0,69, lo que prueba la existencia de una importante correlación [25].

Desde un punto de vista espectroscópico, la relación matemática entre el PCS y el PCI implica una potencial colinealidad entre los resultados de ambos parámetros (ambos se distribuyen de forma similar en sus rangos de valores). La existencia de esta eventual colinealidad deshabilita la aplicación de la metodología NIRS sobre ambos parámetros, puesto que no se realizaría un modelo de predicción sobre un parámetro analítico, sino sobre un valor calculado matemáticamente. Esto induce a estudiar la relación entre los resultados de ambos parámetros.

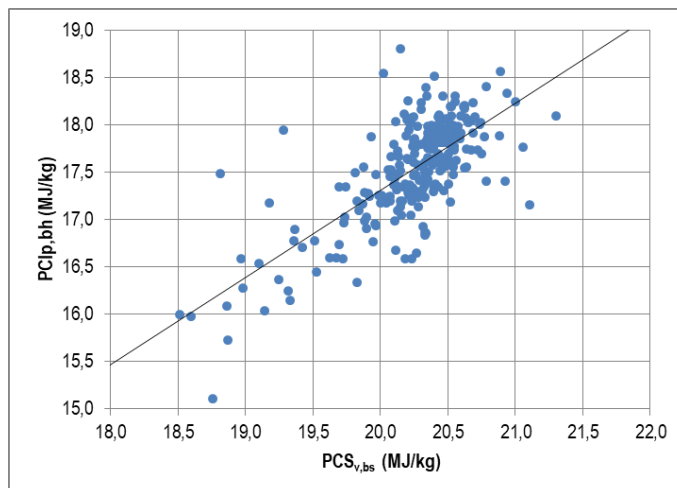


Figura 3.56. Correlación entre valores de poderes calorífico superior e inferior ($R^2=0,69$).

Teniendo en cuenta lo anterior, para lograr los objetivos previstos en este subcapítulo se sigue una estrategia metodológica específica que se adapta a diferentes factores analíticos y procedimentales asociados a este parámetro. Esta metodología contempla las siguientes consideraciones:

- En primer lugar, se desarrolla un modelo NIRS para el **poder calorífico superior (PCS)**, en condiciones de volumen constante y en ausencia de humedad.
- La especificación ENplus® considera de interés el PCI a presión constante y en base húmeda, que es resultado de un cálculo matemático basado en la aplicación de una serie de correcciones oportunas sobre el valor de PCS. Por lo tanto, a partir de las predicciones obtenidas de los modelos NIRS desarrollados, se calculan los valores de PCI, aplicando las expresiones matemáticas correspondientes, obteniéndose un modelo de predicción calculado de PCI.
- La última fase de esta metodología consiste en evaluar la precisión del modelo de predicción calculado de PCI, a partir de las diferencias entre los valores predichos por este modelo y los correspondientes valores de referencia obtenidos del análisis de los parámetros implicados en el cálculo de PCI.

El modelo de calibración NIRS de PCS debe cubrir el rango de valores de 18,5–21,0 MJ/kg, y el modelo matemático calculado de PCI un rango de valores de 15,5–19,0 MJ/kg, dando conformidad al sistema de calidad ENplus® en su mejor calidad A1 (> 4,6 kWh/kg ó 16,5 MJ/kg).

Todos los valores de referencia de PCS se han obtenido a partir de los resultados de los análisis calorimétricos, aplicando las correcciones oportunas que establece la norma [28]. Por lo tanto, cada resultado de PCS implica la determinación simultánea de HU3, y cada resultado de PCI implica, además, el conocimiento de los valores de HUM, CEN, CHN y O (este último se obtiene mediante cálculo a partir de los anteriores). Todos ellos deben ser realizados de la forma más simultánea posible, para que las correcciones aplicadas sean precisas.

La estrategia metodológica descrita implica la realización de las siguientes acciones:

- Determinación del poder calorífico mediante calorimetría, por duplicado, mediante el método de referencia normalizado y cálculo de los valores de referencia de PCS en base seca, con la ayuda de los valores de referencia de HU3 para la corrección de la humedad.
- Análisis quimiométrico multivariante, cuyo análisis de regresión PLS permite elaborar un modelo NIRS que proporcione predicciones de PCS.
- Cálculo de los valores de PCI a partir de los valores de referencia de PCS, HUM, CEN, CHN y O, mediante las expresiones matemáticas descritas en la Norma (Eqs. 3.6 a 3.8), para cada muestra.
- Desarrollo del modelo de predicción PCI empleando los valores predichos a partir de los modelos NIRS obtenidos anteriormente, a través de las mismas expresiones matemáticas.

La Figura 3.57 muestra un esquema de la metodología empleada para el desarrollo de modelos de predicción NIRS del poder calorífico.

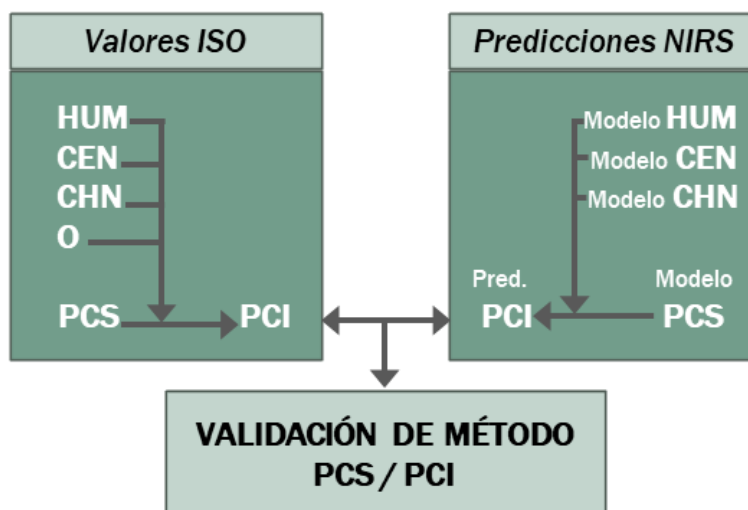


Figura 3.57. Metodología del modelado NIRS para los poderes caloríficos PCS y PCI.

De forma análoga a lo perseguido en los capítulos anteriores, del desarrollo de este subcapítulo se espera conseguir:

- Modelo de predicción NIRS de PCS mediante análisis quimiométrico, incluyendo la calibración y validación del modelo, que permitirá su uso en rutina.
- Modelo de predicción PCI obtenido mediante cálculo, a partir de los modelos NIRS anteriores.
- Cálculo de la incertidumbre de medida que ofrecen ambos modelos desarrollados respecto de los valores de referencia.

3.4.2. Resultados

Análisis de referencia

Siguiendo el procedimiento normativo correspondiente, sobre todas las muestras disponibles se determinan, de forma simultánea y por duplicado, los valores de PCS (aplicando la corrección de HU3) y se calcula su correspondiente PCI (aplicando las correcciones de HUM, CEN, CHN y O). Se toma como valor de referencia el promedio de ambas réplicas para cada parámetro.

Todos los ensayos calorimétricos fueron realizados en el Laboratorio de Análisis y Ensayos de CARTIF, en conformidad con las exigencias de la acreditación ENAC en lo relativo a materiales y equipos empleados, materiales de referencia certificados (ácido benzoico), condiciones ambientales de laboratorio y capacidad y cualificación técnica de los analistas.

Ambos poderes caloríficos están validados internamente y acreditados por ENAC, en el rango de valores comprendido entre 13 y 21 MJ/kg. Ambas incertidumbres de la medida experimental fueron calculadas conforme a los requisitos establecidos por ENAC [4], siendo de $\pm 0,9$ MJ/kg en todo el rango acreditado.

Para la determinación del poder calorífico sobre biomasas, la norma UNE-EN ISO 18125 establece un límite específico de repetibilidad del método de 120 J/g (0,12 MJ/kg) para pelets de madera, siendo menos exigente para el resto de resto de biocombustibles sólidos (300 J/g ó 0,3 MJ/kg), debido a su menor homogeneidad.

Conforme a los requisitos de calidad del procedimiento validado y acreditado, los valores de repetibilidad para el PCS calculados a partir de las muestras analizadas por duplicado, expresados en unidades de MJ/kg en base seca, se mantuvieron por debajo de 0,12 MJ/kg.

De forma análoga al resto de parámetros acreditados, el valor de reproducibilidad media de los ensayos de validación del método del laboratorio cumple con los criterios de evaluación de los circuitos de intercomparación entre laboratorios que se realizan anualmente, donde el estimador de la precisión del ejercicio (z-score) es siempre menor de 2.

El conjunto de calibración para modelar PCS y PCI se compone de **259** muestras, que se corresponden con las muestras empleadas en el modelo CHN, y están contenidas en el conjunto de muestras empleado en el modelado de los otros parámetros, HUM y CEN, y por lo tanto, habilita la aplicación de las correcciones oportunas para calcular el PCI. Se emplearán las unidades normalizadas de MJ/kg, operándose con dos cifras decimales, y redondeándose a una, conforme a la norma y a las reglas de redondeo para resultados con incertidumbre.

Siguiendo la Regla de Sturges, el número óptimo teórico de clases de las distribuciones de frecuencias para los valores de poder calorífico es de 9. En la práctica, se considerarán hasta 10 clases para PCS y 11 para PCI, tomándose, para ambos parámetros, un intervalo de clase de 0,5 MJ/kg.

