

Aportaciones a la clasificación de curvas con
datos funcionales
y a la modelización del crecimiento de grietas
por fatiga. Aplicaciones
a la ciencia de los materiales

Javier Tarrío Saavedra

Julio 2010

Índice general

Agradecimientos	VII
1. ANOVA funcional y estabilidad térmica	1
1.1. Introducción	1
1.2. Construcción del ANOVA funcional: Monte Carlo y bootstrap . .	3
1.3. Otras aplicaciones del método bootstrap	5
1.4. Estabilidad térmica de nanocompuestos	6
1.4.1. Nano compuestos epoxi-sílice. Estado del arte	6
1.4.2. Materiales y métodos	7
1.4.3. Resultados y discusión	9
1.4.4. Conclusiones	25
1.4.5. Referencias	26
2. Clasificación de especies de madera	29
2.1. Motivación	29
2.2. Clasificación funcional no paramétrica.TGA / DSC	31
2.2.1. Introducción	31
2.2.2. Experimental	34
2.2.3. Técnicas de clasificación	35
2.2.4. Resultados y discusión	39
2.2.5. Conclusiones	49
2.3. Clasificación mediante curvas TG y LDA	50
2.3.1. Motivación	50
2.3.2. Ajuste paramétrico no lineal de las curvas TG	51
2.3.3. Clasificación mediante análisis discriminante lineal	56
2.4. Referencias	60
3. Simulación del crecimiento de grietas	65
3.1. Notas sobre el crecimiento de de grietas	66
3.2. Modelos de degradación	68
3.3. Suposiciones de partida	70
3.4. Simulación de grietas	70
3.5. Resultados y discusión	73
3.6. Conclusiones	77

3.7. Referencias	77
4. Conclusiones generales y líneas futuras	79
4.1. Conclusiones generales	79
4.2. Estudios derivados	83
4.3. Líneas futuras de investigación	83
A. Análisis térmico	85
A.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	85
A.1.1. Aparatos	85
A.1.2. Procesos asociados a la pérdida de masa	86
A.1.3. Modos de análisis	87
A.1.4. Parámetros de influencia	87
A.1.5. Aplicaciones	88
A.1.6. Estudios de degradación térmica mediante TGA	89
A.1.7. Análisis térmico simultáneo	89
B. Simulación de grietas: código	91

Prefacio

Pese a la aparente heterogeneidad de sus elementos constituyentes, una misma idea une cada uno de los tres capítulos principales de este texto: la aplicación de diversas técnicas estadísticas al estudio de materiales. Más concretamente, al estudio de la degradación de materiales. Dada la naturaleza de los datos a tratar, gran parte de las técnicas utilizadas en este trabajo tienen relación con el análisis de datos funcionales (fda), como son el ANOVA funcional o los diferentes métodos de clasificación supervisada no paramétricos utilizados. Pero, ya sea para construir las anteriores o de forma independiente, en las siguientes páginas se utilizan herramientas como el bootstrap paramétrico, simple y suavizado, la simulación de Monte Carlo, la regresión no lineal en suma de logísticas, los modelos de efectos mixtos lineales y no lineales, la regresión spline, clasificación mediante análisis discriminante lineal (LDA), bayes naïve y SVM, componentes principales, etc. El principal objeto de aplicación de estas técnicas han sido las curvas resultantes de los experimentos de análisis térmico (datos funcionales). Por un lado las curvas termogravimétricas (TG), que describen la masa que posee un espécimen en relación a la temperatura que soporta y, por otro, las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), que expresan el intercambio de energía de una muestra con respecto a su temperatura. Aparte de estos datos reales, se ha diseñado un programa de simulación que describe el crecimiento de grietas a fatiga en el seno de un material, cumpliendo ciertas condiciones. Existen por tanto dos temas principales en este trabajo: estudio de las diferencias existentes en los procesos de degradación entre materiales, ya sean provocadas (ANOVA funcional) o preexistentes, y simulación de procesos de degradación. La estructura del texto es la siguiente:

En el primer capítulo se estudia la influencia de la adición de nano partículas de sílice en la estabilidad térmica de una resina epoxi mediante el llamado ANOVA funcional.

En el segundo capítulo se evalúa el poder discriminante de las curvas termogravimétricas y DSC por varios métodos de clasificación, funcionales y no funcionales, paramétricos y no paramétricos. Para ello se elige uno de los materiales más difíciles de clasificar debido a su heterogeneidad, la madera. Esta es la primera vez que se intentan clasificar especies de madera a partir de las curvas de análisis térmico; únicamente se había hecho a partir de tratamiento de imágenes o espectros. Además, se ajusta un nuevo modelo cinético según una regresión en suma de logísticas con el fin de tener una nueva fuente de datos para

clasificar. Una idea de la bondad de ajuste la dará la bondad de la clasificación.

En el tercer capítulo se aborda el problema del crecimiento de grietas a fatiga. Se enfoca el problema desde la perspectiva de los modelos de efectos mixtos, lineales y no lineales. Se propone un nuevo método de estimación de la distribución de tiempos de fallo (lineal) y se compara con uno ampliamente utilizado (no lineal). Para ello se efectúa la simulación de los datos de partida según un ensayo típico de fatiga. Es esta la parte menos desarrollada del trabajo, debido a la falta de datos reales.

Por último se establecen unas conclusiones generales y se describen las posibles líneas futuras de investigación.