En cuanto a los valores de PCI, la gran mayoría de muestras analizadas (casi el 94 %) dan conformidad a la calidad ENplus®-A1 (> 16,5 MJ/kg). Sólo unas pocas quedarían excluidas del esquema de certificación ENplus® y no podrían ser clasificadas. Las Tablas 3.54 y 3.55 incluyen los resultados de PCS y PCI de las 259 muestras, agrupados por clases, en intervalos de longitud de 0,5 MJ/kg. La Figura 3.60 muestra los histogramas de frecuencias correspondientes, observándose una aproximación de ambos parámetros a una curva normal.

Tabla 3.53. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de PCS agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (MJ/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PCS16,5 | [16,5 – 17,0] | 17,0 | 2 | 2 |
| PCS17,0 | [17,0 – 17,5] | 17,5 | 2 | 4 |
| PCS17,5 | [17,5 – 18,0] | 18,0 | 0 | 4 |
| PCS18,0 | [18,0 – 18,5] | 18,5 | 1 | 5 |
| PCS18,5 | [18,5 – 19,0] | 19,0 | 6 | 11 |
| PCS19,0 | [19,0 – 19,5] | 19,5 | 9 | 20 |
| PCS19,5 | [19,5 – 20,0] | 20,0 | 25 | 45 |
| PCS20,0 | [20,0 – 20,5] | 20,5 | 156 | 201 |
| PCS20,5 | [20,5 – 21,0] | 21,0 | 54 | 255 |
| PCS21,0 | [21,0 – 21,5] | 21,5 | 4 | 259 |

Tabla 3.54. Frecuencias absoluta y acumulada de valores de PCI agrupados por clases.

| Marca de clase | Intervalo de clase | Límite sup. (MJ/kg) | Frecuencia absoluta | Frecuencia acumulada |
|----------------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| PCI13,5 | [13,5 – 14,0] | 14,0 | 2 | 2 |
| PCI14,0 | [14,0 – 14,5] | 14,5 | 1 | 3 |
| PCI14,5 | [14,5 – 15,0] | 15,0 | 0 | 3 |
| PCI15,0 | [15,0 – 15,5] | 15,5 | 1 | 4 |
| PCI15,5 | [15,5 – 16,0] | 16,0 | 4 | 8 |
| PCI16,0 | [16,0 – 16,5] | 16,5 | 8 | 16 |
| PCI16,5 | [16,5 – 17,0] | 17,0 | 25 | 41 |
| PCI17,0 | [17,0 – 17,5] | 17,5 | 68 | 109 |
| PCI17,5 | [17,5 – 18,0] | 18,0 | 105 | 214 |
| PCI18,0 | [18,0 – 18,5] | 18,5 | 41 | 255 |
| PCI18,5 | [18,5 – 19,0] | 19,0 | 4 | 259 |

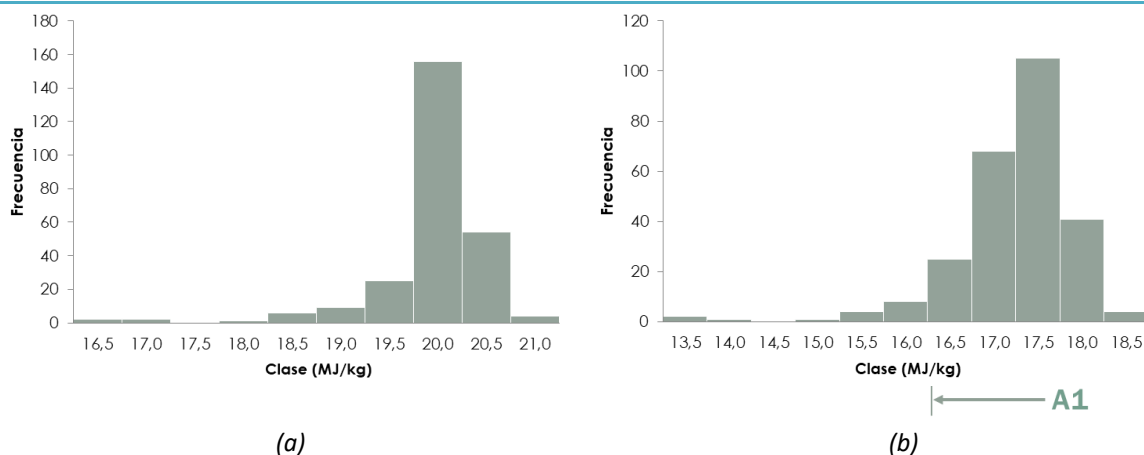


Figura 3.58. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de (a) PCS y (b) PCI.

El poder calorífico es un parámetro *deseable* en un biocombustible sólido, puesto que un mayor poder calorífico proporciona un rendimiento energético mayor. Según esto, la clase que identifica cada intervalo estará determinada por el valor límite inferior de ese intervalo, que incluye las muestras cuyo valor es superior al valor límite dado por dicha clase (exceptuando las muestras ya incluidas en clases posteriores). Según esto, por ejemplo, la clase PCI17,0 incluye las muestras cuyos valores son superiores a 17,0 MJ/kg, a excepción de los incluidos en las clases posteriores (PCI17,5, PCI18,0 y PCI18,5).

Los valores de PCS son menos dispersos en el rango donde se distribuyen (menor desviación estándar), porque en su obtención (a partir del resultado analítico procedente del calorímetro) sólo interviene la corrección debida a HU3. Por el contrario, en el cálculo del PCI intervienen más factores de corrección, lo que introduce mayor variabilidad.

Tabla 3.55. Resumen estadístico de los análisis de referencia de PCS y PCI, en unidades de MJ/kg.

| Parámetro | PCS (MJ/kg) | PCI (MJ/kg) |
|-----------------|-------------|-------------|
| Promedio | 20,20 | 17,48 |
| Rango | 16,92–21,30 | 13,08–18,80 |
| SD ^a | 0,57 | 0,71 |
| CV ^b | 2,80 | 4,03 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación (SD*100/promedio)

Análisis espectroscópico

Siguiendo la misma metodología, se obtienen los 259 espectros promedios de todas las muestras disponibles, que se relacionan de forma biunívoca con su valor de referencia correspondiente.

Desde un punto de vista químico, el contenido energético o poder calorífico de una biomasa está determinado por la energía contenida en los diferentes enlaces covalentes de los que están formados sus componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos), y que durante su proceso de combustión se libera, formando los productos de combustión: principalmente CO₂, H₂O y de forma residual otros gases como NO_x y SO₂, entre otros.

Estos enlaces covalentes contribuyen al poder calorífico de forma desigual, siendo el que más energía libera el enlace C=C, presente fundamentalmente en la fracción carbonosa de la biomasa y en componentes extractivos. En orden descendente de energía liberada, los enlaces C–H, C–C, C–N, N–H, C=O, C–O y O–H [29] también contribuyen al valor del poder calorífico de una biomasa (ver Tabla 3.32). Estos enlaces presentan absorciones en el espectro NIR, por lo que puede concebirse un modelo de predicción del poder calorífico de una biomasa que proporcione resultados satisfactorios mediante la aplicación de la metodología expuesta en esta tesis.

Relacionados con los enlaces que contribuyen al poder calorífico, en el espectro promedio de la Figura 3.59.a pueden identificarse fuertes absorciones hasta un rango de frecuencias de 9.500 cm⁻¹. Estas absorciones se corresponden con las del enlace C–H (4.393 cm⁻¹) y en menor medida de las absorciones de primer y segundo sobretono, en las frecuencias de 5.799 y 8.307 cm⁻¹, respectivamente. Además, pese a su menor contribución al poder calorífico, pueden identificarse las

absorciones fundamentales correspondientes al enlace O–H (4.743 cm^{-1}), que suelen combinarse con las del enlace C–O en torno a ese rango de frecuencias, y las del primer sobretono de O–H, en 6.400 cm^{-1} . Por último, en muestras similares a las estudiadas es posible identificar absorciones de combinaciones del enlace C=C en el entorno de 4.275 cm^{-1} [5], aunque contribuyen de forma menor al modelo.

En el pre-procesamiento de la derivada de primer orden realizado sobre el espectro promedio (Figura 3.59.b) también se observan 3 importantes bandas de absorción relacionadas con el poder calorífico.