Agradecimientos

El autor de este trabajo agradece encarecidamente toda la ayuda prestada para la elaboración de este proyecto. Particularmente, este no sería posible sin la colaboración, guía y apoyo de Salvador Naya, Mario Francisco, Ramón Artiaga o Jorge López. También quisiera expresar mi agradecimiento a Manuel Febrero Bande, coautor de la librería `fda.usc` en R, por sus orientaciones y comentarios acerca del ANOVA funcional y la clasificación funcional no paramétrica. Igualmente a José María Matías, por su atención en lo tocante a clasificación con SVM y a Ricardo Cao, por sus elegantes ideas. Hago extensivo este agradecimiento a Abhirup Mallik, Aldana Montoro y a toda la gente con la que trabajo, tanto en el laboratorio de análisis térmico en la EPS de Ferrol como en el laboratorio 2.1 del departamento de matemáticas, en A Coruña.

Capítulo 1

ANOVA funcional y estabilidad térmica

APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE NANO COMPUESTOS SÍLICE-EPOXI

El principal objeto de este trabajo ha sido el empleo de una nueva técnica que aúna el análisis funcional, el remuestreo y el diseño de experimentos, ANOVA funcional con un factor tratamiento, para medir la influencia que tiene la adición de nano partículas de humo de sílice, subproducto de la industria del silicio, en la degradación térmica de una resina epoxi. Para tal fin se ha realizado un diseño de experimentos con un factor tratamiento (cantidad de humo de sílice a tres niveles diferentes). Los datos se han obtenido mediante el empleo del Análisis Termogravimétrico (TGA), dando como resultado cinco curvas o trayectorias de degradación por nivel. El ANOVA funcional aprovecha toda la información de cada curva.

El empleo del ANOVA funcional a partir de los datos TG reescalados y de sus derivadas (DTG), ha dado como resultado que la cantidad de humo de sílice influye significativamente en la estabilidad térmica del compuesto y de la resina epoxi involucrada en cada muestra. Estos hechos pueden ser un indicio de la interacción entre la fase orgánica e inorgánica del material.

1.1. Introducción

Una variable aleatoria X se dice una variable funcional si toma valores en un espacio funcional F (normado o semi-normado completo).

Los datos funcionales, llamados igualmente datos longitudinales, aparecen asociados a procesos monitorizados continuamente en el tiempo. Es decir, cuando se mide una variable en un conjunto discreto y finito de puntos ordenados; considerando que esa variable sigue una relación funcional continua.

Un caso particular se produce cuando la variable funcional X pertenece a un espacio de Hilbert, como es el caso de las funciones continuas en un intervalo (Ramsay, 1997). Este es el caso de las curvas termogravimétricas (TG) utilizadas en este trabajo, $X \in L^2([0, T])$ (Naya, 2003). En ellas se representa la masa de la muestra con respecto a la temperatura, sirviendo como un indicador del proceso de degradación térmica de un material determinado. Se puede encontrar más información acerca del análisis térmico y las curvas TG en el Apéndice A.

Como la variable de interés, masa de la muestra, se ha evaluado originariamente en cada segundo, los datos pueden ser considerados funcionales. Dada la naturaleza funcional de los datos, Cuevas et al. proponen la construcción de un ANOVA funcional (Cuevas et al., 2004). Una de las ventajas que presenta frente a un ANOVA clásico consiste en el aprovechamiento de toda la información de la curva en lugar de recurrir a indicadores puntuales sobre la misma.

Siguiendo la nomenclatura de (Cuevas et al., 2004), cada dato funcional se puede representar como $X_{ij}(t)$ con $t \in [a, b]$, siendo i el subíndice que indica el nivel del factor y j el número de réplica ($j = 1, 2, \dots, n_i$ e $i = 1, 2, \dots, k$). Como, en este caso, la temperatura es directamente proporcional al tiempo ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ para el estudio de los nano compuestos), puede considerarse a “ t_j ” como los valores de la propia temperatura.

La media correspondiente a cada nivel o muestra independiente tiene la forma $E(X_i(t)) = m_i(t)$, mientras la covarianza entre dos instantes determinados dentro de una curva, en el caso más restrictivo de existencia de heterocedasticidad, se identifica como $K_i(s, t)$:

$$\hat{K}_i(s, t) = \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{(X_{ij}(s) - \bar{X}_{i\cdot}(s))(X_{ij}(t) - \bar{X}_{i\cdot}(t))}{n_i - 1} \right) \quad (1.1)$$

Por tanto, el objetivo del test es probar que:

$$H_0 : m_1 = m_2 = \dots = m_k$$

El estadístico implementado por Cuevas et al [3] para testear esta hipótesis es el siguiente:

$$V_n = \sum_{i < j} n_i \cdot \|\bar{X}_{i\cdot} - \bar{X}_{j\cdot}\|^2 \quad (1.2)$$

La utilización de este estadístico evita el requerimiento de la hipótesis de homocedasticidad en un ANOVA usual. Asumiendo que

1. $n_i, n \rightarrow \infty$ tal que $p_i > 0$ para $i = 1, \dots, k$,

1.2. CONSTRUCCIÓN DEL ANOVA FUNCIONAL: MONTE CARLO Y BOOTSTRAP3

2. las observaciones $X_{ij}(t)$ con $j = 1, \dots, n_i$, se corresponden con k muestras independientes de tamaño n_i de k procesos L_2 con media cero y covarianza $K_i(s, t)$,

se puede afirmar que la distribución de V_n bajo la H_0 coincide con la del estadístico

$V := \sum_{(i < j)} \| Z_i(t) - C_{ij} \cdot Z_j(t) \|^2$. Donde $C_{ij} = (p_i/p_j)^{1/2}$ y $Z_1(t), \dots, Z_j(t)$ son procesos gaussianos independientes de media cero y covarianza $K_i(s, t)$.

El cálculo de la distribución de este estadístico dentro de la hipótesis nula mediante la aplicación de un bootstrap paramétrico y del método de Monte Carlo, permiten el cálculo del cuantil V_α . Si $V_n > V_\alpha$ se rechaza la H_0 siendo el test significativo, es decir, las medias de los distintos niveles del factor son diferentes.

En el caso particular del bootstrap paramétrico, se sabe o se supone el modelo a partir del cual se generaron los datos de la muestra original, es decir, se conoce el tipo de distribución. Por consiguiente, los sucesivos remuestreos se obtienen sustituyendo los parámetros de la distribución por los estimadores de máxima verosimilitud calculados a partir de la muestra original.

En resumen, $F = F_\theta$ (modelo paramétrico) se puede estimar mediante $F_{\hat{\theta}_{m.v.}}$, siendo $\hat{\theta}_{m.v.}$ el estimador de máxima verosimilitud construido a partir de los datos observados. En lugar de remuestrear a partir de la distribución empírica, \hat{F} , como sucede en el bootstrap Naive, se efectúa ese mismo remuestreo a partir de $F_{\hat{\theta}_{m.v.}}$, pues se tiene más información acerca de los datos.

El bootstrap utilizado en este estudio es un bootstrap paramétrico gaussiano, es decir, F_θ es una función de distribución normal, donde $\theta = \mu = 0$ y $\hat{\Sigma}_{m.v.} = \hat{K}_i(s, t)$, matriz de varianzas covarianzas de las curvas de cada clase i y estimador de máxima verosimilitud. Estos dos parámetros especifican completamente la distribución de la variable.

1.2. Construcción del ANOVA funcional: Monte Carlo y bootstrap

Para construir el contraste, se han seguido los pasos marcados por Cuevas, et al (2004).

La hipótesis nula a contrastar el $H_0 : m_1 = m_2 = m_3$, donde m_i es la media de los datos funcionales dentro de cada uno de los tres niveles estudiados (3) del factor “cantidad de humo de sílice”.

En primer lugar se construye el estadístico V_n , que tiene la forma de la expresión 1.1. Donde n_i es el número de réplicas por cada nivel e i y j coeficientes que representan dos niveles distintos del factor humo de sílice. Por tanto $n_i = 5$ para los tres niveles estudiados (diseño balanceado). Los tres niveles se corresponden con la adición del 0, del 10 y del 20wt% en peso de humo de sílice

mientras que X_i y X_j representan la media de los datos funcionales para cada nivel.

Con el fin de aproximar por Monte Carlo la distribución del estadístico V_n dentro de la H_0 , se opera del modo siguiente:

1. Se calcula la matriz de varianzas covarianzas de los datos muestrales. Si se supone que la estructura de covarianzas es diferente según el nivel del factor, nos encontramos en el caso heterocedástico; más restrictivo que el homocedástico. Suponiendo heterocedasticidad, se calcula una matriz de covarianzas diferente por nivel, siendo su estimador el correspondiente a la expresión 1.2. Donde s y t dos instantes dados dentro de cada dato funcional.
2. Dentro de la H_0 , el estadístico V sigue una distribución dependiente de k procesos gaussianos (Cuevas et al., 2004) difícil de conseguir. Pero dicha distribución se puede aproximar por Monte Carlo.
3. Para ello se lleva a cabo un procedimiento bootstrap paramétrico: partiendo de la muestra original, se calculan las matrices
 - a) $\hat{K}_i(t_p, t_q)_{1 \leq p, q \leq m}$, estimador de máxima verosimilitud de la matriz de covarianzas, y se generan $B = 2000$ remuestras bootstrap por nivel, generadas según una distribución normal de media cero y matriz de covarianzas $\hat{K}_i(t_p, t_q)_{1 \leq p, q \leq m}$.
4. De este modo se consiguen 2000 valores $Z_{il}^* = (Z_{il}^*(t_1), \dots, Z_{il}^*(t_m))$ por nivel, con $l = 1, \dots, 2000$ e $i = 1, 2, 3$. Estos valores aproximan las trayectorias continuas de $Z_i(t)$ por versiones escalonadas evaluadas en una rejilla $a \leq t_1, \dots, t_m \leq b$.
5. Finalmente se construyen 2000 réplicas de la forma $V_l^* = \sum_{(i < j)} \| Z_{il}^*(t) - C_{ij} \cdot Z_{jl}^*(t) \|^2$, que aproximan la distribución de V bajo H_0 .
6. Entonces se puede calcular el cuantil de la distribución de V^* , correspondiente a un nivel de significación marcado V_α^* tal que $P(V > V_\alpha) = \alpha$ bajo la H_0 .
7. Si $V_n > V_\alpha^*$, el test resulta significativo, V_n no se distribuye como V bajo la H_0 . Al menos una de las medias funcionales por factor es diferente a las demás.

1.3. Otras aplicaciones del método bootstrap

Para realizar este trabajo, aparte de en el desarrollo del test, se ha aplicado la técnica bootstrap para construir bandas de confianza para la media y mediana funcionales en cada nivel o grupo, dentro del análisis descriptivo de los datos. Además, se ha utilizado también para calcular datos atípicos.