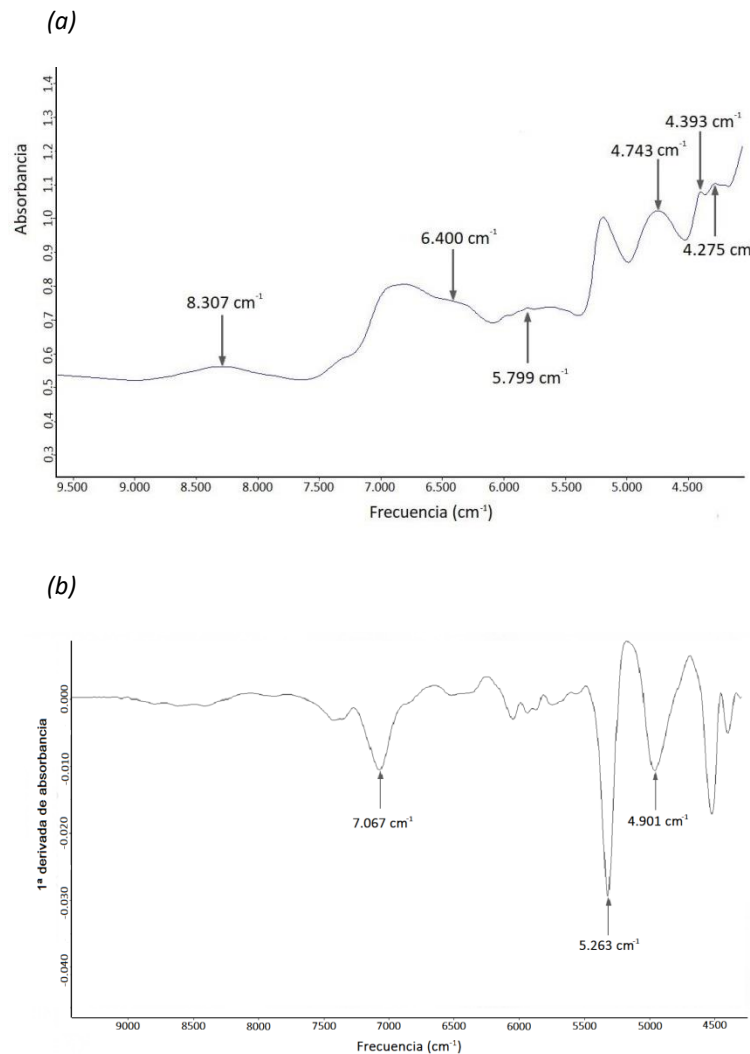


Figura 3.59. (a) Espectro promedio de todas las muestras analizadas, identificando absorciones vinculadas al poder calorífico, y (b) espectro de la derivada de primer orden.

No se observan bandas de absorción significativas correspondientes a enlaces en los que interviene el N, debido a las bajas concentraciones que presenta, de forma general, en la biomasa de origen forestal, principal fuente de biomasa empleada en la elaboración de las muestras analizadas.

Análisis quimiométrico. Modelo de predicción NIRS

Teniendo en cuenta la metodología experimental abordada en el Capítulo 2, el procedimiento quimiométrico del modelo de predicción de PCS sigue la siguiente metodología específica:

- Realización de los espectros duplicados de las 259 muestras disponibles según la configuración del ensayo espectroscópico establecido y cálculo de los espectros promedios.
- Asociación biunívoca de los espectros promedios con sus correspondientes valores de referencia promedios.
- Definición mediante la factorización PCA de los conjuntos de muestras de calibración y validación externa, extrayéndose el 20 % de muestras para su empleo en validación externa.
- Mediante los gráficos de puntuación que proporciona el PCA, del conjunto de muestras de calibración se identifican y eliminan, según proceda, las muestras redundantes.
- Aplicación de la metodología iterativa de validación cruzada sobre el conjunto de muestras de calibración.
- Aplicación de pre-procesamientos matemáticos para optimizar el modelo y minimizar el error de predicción y el número de factores PLS.
- Identificación y eliminación de posibles outliers, buscando mejorar la calidad de la calibración.
- Selección del modelo de calibración óptimo que maximice el ajuste R^2 y minimice el error de predicción y el rango del modelo.
- A partir del mejor modelo seleccionado, se determinan las predicciones de las muestras de validación externa y se evalúa su eficacia mediante el cálculo del error de predicción RMSEP y la capacidad predictiva RPD.
- Si los resultados de la validación externa son satisfactorios, las muestras de validación externa se incorporan al propio modelo, para fortalecer su respuesta predictiva.
- Cálculo de la incertidumbre del método NIRS, y análisis comparativo de los errores de predicción del modelo frente a las incertidumbres del método NIRS y a las analíticas del método de referencia.

Resultados de la calibración del modelo de predicción PCS

Para construir el modelo de PCS se dispone, por un lado, de los resultados analíticos duplicados de PCS de 259 muestras (obtenidos a partir del valor analítico de PCS en base húmeda que proporciona el calorímetro) con sus correspondientes contenidos en HU3; por el otro lado, se recopilan los correspondientes espectros promedios de cada una de ellas.

Sobre el conjunto total de muestras disponibles se aplica la factorización PCA para (1) definir los conjuntos de calibración y validación externa y (2) identificar y eliminar posibles muestras redundantes. Además, se emplean técnicas de pre-procesamiento de datos espectrales para (1) identificar y eliminar muestras consideradas outliers y (2) minimizar el número de factores PLS y el error de predicción.

Debido a que este modelo emplea las mismas muestras y los mismos espectros que los considerados en el modelo CHN, el análisis PCA también resulta ser el mismo, puesto que este análisis considera la información espectral como criterio para seleccionar de forma adecuada un subconjunto de

muestras, en este caso, las de validación externa. Según esto, los conjuntos de las muestras de validación de los modelos CHN y PCS serán idénticos.

El conjunto total de 259 muestras se compone del conjunto de calibración (207 muestras) y del conjunto de validación (52 muestras). La Tabla 3.56 muestra los estadísticos descriptivos de los valores de referencia del PCS. La Figura 3.60 presenta las distribuciones de frecuencias de ambos conjuntos.

Tabla 3.56. Resumen estadístico de los análisis de referencia PCS (MJ/kg) del total de las muestras y de los conjuntos de calibración y validación externa.

| Conjunto de muestras | Promedio | Rango | SD ^a | CV ^b |
|----------------------|----------|-------------|-----------------|-----------------|
| Calibración | 20,22 | 16,92–21,30 | 0,6 | 2,8 |
| Validación externa | 20,11 | 18,34–21,01 | 0,6 | 2,8 |
| Total | 20,20 | 16,92–21,30 | 0,6 | 2,8 |

^aSD. Desviación estándar.

^bCV. Coeficiente de variación.

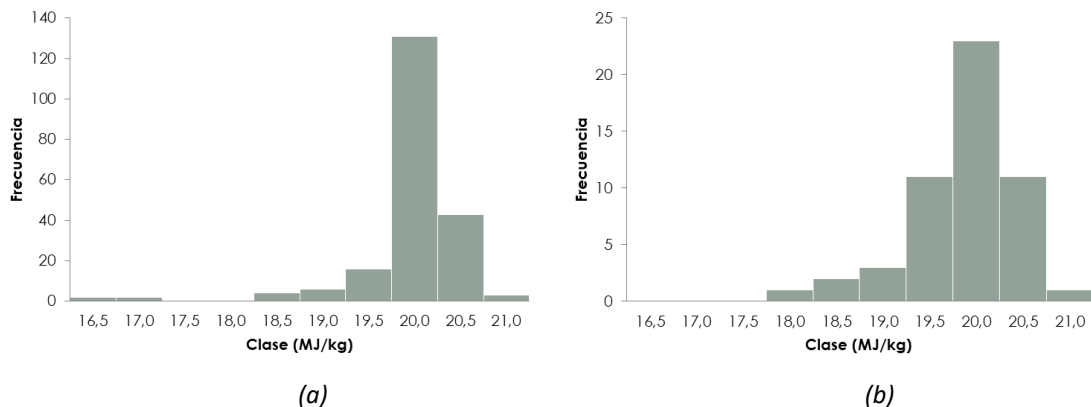


Figura 3.60. Histograma de frecuencias de los valores de referencia de PCS incluidos en los conjuntos de (a) calibración y (b) validación.

De forma análoga al resto de modelos desarrollados anteriormente, tras extraer las muestras de validación, se aplican sucesivas iteraciones mediante validación cruzada sobre el conjunto de muestras de calibración, obteniéndose como resultado múltiples modelos de calibración, en función del número de factores (rango del modelo), pre-procesamientos empleados y rango espectral considerado.

En cada proceso es posible identificar aquellas muestras como potenciales *outliers*, con objeto de evaluar su exclusión del modelo de calibración y mejorar los resultados. El número de outliers detectados en dos pasos durante la calibración es de **11**, lo que representa el 5,3 % del conjunto de calibración (inferior al límite experimental establecido en el 6 %, para no perder robustez), lo que prueba la calidad de los resultados analíticos de partida y la bondad del modelo de calibración desarrollado.

Para la construcción del modelo optimizado de predicción PCS, los pre-procesamientos matemáticos que ofrecen mejores resultados son los correspondientes a la normalización de mínimos y máximos, la corrección de dispersión multiplicativa (CDM), la normalización vectorial (SNV) y la primera derivada combinada con la sustracción de línea recta (SSL).

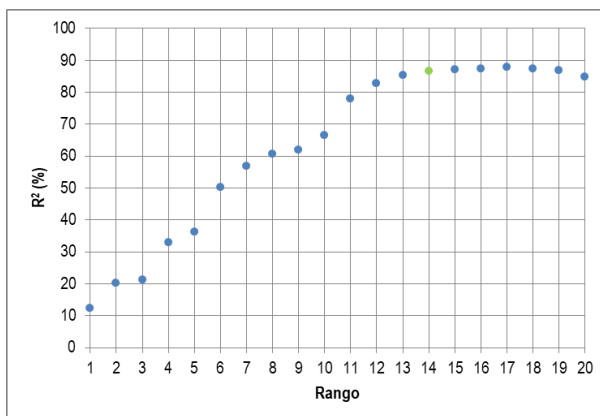
A partir de las iteraciones realizadas para obtener los múltiples modelos de predicción de PCS, se seleccionan 4 modelos representativos del proceso con resultados favorables, en función del rango espectral, pre-procesamiento y número de factores, que se presentan en la Tabla 3.57.