Así, mediante bootstrap simple (en el caso de la media funcional de cada grupo) y un bootstrap “suavizado” de parámetro $h = 0,07$ (en los demás casos), se construyen bandas de confianza para cada uno de los estadísticos. Se ha empleado bootstrap suavizado en aquellos casos donde el bootstrap simple no ofrece una idea clara de cómo puede ser el intervalo de confianza, siendo necesaria la adición de una componente aleatoria adicional (para “rellenar” huecos, obteniendo las bandas de confianza).

Cuando en este trabajo se habla de bootstrap “suavizado”, realmente se refiere que se está perturbando la muestra original sumándole un proceso gaussiano multiplicado por un factor de suavizado h (Cuevas et al., 2006):

$$x_i^* = x_j(t) + h \cdot z(t) \text{ donde } z(t) \text{ es un proceso gaussiano de media cero y } \Sigma = cov(x_i).$$

Así se combate en cierta forma la existencia de tan pocos datos para elaborar las bandas.

A partir de la base de datos utilizada, se ha pretendido identificar los posibles datos atípicos a partir del concepto de profundidad de datos. De esta forma, una vez estudiada la profundidad de cada curva, cabría la posibilidad que aquellos menos profundos pudieran clasificarse como atípicos. Para localizarlos se utiliza el siguiente procedimiento (Cuevas et al., 2008):

1. Se obtienen las medidas de profundidad por uno de los tres métodos utilizados (Fraiman y Muniz (2001), Moda, Proyecciones Aleatorias (2007)).
2. Si $D(x_{ik}) \leq C$ con $k = 1, \dots, K$, el dato funcional x_{ik} se señala como atípico, siendo C una profundidad prefijada y $D(x_{ij})$ la profundidad de la curva estudiada.
3. Se ha de elegir C tal que el número de observaciones no atípicas clasificadas como atípicas sea aproximadamente igual al 1 %.

Para calcular C se realizan B remuestras bootstrap (“suavizado”, en los términos explicados anteriormente) a partir de la muestra inicial (una vez descartadas las α menos profundas): y_{ib} , donde $i = 1, \dots, n$ y $b = 1, \dots, B$. Acto seguido se obtiene el cuantil C_b correspondiente al 1 % de la distribución de las profundidades $D(y_{ib})$. El C es la mediana de los valores de C_b .

1.4. Estabilidad térmica de nanocompuestos

1.4.1. Nano compuestos epoxi-sílice. Estado del arte

La forma, volumen, tamaño, características superficiales y dispersión de las partículas dentro de la matriz condicionan altamente las propiedades mecánicas del material compuesto resultante (Harsh, et al., 2007; Lee & Lichtenhan, 1999; Metha, et al., 2004; Hsiue, et al., 2000; Shao-Yun, et al., 2008). Particularmente el uso de nano-partículas provoca un mayor aumento del módulo de Young que el uso de micro-partículas, incluso con una menor cantidad de las mismas (Zhang, et al., 2006). Los nano-compuestos de matriz orgánica y carga inorgánica han mostrado ser capaces de proporcionar aumentos simultáneos en propiedades tales como la estabilidad térmica, el retardo a la llama, la temperatura de transición vítrea y la estabilidad dimensional, además de la disminución de la constante dieléctrica (Zhang, et al., 2006; Liu, et al., 2004; Preghenella, et al., 2005; Yousefi, et al., 1997).

En este trabajo, los compuestos humo de sílice-resina epoxi fueron preparados y caracterizados mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial termogravimétrico (DTG), técnicas usuales en la evaluación de la estabilidad térmica de un material (Tarrío, et al., 2008) (para más información consultar Apéndice A). Para ello se ha escogido una resina epoxi no convencional, basada en el trimetilolpropano, especialmente indicada para la manufactura de materiales compuestos. Por otro lado, el humo de sílice empleado es un subproducto de la industria del silicio y ferrosilicio. Se forma en lo alto de los hornos de inducción de arco sumergido, siendo su forma de obtención diferente a los procesos convencionales para SiO_2 sintético (Mohammadand, et al., 2006). Por las características especiales del método de producción, el humo de sílice empleado tiene una pureza variable, dependientes de las condiciones de operación en los hornos. En todo caso, la proporción en peso de sílice nunca resulta menor del 95%. También es variable el tamaño de partícula, de hecho el humo de sílice consta de nano y micro-partículas, teniendo en cuenta el criterio de Schadler (2003) (diámetro < 100nm implica que es una nano-partícula). Esta especial distribución de tamaños hace esperar una posible combinación de efectos micro y nano.

Parte importante de este estudio es la determinación del grado de interacción del humo de sílice con la resina epoxi, relacionado con la interfase orgánica-inorgánica. Esta se define como aquella región que comienza en el punto de la carga que difiere del resto de la carga y termina en el punto de la matriz en el que sus propiedades son las mismas que en el resto de la matriz (Schadler, 2003). La existencia de esta interfase influye en propiedades tales como la estabilidad térmica o la temperatura de transición vítrea. De hecho, la variación de dichas propiedades puede tomarse como un índice de su existencia (Tarrío, et al., 2008).

1.4.2. Materiales y métodos

Materiales

Se ha empleado como matriz una resina epoxi de dos componentes. Está basada en el diglicidil eter de trimetilolpropano, Triepox GA, manufacturado por GAIRESA, SA. El agente de curado utilizado es una amina aromática, 1,3-bencenodimetanamina, suministrada por Aldrich. Triepox GA es una resina altamente tixotrópica que posee, además de una baja densidad, la capacidad de curar a temperatura ambiente en ausencia de plastificantes o aditivos.

Tabla 1.1. Distribución del tamaño de partícula en el humo de sílice.

Diámetro (μm)	Masa (%)
100-50	1.2
50-20	2.0
20-10	0.2
10-5	0.5
5-2	1.4
2-1	1.5
1-0.5	8.3
0.5-0.2	43.0
<0.2	41.9

El humo de sílice ha sido proporcionado por Ferroatlántica I + D, España. Se obtiene como un subproducto en la producción del silicio en hornos de arco eléctrico sumergido. Este proceso implica la reducción de cuarzo de alta pureza, a temperaturas superiores a 1800°C . El humo de sílice se forma cuando el gas SiO, resultante de la reducción de cuarzo, se mezcla con el oxígeno en la parte superior del horno, dando lugar a la producción de partículas esféricas de sílice. Es un polvo fino de color variable, desde casi negro a ligeramente blanquecino, en función de su contenido en carbono. Su tamaño medio de partícula es de 0.15 micras y el 41.9% de las partículas tienen un diámetro inferior a 0.2 micras, como se muestra en la Tabla 1.2. El área superficial se sitúa en torno a $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. En cuanto a composición química, el humo de sílice consta de SiO_2 amorfo de pureza variable. En la Tabla 2 se muestran sus principales propiedades físicas así como su composición.

Tabla 1.2. Propiedades físicas y composición química del humo de sílice.

Humedad 110°C	0.50 %
Pérdida en Calcinación a 1000°C	2.78 %
Densidad Real	2.26 g cm ⁻³
Densidad Aparente	0.66 g cm ⁻³
SiO ₂	+95 %
CaO	0.68 %
MgO	0.22 %
Na ₂ O	0.10 %
K ₂ O	0.22 %
Cl	0.006 %
SO ₄	0.076 %

Métodos de caracterización

Los experimentos TGA han sido llevados a cabo por medio de una termobalanza STA 1500, de Rheometric Scientific. Todas las muestras se han sometido a una rampa de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperaturas comprendido entre 20 y 600°C. Todos los experimentos se han realizado bajo atmósfera oxidante, manteniendo un flujo de aire de 50 mL min⁻¹.

Diseño de experimentos y descripción de los datos

Se ha juzgado necesario realizar un diseño de experimentos con el objeto de evaluar el efecto de la adición de humo de sílice en la degradación térmica del material resultante. Por tanto, se ha elegido un diseño ANOVA de una vía para testear las posibles diferencias en la respuesta según el tratamiento efectuado. Se ha tomado como factor de estudio o variable explicativa el contenido en sílice de cada muestra, con tres niveles (0, 10 y 20 % en peso de humo de sílice). Se han efectuado a su vez 5 experimentos o réplicas por cada nivel, con lo cual se obtiene un diseño balanceado. El número de réplicas elegidas se ha marcado con el fin de llegar a un compromiso aceptable entre la representación adecuada de la variabilidad dentro de cada nivel y el tiempo de experimentación total requerido.

La variable respuesta o dependiente es una variable funcional donde cada dato es una curva que representa la masa del material en función de la temperatura a la que está sometido. Para su obtención se ha programado un aumento constante en la temperatura de 10°C/min. Todas las curvas son decrecientes pues el material se degrada, es decir, pierde masa, según aumenta la temperatura a la que está sometido. En sí, cada curva representa el camino particular de degradación de cada muestra ensayada. ¿Serán esos caminos diferentes para distintos niveles del factor cantidad de sílice?, ¿puede decirse que la estabilidad térmica del material aumenta o disminuye, con evidencias estadísticas?

Para poder comparar convenientemente todos los datos, se ha expresado la masa de cada muestra en tanto por ciento de la cantidad inicial (Prime, 1997). Así, todas las curvas comienzan con un valor del 100 % en el eje de ordenadas.

1.4.3. Resultados y discusión

Con el fin de poder recabar una mayor información de los experimentos realizados, se han estudiado tres bloques de datos diferentes. Así, en el apartado 3.1 se han analizado las curvas TG obtenidas directamente en la experimentación. Mientras, en el apartado 3.2, los datos estudiados son aquellos resultantes del reescalado de las curvas TG. Con esto se ha pretendido descubrir la verdadera trayectoria de degradación de la matriz epoxi dentro del material compuesto (Tarrío, et al., 2008), una vez habiéndole sustraído la masa final en cada experimento (correspondiente al humo de sílice que no se degrada).

Datos originales (TG)

Con el fin de caracterizar la influencia de la cantidad de humo de sílice en la estabilidad térmica de los materiales compuestos resultantes, se han llevado a cabo 19 experimentos: 7 correspondientes a la resina epoxi sin carga, otros 7 para un 10% en peso de humo de sílice y 5 para un 20% (ver Figura 1.1).

Cada uno de los experimentos se corresponde con un dato funcional donde se representa la masa de la muestra en función de la temperatura a la que está sometida. Como ya se ha indicado, cada muestra se calentado a 10°C/min en un rango de temperaturas que va de 20 a 600°C. Se observa que al final de cada ensayo, a 600°C, se degrada por completo la fase orgánica (resina epoxi), quedando únicamente la masa añadida de humo de sílice, mucho más resistente térmicamente. Es importante señalar que la masa de la muestra se representa en %, es decir, se asigna a la masa inicial el 100% representándose todos los valores siguientes con respecto a esta.