Tabla 3.57. Resultados de la optimización del modelo de calibración de PCS.

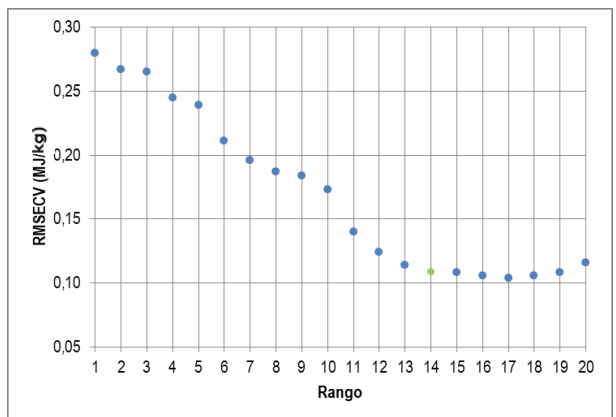
| Muestras calibración | Rango espectral | Pre-procesamiento | Factores PLS | R ² (%) | RMSECV (MJ/kg) | RPD |
|----------------------|--------------------------------|------------------------|--------------|--------------------|----------------|-----|
| 199 | 9.404 – 6.095 | SNV | 11 | 80,1 | 0,13 | 2,2 |
| 199 | 9.404 – 4.243 | 1ª derivada + SSL | 11 | 85,1 | 0,12 | 2,6 |
| 199 | 9.404 – 4.243 | CDM | 13 | 86,5 | 0,11 | 2,7 |
| 199 | 9.404 – 6.094 5.454 – 4.243 | Normalización mín-máx. | 14 | 86,7 | 0,10 | 2,8 |

La selección del mejor modelo obtenido tiene un rango de **14**, es decir, el modelo compuesto por 14 factores explican de forma óptima el comportamiento del sistema. Un rango mayor no proporciona resultados significativamente mejores. La Figura 3.61 muestra la evolución de los parámetros R² (a) y RMSECV (b), según el rango del modelo, hasta un máximo de 20, probándose que un aumento en los factores PLS no implica una mejora significativa en un incremento de variabilidad explicada, dada por errores más bajos y ajustes más altos.

(a)



(b)



(b)

Figura 3.61. Precisión del modelo frente al R² (a) y frente al error RMSECV (b).

En la Tabla 3.58 se muestran los parámetros que caracterizan el modelo óptimo de calibración PCS.

Tabla 3.58. Resultados del modelo de predicción de PCS seleccionado y parámetros de la recta de calibración.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|------------------|--|
| Número de muestras | - | 196 |
| Outliers | - | 11 |
| Rango de concentración | MJ/kg | 18,88–20,83 |
| Rango espectral | cm ⁻¹ | 9.404 – 6.094 5.454 – 4.243 |
| Número de factores | - | 14 |
| RMSECV | MJ/kg | 0,10 |
| R ² | % | 86,7 |
| RPD | - | 2,8 |
| Inclinación | - | 0,861 |

La Figura 3.62 representa la recta de calibración del modelo de predicción.

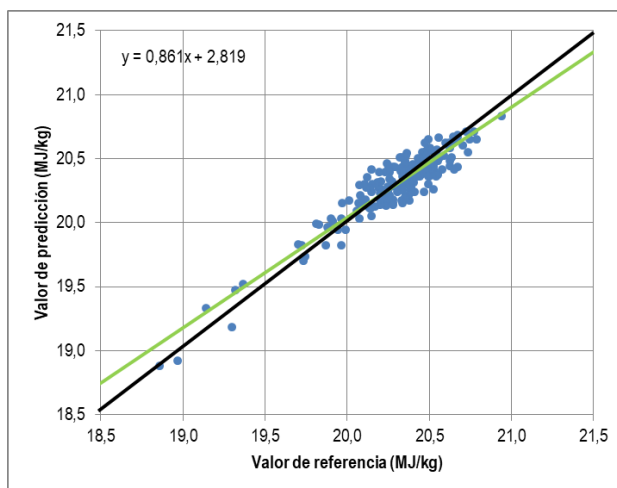


Figura 3.62. Predicciones de los valores de humedad total del conjunto de muestras de calibración del modelo de PCS frente a los valores de referencia, y recta de ajuste (trazo verde).

El modelo de calibración seleccionado es sometido a la validación externa mediante el análisis espectral del conjunto de 52 muestras de validación, previamente excluidas. Los resultados de la validación externa son evaluados mediante al cálculo de los estadísticos RMSEP y RPD. La Tabla 3.59 muestra los resultados de la validación externa del modelo de calibración.

Tabla 3.59. Resultados de la validación externa del modelo de predicción PCS.

| Parámetro | Unidades | Valores |
|------------------------|----------|--------------------|
| Número de muestras | - | 52 |
| Outliers | - | 2 |
| Rango de concentración | MJ/kg | 18,52–20,76 |
| RMSEP | MJ/kg | 0,19 |
| R ² | % | 92,0 |
| RPD | - | 2,9 |
| Inclinación | - | 0,908 |

En el proceso de validación se han identificado 2 muestras consideradas outliers, que representan el 3,8 % del conjunto de muestras de validación.

La Figura 3.63 muestra la representación gráfica de los resultados de las predicciones de la validación externa frente a los valores de referencia.

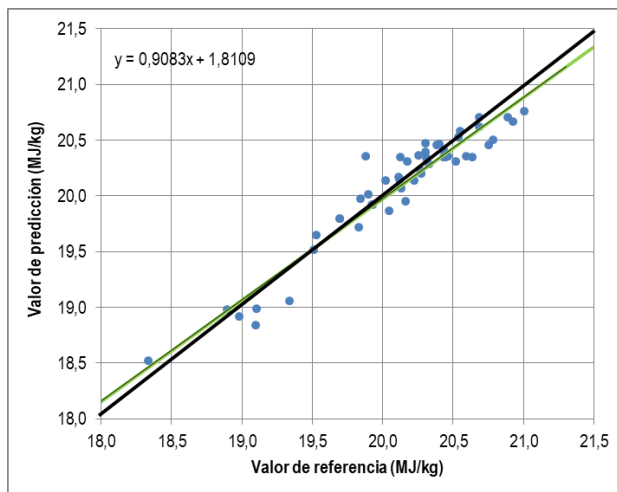


Figura 3.63. Predicciones de los valores de humedad total del conjunto de muestras de validación externa frente a los valores de referencia.

El error promedio de la predicción RMSEP en validación externa es 0,19 MJ/kg y las predicciones alcanzan un ajuste R^2 de casi el 92 %. Además, el valor de la capacidad predictiva es de 2,85, cercano al límite de 3.

Incorporando los resultados de la validación externa al modelo de calibración se obtiene un modelo completo, cuyas condiciones de configuración y resultados se muestran en las Tablas 3.60 y 3.61.

Tabla 3.60. Condiciones de configuración del modelo completo de PCS.

| CONFIGURACIÓN DEL MODELO | |
|---|--|
| Instrumento | MATRIX-F, Bruker Optik |
| Software | OPUS QUANT (v7.0) |
| Método | Poder calorífico superior |
| Datos espectroscópicos | Absorbancia |
| Rango de frecuencias (cm^{-1}) | 9.404 – 6.094 5.454 – 4.243 |
| Número de datos por espectro | 562 |
| Pre-procesamiento de datos | Normalización mín-máx |
| Resolución espectral | 16 cm^{-1} |

Tabla 3.61. Resultado del modelo completo de PCS.

| MODELO DE PREDICCIÓN | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Rango de concentración | 18,88–20,90 MJ/kg |
| Tipo de validación | Validación cruzada |
| Conjunto inicial de muestras | 259 |
| Outliers | 13 |
| Número de muestras del modelo | 246 |
| Número de factores | 14 |
| RMSECV | 0,12 MJ/kg |
| R ² | 87,7 % |
| RPD | 2,9 |
| Inclinación | 0,877 |

La Figura 3.64 muestra la representación gráfica del modelo completo PCS.

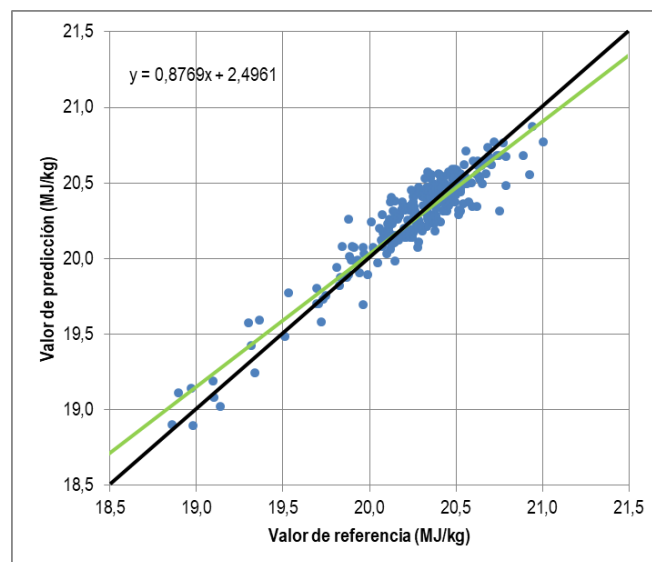


Figura 3.64. Valores de referencia frente a valores de predicción del modelo PCS completo.