Representación de los datos

Antes de nada, cada una de ellas se ha de poner en función de los elementos de una base con el objeto de conseguir una relación funcional suave. Se representa cada dato funcional discretizado según una base finita, de modo que se obtiene una forma explícita más suave para la función (Ramsey & Silverman, 1997; Ferraty & Vieu, 2006; Cuevas, et al., 2006),

$$y(t) = X(t) + \varepsilon(t) = \sum_{k=1}^n C_k \cdot \phi_k(t) + \varepsilon(t) \quad (1.3)$$

donde $\{\phi_k\}$, con $k \in \mathbb{N}$, es un conjunto de funciones conocidas e independientes tales que cualquier función puede ser aproximada, mediante la combinación lineal de K de ellas (elementos de la base). Con el fin facilitar los cálculos posteriores, y sin que por ello se pierda información, se han elegido 581 puntos dentro de cada curva experimental, uno por cada grado centígrado, en un rango de temperaturas que va de 20°C a 600°C.

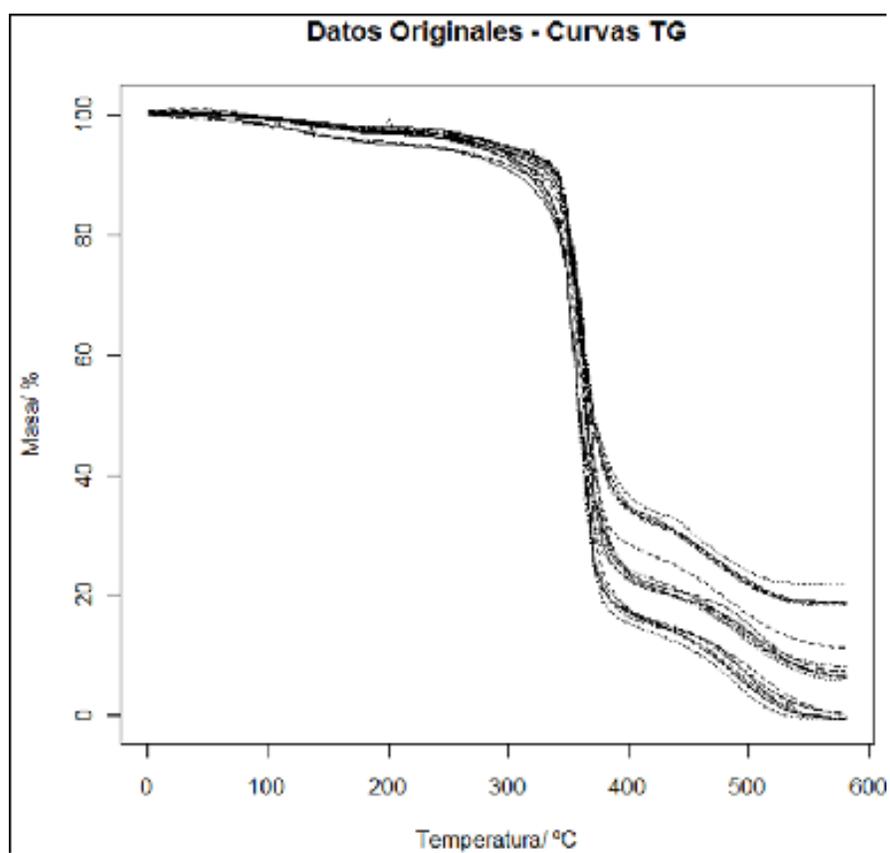


Figura 1.1: Datos experimentales: curvas TG de partida

Eligiendo una base apropiada se obtiene una forma más suave del dato funcional. Además presenta la ventaja de poder ser derivable. Se ha de admitir un error experimental.

De entre todos los tipos de base disponibles, se ha elegido ensayar dos preferentemente: b-splines y b-splines penalizados. Esto es debido las características de los datos de partida. Ambas bases proporcionan la estructura flexible requerida. Las bases de Fourier, sin embargo, no serían tan apropiadas ya que los datos no presentan una aparente trayectoria periódica. Además, dada la ya de por sí suavidad de los datos de partida, no parece tampoco adecuado ensayar bases Wavelets.

El ajuste según una base b-splines tiene la forma

$$S(t) = \sum_{k=1}^{m+L-1} c_k B_k(t, \tau) \quad (1.4)$$

donde m es el orden del polinomio, τ los L puntos de corte de los subintervalos (nodos) y k el número de elementos de la base.

De entre todos los tipos de base disponibles, se ha elegido ensayar b-splines penalizados, pues proporcionan la estructura flexible requerida por los datos. La suma de residuos del ajuste según una base b-spline penalizada responden a la expresión

$$PRSS = \|Y - X\beta\|^2 + \lambda \int (f_J(x))^2 dx, \quad (1.5)$$

donde Y son los datos a ajustar, $X\beta$ es el ajuste según la base b-spline, $f_J(x)$ la derivada segunda de dicho ajuste y λ el parámetro de suavización (que penaliza la derivada segunda, es decir, restringe la varianza interna que pueda tener el ajuste). Más información al respecto se puede encontrar en los trabajos de Ferraty y Vieu (2006), además de en los de Ramsay y Silverman (1997, 2005).

Para elegir el número de elementos de la base óptimo se ha implementado el criterio de Validación Cruzada Generalizada. Se ha ensayado un número de elementos de la base que oscila entre 4 y 480. Se ha elegido el número de elementos que se corresponde con el GCV mínimo en cada dato funcional. Acto seguido se ha elegido el número de elementos de la base mínimos de entre todos los mínimos 19 GCV (uno por dato funcional). De esta forma no se disminuye el riesgo de sobresuavizado.

$$GCV(nbasis) = \frac{n}{n - df(nbasis)} \frac{(y - \hat{x}_{nbasis})' W (y - \hat{x}_{nbasis})}{n - df(basis)} \quad (1.6)$$

El resultado de la minimización de la expresión anterior puede verse en la Figura 1.2 y en la Tabla 1.3.

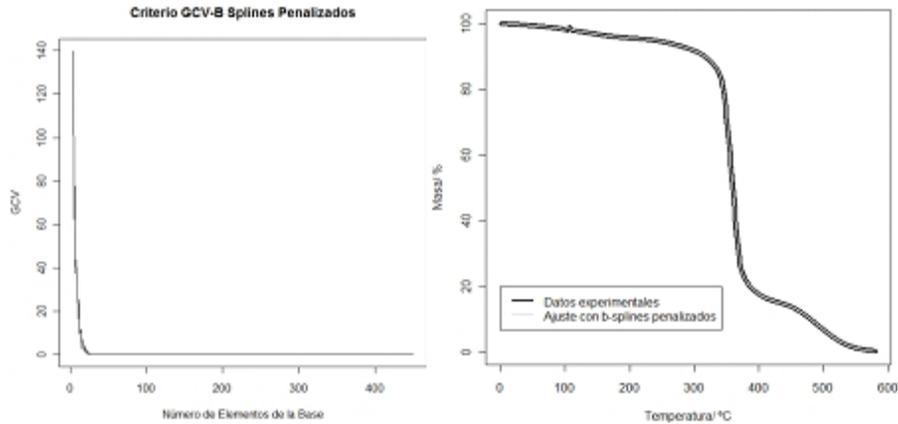


Figura 1.2: Para un dato funcional determinado, GCV frente al número de bases para una base b-spline penalizada (a). Dato experimental (resina epoxi) y ajuste con una base b-spline penalizada con 80 elementos (b)

Tabla 1.3. Número de elementos de las bases óptimos según el criterio GCV.

Base	GCV óptimo	Nº de elementos de la base	GCV con 80 elementos
B-Splines	2.0e-07	375	3.1e-03
B-Splines Penalizados ($\lambda = 0,5$)	3.1e-04	182	6.4e-03

Empleando b-splines penalizados se obtiene un valor para GCV mayor, con un número de elementos en la base también menor. Pero se observa que para 80 elementos se obtiene un GCV aceptable. La prueba está en las gráficas de la Figura 1.2: para un nbasis=80 se consigue seguir fielmente la trayectoria de los datos, suavizando además las discontinuidades experimentales. Adicionalmente, en la Figura 1.2 (a) se observa que el GCV cae abruptamente hasta prácticamente estancarse para un valor determinado del número de elementos de la base. Este hecho apoya la decisión de optar por una base más pequeña, correspondiente a un número de elementos de la base más cercano al comienzo de ese estancamiento.

Si se disminuyera todavía más el número de elementos de la base se incurriría en un error inaceptable. Los ajustes se alejan de los datos allí donde es crítico que los reproduzcan fielmente: en los cambios de pendiente de los escalones.

Se ha elegido una base b-spline penalizada de orden cuatro, con 80 elementos, como base de ajuste. El ajuste es perfecto y, muy ligeramente, más suave que

en una base de b-splines. Además, el número reducido de datos no origina un coste computacional muy grande.

Empleando b-splines penalizados se obtiene un valor para GCV mayor, con un número de elementos en la base también menor. Pero se observa que para 80 elementos se obtiene un GCV aceptable. La prueba está en las gráficas de la Figura 1.2: para un nbasis=80 se consigue seguir fielmente la trayectoria de los datos, suavizando además las discontinuidades experimentales. Adicionalmente, en la Figura 1.2 (a) se observa que el GCV cae abruptamente hasta prácticamente estancarse para un valor determinado del número de elementos de la base. Este hecho apoya la decisión de optar por una base más pequeña, correspondiente a un número de elementos de la base más cercano al comienzo de ese estancamiento.

Si se disminuyera todavía más el número de elementos de la base se incurriría en un error inaceptable. Los ajustes se alejan de los datos allí donde es crítico que los reproduzcan fielmente: en los cambios de pendiente de los escalones.

Se ha elegido una base b-spline penalizada de orden cuatro, con 80 elementos, como base de ajuste. El ajuste es perfecto y, muy ligeramente, más suave que en una base de b-splines. Además, el número reducido de datos no origina un coste computacional muy grande.

Es singularmente importante el segundo escalón de las gráficas, ya que indica realmente el primer proceso de degradación. Es aquí donde la resina epoxi empieza a perder masa, y lo hace de forma abrupta. Se observa que cuando se pasa de un 0 a un 10wt% en humo de sílice, la masa remanente al comienzo de este escalón es ligeramente mayor a una temperatura dada (por ejemplo, en torno a 320°C). Esto quiere decir que se ha conseguido aumentar aparentemente la estabilidad térmica del material compuesto resultante. En cambio, cuando se pasa de un 10 a un 20wt% de humo de sílice, este aumento es mucho más ligero.

El tercer escalón se corresponde con la desaparición del residuo carbonoso resultante de la reacción anterior. Se observa que aquí las diferencias son muy evidentes, debido principalmente a que el humo de sílice no se degrada a esas temperaturas: queda patente, al comparar las muestras, las diferencias que existen de contenido en sílice.