Cálculo de la incertidumbre del método de PCS

En el cálculo de la incertidumbre del modelo PCS, la diferencia entre los valores de referencia y las predicciones que ofrece el modelo se asemeja a una distribución normal, por lo que se tomará el factor de cobertura correspondiente a esta distribución. La Tabla 3.62 muestra las incertidumbres de medida calculadas para las predicciones que ofrecen el modelo de calibración, los resultados de validación externa y el modelo completo.

Tabla 3.62. Incertidumbres del modelo de calibración, validación externa y modelo completo para PCS.

| Incertidumbre expandida U (MJ/kg) NC. 95 % | |
|---|-------------|
| Modelo de calibración | 0,31 |
| Validación externa | 0,21 |
| Modelo completo | 0,24 |

Conforme a los resultados anteriores, el valor de la incertidumbre calculada del modelo PCS es de $\pm 0,24$ MJ/kg, aproximándose a $\pm 0,3$ MJ/kg (según las reglas ENAC para el cálculo de incertidumbres) en todo el rango de trabajo del modelo.

La Figura 3.65 muestra el intervalo de confianza que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo PCS completo.

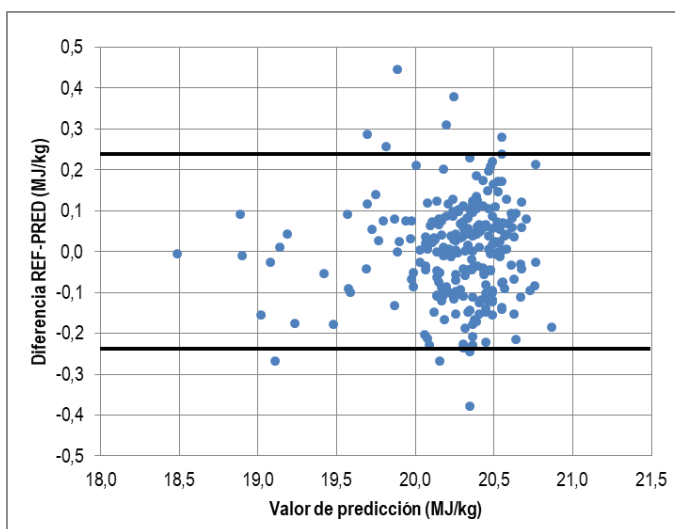


Figura 3.65. Incertidumbre calculada para un Intervalo de confianza del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo PCS completo.

Los valores de incertidumbre del método NIRS, calculados con un nivel de confianza del 95 %, son inferiores a la incertidumbre de medida del método de referencia, fijada en $\pm 0,9$ MJ/kg en todo el rango de trabajo.

Resultados de la calibración del modelo de predicción PCI

Conforme al esquema presentado en la Figura 3.59, en este apartado se presentan los resultados de la calibración del modelo de predicción PCI mediante un procedimiento matemático, no quimiométrico, a partir de las predicciones que proporcionan los modelos NIRS construidos hasta este momento. Según esto, el modelo de predicción PCI enfrenta los resultados de los análisis de referencia calculados según procedimientos ISO con los resultados de PCI obtenidos a partir de las predicciones que proporcionan los modelos completos NIRS desarrollados, empleando en ambos casos las mismas expresiones matemáticas.

La bondad de los resultados obtenidos en este modelo de predicción PCI es evaluado a partir del ajuste R^2 , permitiendo validar el método quimiométrico. Una validación explícita del método matemático de predicción del PCI habilita la validación del resto de modelos NIRS de los que depende el primero.

Desde un punto de vista matemático, el valor de PCI es función del PCS y de los contenidos en humedad total, cenizas y contenidos elementales. Asumiendo como despreciable la corrección asociada a los contenidos elementales de azufre y cloro (en pellets de madera no suelen sumar más de 0,05 % m/m), y desarrollando las ecuaciones ya mostradas (Eqs. 3.6 a 3.8), el modelo matemático de PCI está regido por la siguiente expresión matemática:

$$PCI_{p,HUM} = \left\{ \left[\left(PCS \cdot 1000 - 211,4 \cdot \frac{H}{10} + 0,8 \cdot \left(C + \frac{CEN}{10} \right) - 80 \right) \cdot \left(1 - \frac{HUM}{1000} \right) \right] - 24,43 \cdot \frac{HUM}{10} \right\} \cdot \left(\frac{1}{1000} \right)$$

(Eq. 3.9)

donde:

- PCS es el poder calorífico superior, a volumen constante y base seca, expresado en MJ/kg.
- H es el contenido en hidrógeno, expresado en % m/m en base seca.
- C es el contenido en carbono, expresado en % m/m en base seca.
- CEN es el contenido en cenizas, expresado en g/kg en base seca.
- HUM es el contenido en humedad total, expresado en % m/m, según recibido.

La ecuación 3.9 se expresa en las unidades empleadas para desarrollar los modelos, esto es, en MJ/kg para el PCS, en % m/m para el carbono y en g/kg para las cenizas y el hidrógeno.

Según la Norma [28], El término $[w(O)_{bs} + w(N)_{bs}]$ que aparece de la Eq.3.7 puede calcularse por diferencia a 100 del contenido CEN, C y H. Por lo tanto, aunque el oxígeno intervenga de forma significativa en el PCI, su dependencia se resuelve matemáticamente, por lo que no es necesario su modelado NIRS para completar el modelo matemático de predicción PCI.

El modelo matemático para predecir el valor de PCI considera el número máximo de muestras de las que se disponen de predicciones válidas del resto de modelos NIRS desarrollados, es decir, para emplear una muestra en el cálculo de PCI es preciso disponer de ella los valores de predicción de los parámetros que intervienen en la Eq. 3.9 (PCS, HUM, CEN, C, y H). Si de una muestra se carece de uno solo de los valores, se debe desestimar, para evitar la pérdida de precisión del modelo matemático.

De cada uno de los modelos completos de calibración NIRS realizados para cada parámetro se dispone de un número de muestras diferente:

- El modelo completo de HUM contiene 375 muestras.
- El modelo completo de CEN contiene 373 muestras, entre ambos escenarios.
- El modelo completo de C contiene 249 muestras.
- El modelo completo de H contiene 253 muestras.
- El modelo completo de PCS contiene 246 muestras.

De todas ellas, se identifican un total de 221 muestras de las que se disponen predicciones NIRS de los 5 parámetros modelados. A partir de esas predicciones, se emplea la Eq. 3.9 para obtener los PCI de las 221 muestras, y se enfrentan con los resultados correspondientes de los PCI de referencia para construir el modelo matemático de predicción de PCI. Los resultados del modelo se muestran en la Figura 3.66.

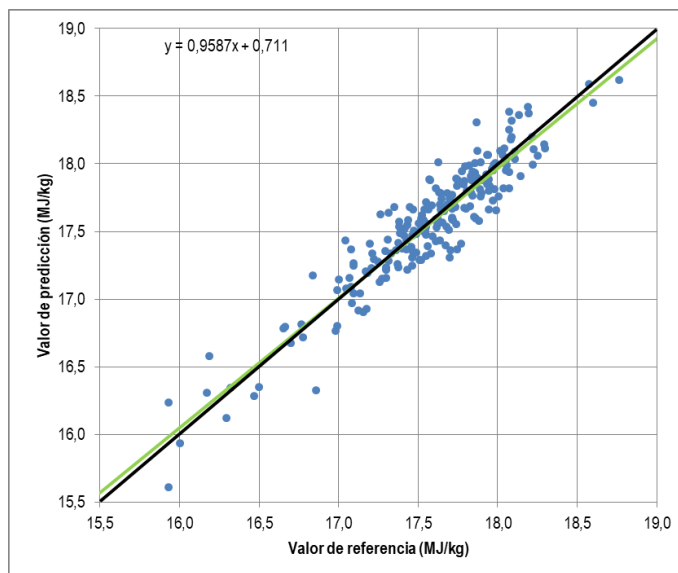


Figura 3.66. Modelo matemático de predicción PCI y recta de ajuste de las predicciones (trazo verde)

El modelo matemático construido para predecir el PCI a partir de los otros modelos NIRS alcanza un ajuste R^2 de 87,6 %.

Analizando los resultados que proporciona el modelo completo de predicción PCI, desde el punto de vista normativo (ENplus®) sólo 2 de las 221 muestras clasifica erróneamente la calidad de producto conforme a la especificación del poder calorífico, es decir, el modelo de predicción es capaz de “acertar” en la evaluación ENplus® en el 99 % de las muestras.

Cálculo de la incertidumbre del método de PCI

Para calcular la incertidumbre del modelo matemático de predicción del PCI se toman las desviaciones estándar de las diferencias entre los valores de PCI procedentes de los valores de referencia y de las predicciones de los modelos NIRS, que se asemejan a una distribución normal.

La Figura 3.67 muestra el intervalo de confianza que establece la incertidumbre de medida calculadas para el modelo PCI.

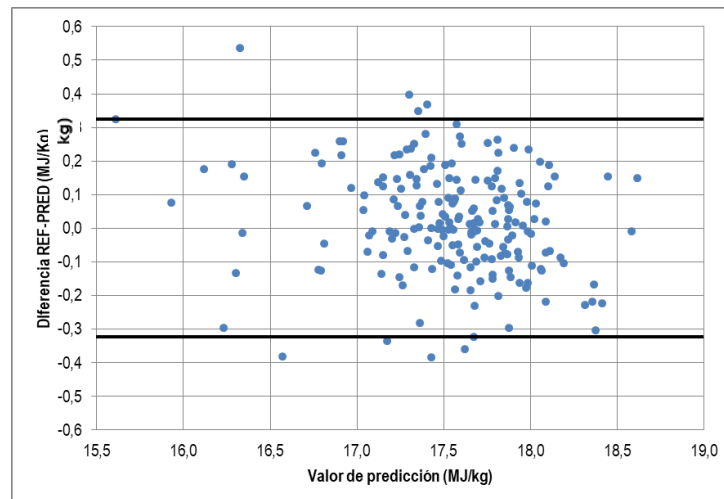


Figura 3.67. Incertidumbre calculada para un Intervalo de confianza del 95 % sobre las diferencias entre los valores de referencia y las predicciones del modelo PCI.

La incertidumbre que ofrece el modelo matemático de predicción de PCI para un NC del 95 % es de $\pm 0,32$ MJ/kg en todo el rango de trabajo del modelo, que aproximando a una cifra decimal, y según las reglas ENAC para la expresión de las incertidumbres en ensayos cuantitativos, se redondea a $\pm 0,4$ MJ/kg. Esta incertidumbre del cálculo de PCI es inferior a la del método de referencia, fijado en $\pm 0,9$ MJ/kg en todo el rango de trabajo.

3.4.3. Conclusiones.

La conclusión fundamental que se extrae del análisis de los resultados obtenidos en este subcapítulo es la adecuación de la tecnología NIRS para la construcción de un modelo de predicción del poder calorífico en biocombustibles sólidos. Por un lado, es posible obtener un modelo quimiométrico NIRS para predecir el poder calorífico superior a volumen constante en base seca, en el rango de valores de 18,5–21,0 MJ/kg. Por otro lado, dicho modelo habilita la construcción de un modelo matemático que permite predecir los valores correspondientes de PCI a presión constante en base húmeda, en el rango de valores de 15,5–19,0 MJ/kg, a partir de las predicciones que proporcionan el resto de modelos NIRS construidos en el marco de esta tesis.

Tanto el modelo de predicción de PCS como el de PCI proporcionan ajustes precisos y prácticamente iguales (87,7 y 87,6, respectivamente). Este resultado es especialmente relevante en el caso del PCI, puesto que alcanza un ajuste similar al de PCS, pese a arrastrar los errores de los modelos de los que depende (HUM, CEN, C, H y el propio PCS).

Por otro lado, el modelo de predicción de PCS comete errores de predicción muy bajos, de **0,12 MJ/kg**, coincidiendo con el límite de repetibilidad del método que establece la norma.

En cuanto a la capacidad predictiva RPD, el modelo de PCS ofrece un valor de 2,85 que, si bien no alcanza el límite establecido para considerarse satisfactorio, es significativamente elevado, puesto que el modelo está acotado en un estrecho rango de valores. Según esta consideración, puede deducirse que un mayor número de observaciones repartidas principalmente en la parte baja del

rango de valores conduciría a capacidades predictivas más altas, mejorando significativamente el modelo.

El modelo construido para PCS se considera **satisfactorio**, conforme a otros modelos NIRS encontrados en la bibliografía científica aplicados a otros biocombustibles sólidos, con ajustes y capacidades predictivas similares (en torno al 89% y a 3, respectivamente) [9] o incluso mejores, con errores de predicción más bajos [22].

En última instancia, la adecuación del modelo PCI obtenido habilita y valida el resto de modelos de los que parte, con lo que constituye una validación explícita de los modelos de predicción NIRS desarrollados en esta tesis.

Con los resultados obtenidos, el modelo matemático de PCI permite dar conformidad de producto según el esquema de certificación ENplus® en el control de calidad de procesos de producción de pelets de madera, proporcionando predicciones fiables y acordes con las precisiones esperadas en el empleo de una técnica secundaria como es la espectroscopía NIR.

Basándose en la aplicabilidad de los modelos de predicción NIRS, los resultados obtenidos permiten evaluar la calidad del producto según el sistema de certificación ENplus®, lo que habilita la toma de decisiones en la propia línea de producción de pelets.

3.5. Referencias bibliográficas

- [1] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 17225-1:2014 Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 1: Requisitos generales.» 2014.
- [2] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18846:2017 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en partículas finas en muestras de pellets.» 2017.
- [3] AENOR, «UNE-EN ISO 18134-1:2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.» 2016.
- [4] Comité de Laboratorios de EA, «Evaluación de la incertidumbre de medida en las calibraciones». EA Cooperación Europea para la Acreditación, 2013.
- [5] «G-ENAC-14 Rev. 1. Guía sobre la participación en programas de intercomparaciones». ENAC - Entidad Nacional de Acreditación, 2008.
- [6] «G-ENAC-09 Rev. 1. Guía para la expresión de la incertidumbre en los ensayos cuantitativos». ENAC - Entidad Nacional de Acreditación, 2005.
- [7] N. Altman y M. Krzywinski, «Simple Linear Regression», *Nat. Methods*, vol. 12 (11), pp. 999-1000., 2015.
- [8] I. Obernberger y G. Thek, *The Pellet Handbook – the production and thermal utilisation of biomass pellets*. London, UK: Earthscan Ltd., 2010. Accedido: 27 de octubre de 2021. [En línea]. Disponible en: <http://www.bios-bioenergy.at>
- [9] J. Mata Sanchez, J. A. Perez Jimenez, M. J. Diaz Villanueva, A. Serrano, N. Nunez, y J. Lopez Gimenez, «Assessment of near infrared spectroscopy for energetic characterization of olive byproducts», *Renew. Energy*, vol. 74, pp. 599-605, feb. 2015, doi: 10.1016/j.renene.2014.08.066.
- [10] Conzen, J.P., «Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry», *Bruker*, 2006.
- [11] K. J. Siebert, «Chemometrics in brewing - A review», *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, vol. 59, n.º 4, pp. 147-156, 2001.
- [12] M. I. Campos-Labadie, «Aplicación de la tecnología NIRS para la determinación de sodio y parámetros implicados en el proceso industrial del jamón curado.», Universidad de Valladolid, 2015. Tesis doctoral.
- [13] V. M. Fernandez-Cabanas, A. Garrido-Varo, D. Perez-Marin, y P. Dardenne, «Evaluation of pretreatment strategies for near-infrared spectroscopy calibration development of unground and ground compound feedingstuffs», *Appl. Spectrosc.*, vol. 60, n.º 1, pp. 17-23, ene. 2006, doi: 10.1366/000370206775382839.
- [14] V. M. Fernandez-Cabanas, A. Garrido-Varo, J. Garcia Olmo, E. De Pedro, y P. Dardenne, «Optimisation of the spectral pre-treatments used for Iberian pig fat NIR calibrations», *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 87, n.º 1, pp. 104-112, may 2007, doi: 10.1016/j.chemolab.2006.10.005.
- [15] K. Phetpan, V. Udompetaikul, y P. Sirisomboon, «In-line near infrared spectroscopy for the prediction of moisture content in the tapioca starch drying process», *Powder Technol.*, vol. 345, pp. 608-615, mar. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.01.050.
- [16] M. M. Pérez Hernández, «Estimación de incertidumbres. Guía GUM», *Revista Española de Metrología*, diciembre de 2012.
- [17] K. R. Beebe, R. J. Pell, y M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical guide*. Wiley, 1998.
- [18] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18122:2016 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de ceniza.» 2016.
- [19] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications*. Jhon Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [20] Conzen J.P., «Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry», *Bruker*, 2006.
- [21] M. Blanco y I. Villarroya, «NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool», *Trac-Trends Anal. Chem.*, vol. 21, n.º 4, pp. 240-250, abr. 2002, doi: 10.1016/S0165-9936(02)00404-1.

- [22] M. Mancini, Å. Rinnan, A. Pizzi, y G. Toscano, «Prediction of gross calorific value and ash content of woodchip samples by means of FT-NIR spectroscopy», *Fuel Process. Technol.*, vol. 169, pp. 77-83, ene. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.09.021.
- [23] C.-Y. Yin, «Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses», *Fuel*, vol. 90, n.º 3, pp. 1128-1132, mar. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.11.031.
- [24] R. Garcia, C. Pizarro, A. G. Lavin, y J. L. Bueno, «Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data», *Fuel*, vol. 117, pp. 1130-1138, ene. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.048.
- [25] C. Sheng y J. L. T. Azevedo, «Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data», *Biomass Bioenergy*, vol. 28, n.º 5, pp. 499-507, 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.11.008.
- [26] B. M. Jenkins y J. M. Ebeling, «Correlations of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion», en *Proceedings of 1985 Symposium energy from biomass and waste*, 1985, vol. IX IGT, p. 371.
- [27] AENOR, «Norma española UNE-EN ISO 16948:2015 Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno.» 2015.
- [28] AENOR, «Norma Española UNE-EN ISO 18125:2018 Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.» 2018.
- [29] L. Ebersson, *Organic chemistry*. Stockholm, Sweden.: Almquist & Wiksell, 1969.

Capítulo 4

Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo, así como el conocimiento científico generado de la investigación realizada, permiten concluir que el uso de la tecnología de espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS), aplicado a un proceso de control de calidad de pelets de madera, garantiza unas predicciones **precisas y fiables** de sus propiedades, desde un punto de vista técnico, y **rápidas y económicas**, desde un punto de vista práctico. Según esto, la tecnología NIRS, pese a constituir una técnica secundaria, proporciona una herramienta analítica alternativa a los procedimientos normalizados y contribuye a la incorporación de soluciones innovadoras en el sector de los biocombustibles sólidos.

El trabajo realizado ha abordado el desarrollo de 6 nuevos métodos analíticos NIRS más un nuevo modelo matemático, orientados a predecir los parámetros más importantes en la caracterización como biocombustible sólido de los pelets de madera: **humedad total (HUM)**, **contenido en cenizas (CEN)**, **análisis elemental (CHN)** y los **poderes caloríficos (PCS/PCI)**, correspondiéndose con 4 procedimientos normativos: ISO 18134-1, ISO 18122, ISO 16948 e ISO 18125, respectivamente.

El modelo de predicción desarrollado para **HUM** proporciona predicciones fiables en un rango muy amplio de valores de 20–120 g/Kg (equivalente a 2–12 % m/m en unidades normativas), con un ajuste R^2 superior al 90 % (90,9), un error de predicción RMSECV de 4,6 g/Kg (0,46 % m/m) y una capacidad predictiva RPD superior a 3 (3,3) lo que validan con garantías su uso en rutina. El modelo da conformidad a la especificación técnica del esquema de calidad ENplus® en la única categoría que establece para este parámetro (A1), para contenidos en HUM inferiores o iguales al 10 % m/m.

La incertidumbre calculada de las predicciones que proporciona el método NIRS es de $\pm 9,0$ g/Kg. Si bien es superior a la del método acreditado, de $\pm 3,0$ g/Kg (ó $\pm 0,3$ % m/m), se interpreta como un resultado satisfactorio, puesto que el modelo es capaz de predecir con acierto y de forma casi perfecta (más del 99 % de las muestras) la calidad según la especificación ENplus® de cada una de las muestras analizadas, en un rango muy amplio, varias veces más extenso que los rangos cubiertos por el resto de modelos NIRS desarrollados.

Debido a la alta heterogeneidad de los valores de referencia de CEN, y validado por los resultados obtenidos, en el modelo de predicción **CEN** define dos escenarios diferentes en función del rango de valores (escenario 1 entre 2–12 g/Kg y escenario 2 entre 12–60 g/Kg). Ambos escenarios dan conformidad a las 3 calidades establecidas en ENplus®: A1 ($CEN \leq 7$ g/Kg), A2 ($7 \leq CEN \leq 12$ g/Kg) y B ($12 \leq CEN \leq 20$ g/Kg).

El escenario 1 modela el parámetro CEN con un ajuste de R^2 de 80,3 y una capacidad predictiva de 2,3. El error de predicción RMSECV es 0,8 g/Kg, inferior al límite de repetibilidad (diferencia entre réplicas) del método normalizado ISO 18122 (1 g/Kg hasta valores de 10 g/Kg). Esto constata la adecuación del modelo a las necesidades de precisión del método, asegurando unas predicciones muy fiables, teniendo en cuenta las concentraciones tan bajas (cerca de cero) que cubre el escenario 1 del modelo desarrollado.

Además, la incertidumbre calculada del modelo CEN en el escenario 1 es de $\pm 1,6$ g/Kg. Aplicando las reglas del redondeo de incertidumbres, se aproxima a $\pm 2,0$ g/Kg, coincidiendo con la del método acreditado en este rango. Esto constituye un gran resultado, puesto que asegura la precisión y

fiabilidad del método NIRS para predecir el contenido en cenizas en un rango de valores tan crítico como el que cubre el escenario 1 (calidades ENplus®-A1 y ENplus®-A2), donde se acumulan la mayor parte de las muestras.

El escenario 2 está modelado en un rango de valores más alto y extenso (12–60 g/Kg), lo que conduce a mejores ajustes de la recta de calibración ($R^2 = 95,3 \%$) y mejores capacidades predictivas (4,6). El error de predicción absoluto es de 2,9 g/Kg, superior al error que se comete en el escenario 1, pero expresado en unidades relativas, considerando el rango de valores que toman, mejoran incluso los resultados del primer escenario. La incertidumbre de medida del modelo CEN en el escenario 2 es de $\pm 6,0$ g/Kg, que se aproxima a la repetibilidad máxima permitida en el método normalizado en el límite superior del rango del escenario 2 (10 % del valor medido).

De forma global, y atendiendo a las calidades ENplus® para el contenido en cenizas, los modelos de ambos escenarios son capaces de clasificar con acierto la calidad de la muestra en el 92 % de ellas.

Como acción de mejora futura en el modelado de CEN, será recomendable fortalecer el modelo del escenario 2 aumentando el número de muestras, para aumentar la robustez de las predicciones.

Los modelos de predicción desarrollados para los contenidos elementales de **carbono** (expresado en % m/m en base seca), **hidrógeno** y **nitrógeno** (expresados ambos en g/Kg en base seca) proporcionan resultados igualmente satisfactorios. El modelo de C alcanza el mayor ajuste R^2 de los tres (88,7 %), por 85,1 % y 86,8 % del H y N, respectivamente. Además, el RMSECV de los modelos CHN son 0,32 %, 0,46 g/Kg (0,046 %) y 0,35 g/Kg (0,035 %), respectivamente (inferiores en los 3 casos a los límites de repetibilidad de sus respectivos métodos acreditados, 1, 2 y 5 %). Las capacidades predictivas de los 3 modelos se sitúan entre 2,5 y 3, lo que avalan la precisión de sus predicciones.

De los 3 elementos modelados, sólo el nitrógeno está regulado conforme a los requisitos de calidad de ENplus®: A1 ($N \leq 3$ g/Kg), A2 ($3 \leq N \leq 5$ g/Kg) y B ($5 \leq N \leq 10$ g/Kg). El N resultó el parámetro más complejo de modelar, debido a la muy alta heterogeneidad de sus valores de referencia. Por este motivo se redujo el rango de trabajo a 0–5 g/Kg, dando conformidad únicamente a las calidades A1 y A2. La estrategia planteada fue posteriormente validada por los resultados del modelo de calibración desarrollado, capaz de predecir con acierto la calidad de casi el 98 % de las muestras analizadas.

En lo relativo a las incertidumbres calculadas de los 3 modelos, para el C y el H se alcanzan incertidumbres significativamente más bajas que las del método acreditado ($\pm 0,6 \%$ y $\pm 0,9$ g/Kg frente a $\pm 3,5 \%$ y $\pm 9,0$ g/Kg respectivamente). Para el N, la incertidumbre calculada del modelo se acerca a la del método acreditado en los valores más altos del rango de trabajo ($\pm 0,7$ g/Kg).

Por último, los resultados obtenidos de los modelos de predicción de los **podereos caloríficos** ($PCS_{V,bs}$ y $PCI_{P,HUM}$) han permitido revalidar, de forma implícita, el resto de modelos desarrollados previamente, puesto que el modelo PCI es calculado a partir de los valores de predicción que ofrecen los modelos quimiométricos de HUM, CEN, CHN y PCS, dando conformidad a la calidad A1 ($PCI \leq 16,5$ MJ/Kg), única categoría que establece ENplus® para este parámetro.

EL modelo NIRS de PCS y modelo matemático de PCI ofrecen predicciones fiables en los rangos aproximados de 19–21 MJ/Kg (en base seca) y 16–19 MJ/Kg (en base húmeda HUM), respectivamente, con ajustes R^2 prácticamente iguales, cercanos al 88 %. Además, cabe destacar el

bajo error de predicción del modelo de PCS, de 0,12 MJ/Kg, coincidiendo con el límite de repetibilidad del método analítico que establece la Norma ISO 18125. Estos resultados se reflejan en la precisión con que el modelo PCI clasifica la calidad de la muestra, acertando en el 99 % de las predicciones.

Las incertidumbres calculadas de los modelos PCS y PCI son de $\pm 0,3$ MJ/Kg y $\pm 0,4$ MJ/Kg, respectivamente, significativamente inferiores a la dada por el método acreditado ($\pm 0,9$ MJ/Kg).

Desde una perspectiva general, y basándose en los resultados obtenidos, todos los modelos desarrollados se consideran satisfactorios y adecuados para su uso en el control de calidad de producto, cumpliendo los objetivos inicialmente previstos. Globalmente, los modelos de predicción desarrollados han sido capaces de predecir con acierto la calidad ENplus® en el 96,7 % sobre un total de 1.153 predicciones realizadas en todos ellos.

Los resultados habilitan la posibilidad de incorporar un sistema de control de calidad de producto en un proceso de fabricación industrial de pelets de madera basado en la tecnología NIRS, aunque en algunos casos es recomendable reforzar los modelos con un mayor número de muestras, para conferirle la robustez necesaria que exige el uso en rutina de esta tecnología en un proceso industrial real de control de calidad.

Los resultados obtenidos auguran un escenario favorable de aplicación de la tecnología NIRS sobre otros recursos biomásicos, posibilitando un incremento en el uso energético de biomasas residuales de menor calidad. El uso de métodos espectroscópicos NIR promueven la creación de nuevos modelos de gestión de la logística y de la trazabilidad de la biomasa más económicos, tanto en planta, con el uso de equipos NIRS instalados en la línea de producción, como en el origen del recurso biomásico, mediante el uso de equipos NIRS portátiles.

Además, la tecnología NIRS habilita el desarrollo de nuevas estrategias futuras en el aprovechamiento de los recursos biomásicos basadas en el concepto de “*pelets inteligentes*”, por el cual es posible elaborar productos biomásicos peletizados con unas características determinadas y previamente establecidas, a partir de mezclas de biomasas de diferentes orígenes, optimizando la productividad de la instalación y mejorando la calidad de sus productos.

ANEXO
Artículos publicados

| | | |
|---|--|--|
|  | PREDICTION OF TOTAL MOISTURE CONTENT IN WOOD PELLETS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY(NIRS) | UNESCO Discipline:3322 Sub-discipline:332299 |
| | Miguel Ángel Sánchez-Gatón, M ^a Isabel Campos, José Juan Segovia | |

PREDICCIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD TOTAL EN PELETS DE MADERA MEDIANTE NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS)
PREDICTION OF TOTAL MOISTURE CONTENT IN WOOD PELLETS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS)

Miguel Ángel Sánchez-Gatón *, M^a Isabel Campos *, José Juan Segovia *

• FUNDACIÓN CARTIF. Parque Tecnológico de Boecillo, 205 – 47151 Boecillo (Valladolid). Tfno: +34 983 546 504. migsan@cartif.es

• UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, Eil. Grupo de Investigación TERMOCAL. Paseo del Cauce, 59 – 47011 Valladolid.

Received: 06/oct/2020 • Reviewing: 16/oct/2020 • Accepted: 22/dic/2020 - DOI: <https://doi.org/10.6036/9935>

| | |
|--|--|
| <p>ABSTRACT:</p> <p>Mankind consumes as many fossil fuels per year as nature produced during a million years. Furthermore, energy consumption has tripled in the last 60 years, and is expected to be doubled in 2050, due to the technological and economic takeoff of large emerging powers. In light of this scenario, a change in energy policies should be aimed to promote energy efficiency and the use of sustainable energy resources, such as bioenergy, safely and environmental friendly.</p> <p>Biomass fuels take a main role in the EU's energy and climate policies, aimed at reducing CO₂ emissions and combating Climate Change. Quality control of biofuels and knowledge of their characteristics reach a large relevance in any industrial application based on the energy use of biofuels.</p> <p>NIRS technology (near infrared spectroscopy, Near Infrared Reflectance Spectroscopy) is based on the interaction between electromagnetic radiation and material, and now is presented as an encouraging technological tool for quality testing of solid biofuels, since it is a non-destructive and much faster and cheaper analytical technique than traditional ones, which are based on current ISO standards. That interaction appears as spectral vibrations (energy absorption or absorbance) that are properly processed, allowing to measure the most important physical-chemical properties of solid biofuels in a fast, simple and non-destructive way.</p> <p>Wood pellet is the highest quality solid biofuel in the current biomass market, which is regulated by ENplus® certification scheme in the European-wide, ensuring the quality of product to consumers. Low heating value is the most important parameter of solid biofuel, and is strongly linked to total moisture content, so the control of moisture is key factor during pelletizing process.</p> <p>The original research carried out in this work allows to present the development of a NIRS prediction model for total moisture in wood pellets, in the range of values of 5 – 10 %, providing a much faster and more automated methodology for product quality control, both in production plants of wood pellets and in power plants with wood pellets as fuel.</p> <p>Keywords: near infrared spectroscopy, wood pellets, quality control, moisture, prediction model</p> | <p>RESUMEN:</p> <p>La humanidad consume en un año la misma cantidad de combustibles fósiles que la Naturaleza ha tardado un millón de años en producir. Además, el consumo energético mundial se ha triplicado en los últimos 60 años, y se prevé que se duplique en el 2050, principalmente por el despegue tecnológico y económico de grandes potencias emergentes. Ante este escenario, se hace necesario un cambio en las políticas que promueva la eficiencia energética y el uso de recursos sostenibles, como es la bioenergía, segura y respetuosa con el Medio Ambiente.</p> <p>La biomasa juega un papel fundamental en las políticas energéticas y climáticas de la UE, orientadas a la reducción de emisiones de CO₂ y a la lucha contra el Cambio Climático. En este sentido, el control de la calidad y el conocimiento de las características físico-químicas de un recurso constituyen aspectos fundamentales en cualquier aplicación industrial basada en el uso energético de la biomasa.</p> <p>La espectroscopía de infrarrojo cercano (Near Infrared Spectroscopy, NIRS) se presenta hoy como una herramienta tecnológica de gran proyección en el análisis de la calidad de biocombustibles sólidos, por ser una técnica analítica no destructiva y mucho más rápida y económica que las tradicionales, basadas en las normativas ISO actuales. Esta técnica está basada en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, en forma de vibraciones espectrales (absorción de energía o absorbancia) que, tratados adecuadamente, permiten conocer las propiedades físico-químicas más importantes de la biomasa de una forma rápida, sencilla y no destructiva.</p> <p>El pélet de madera constituye el biocombustible sólido de mayor calidad en el mercado biomásico actual, y está regulado por el esquema de certificación ENplus®, de alcance europeo, que asegura la calidad del producto y da confianza a sus consumidores. Su principal característica (poder calorífico inferior) está fuertemente ligada a su contenido en humedad total, por lo que el control de este parámetro es clave en el proceso de producción.</p> <p>La investigación original realizada en este trabajo permite presentar el desarrollo de un modelo de predicción de la humedad total en pelets de madera basado en la tecnología NIRS, en el rango de valores de 5 – 10 %, proporcionando una metodología mucho más rápida y automatizada para el control de calidad, tanto en plantas industriales de producción de pelets de madera como en plantas de producción de energía con pelets. Palabras Clave: Espectroscopía de Infrarrojo Cercano, pelets de madera, control de calidad, humedad, modelo de predicción</p> |
|--|--|

To cite this article: SANCHEZ-GATON, Miguel-Angel; CAMPOS, Maria-Isabel; SEGOVIA, José-Juan. PREDICTION OF TOTAL MOISTURE CONTENT IN WOOD PELLETS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS). DYNA. Mayo 2021, vol. 96, no. 3, p. 296-301. DOI: <https://doi.org/10.6036/9935>

The 33rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, celebrado en Osaka, Japón (29 junio–3 julio de 2020) <https://ecos2020.org>

1911

PROCEEDINGS OF ECOS 2020 - THE 33RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFICIENCY, COST, OPTIMIZATION, SIMULATION AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF ENERGY SYSTEMS
JUNE 29–JULY 3, 2020, OSAKA, JAPAN

Prediction model for ash content in wood pellets using NIRS technology

Miguel Ángel Sánchez-Gatón^a, M. Isabel Campos^a, M. Carmen Martín^b, José Juan Segovia^b

^a CARTIF Centro Tecnológico, Valladolid, Spain, migsan@cartif.es, CA

^b TERMOCAL Research Group, University of Valladolid, Valladolid, Spain, jose.segovia@ei.uva.es CA

Abstract:

Mankind consumes in one year the same amount of fossil fuels that Nature produces in a million years. Furthermore, world energy consumption has increased three times in last 60 years, and will be double in 2050, due, among others, to the technological and economic growth of strong emerging countries, such as Brazil, Russia, India or China.

In this scenario, an imperative change of national energy policies has been needed, promoting the energy diversification, increasing energy efficiency and boosting the consumption of sustainable, safe and environmentally friendly energy resources, such as solid biofuels for thermal use. Therefore, solid biofuels should lead the energy and climate policies for achieving of global energy objectives aimed at reducing CO₂ emissions. In this sense, the control of the quality of the solid biofuels and the knowledge of its physical-chemical properties establish the guidelines that promote its energy use.

Near infrared spectroscopy (NIRS) is an adequate and effective technological tool to characterize the quality of solid biomass and to evaluate its energy use quickly and easily, determining the most important properties, such as the calorific value, moisture and ash contents.

The wood pellet is the highest quality solid biofuel in the current biomass market, which is regulated by ENplus® certification scheme in the European-wide, ensuring the quality of product to consumers. Ash content is one of the most important parameter of solid biofuel, according to quality scheme of biofuels. This paper presents the development of a NIR prediction model for ash content in wood pellets, in the range of values of 0.3 – 1.2%, providing a methodology for product quality control in industrial plants of wood pellets.

Keywords:

Ash content, Near infrared spectroscopy, Prediction model, Quality control, Wood pellets.

1. Introduction

In the current energy scenario, more intense efforts are necessary to limit the effects of climate change by reducing CO₂ emissions to the environment and placing energy efficiency as a priority in the use of renewable energy sources [1].

Future government roadmaps must be focused on more direct, ambitious and more impactful actions on current energy models, addressing the climate emergency situation, fighting global warming and promoting a sustainable and environmentally friendly society. In this scenario, biomass fuels are the renewable resources with the greatest growth potential to face the next energy challenges of our society.

From a general point of view, biomass fuels from wood have a higher quality than other solid biofuels of lignocellulosic origin, presenting higher heat values, lower ash content and very low levels of polluting elements, such as nitrogen, sulphur and chlorine. These biomass fuels are usually used in energy applications when higher quality fuel is demanded, such as the production of wood pellets.

The quality of solid biofuels is regulated by ISO standards [2], which provide the criteria for classification and define the most appropriate analytical procedures to determine the properties as a biofuel, promoting the growth of biomass market.