A la vista de los datos es evidente que la adición de humo de sílice a una resina epoxi provoca diferencias en la trayectoria de degradación del material. A su vez, dado que las curvas van montando unas sobre otras según aumenta la cantidad de sílice añadida, es también evidente que aumenta su estabilidad térmica (pierden menos masa a una misma temperatura). Pero esto no deja de ser lógico, pues se añade a la resina un material que no se degrada -no pierde masa- en el intervalo de temperaturas ensayado.

Cabría entonces hacerse estas preguntas: ¿interacciona realmente el humo de sílice con la resina epoxi formando una interfase?, ¿influye la adición de fase inorgánica en el camino de degradación de la resina epoxi puesta en juego en cada formulación?, ¿cómo se podría estudiar el camino de degradación de la resina sola (sin tener en cuenta la materia inorgánica añadida)?

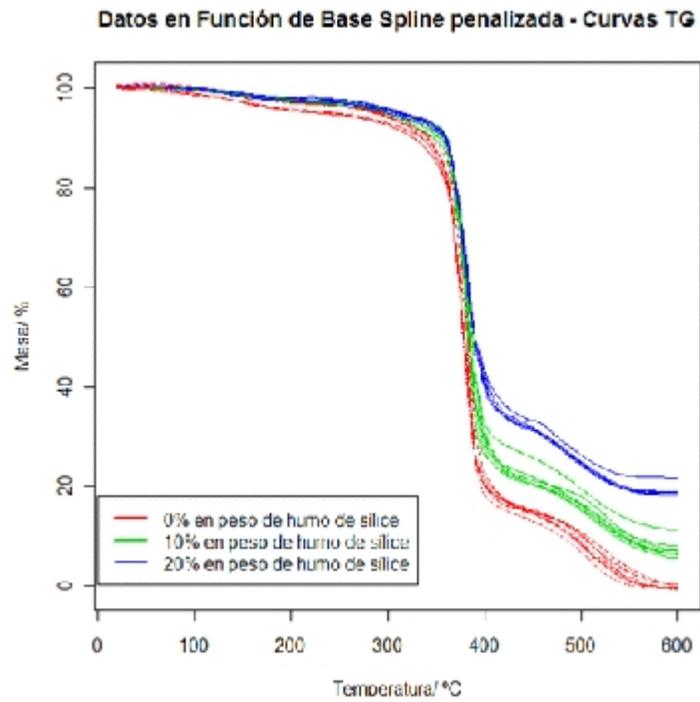


Figura 1.3: Datos funcionales suavizados con una base b-spline penalizada de 80 elementos.

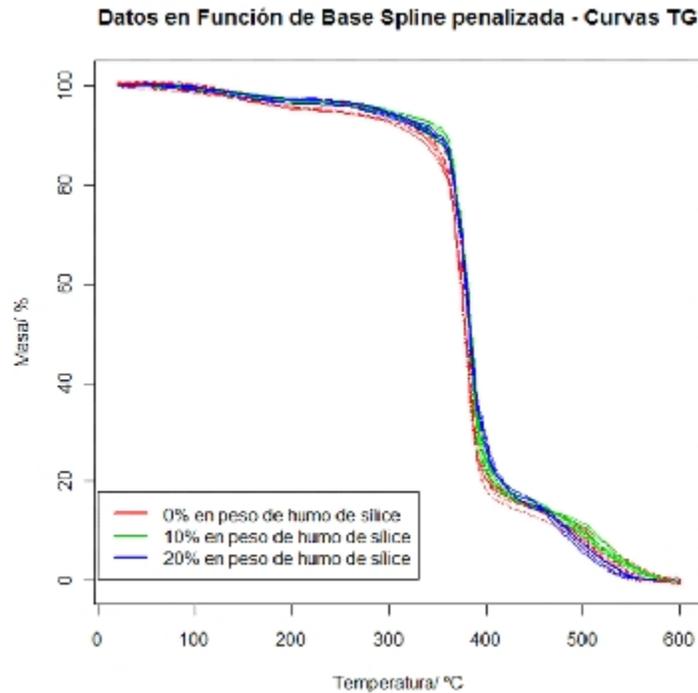


Figura 1.4: Datos funcionales TG reescalados.

La respuesta está en el reescalado de los datos (Tarrío et al., 2008). Para calcular la curva TG únicamente para la resina epoxi, su camino de degradación, se sustrae primero la masa final del experimento. Esta masa corresponde a la masa real de sílice añadida, que no se degrada. Seguidamente se reescala la cada curva, de forma que el valor inicial corresponda al 100 % de la muestra y el final al 0 %, como corresponde a la curva de degradación de una resina epoxi.

Una vez obtenidos todos los datos reescalados, si se observan diferencias significativas en las curvas TG entre niveles del factor, se habrá descubierto un indicio de la existencia de una interacción química entre la resina y la carga inorgánica.

Las curvas de la Figura 1.4 representan el camino de degradación de la resina epoxi (sólo de la resina epoxi) dentro de cada muestra de material compuesto. Al eliminar matemáticamente la proporción de masa inorgánica (inerte en este proceso pues no se degrada en este intervalo de temperaturas). Se observa que las curvas de los niveles del 10 y del 20wt % se parecen mucho más al camino de degradación propio de la resina epoxi ensayada sin carga en sílice. Si se pudiera probar que al menos una de las medias de un grupo es diferente a las demás, se podría probar la existencia de una interfase orgánica-inorgánica.

Para mayor sencillez de cálculo del estadístico de contraste, se pretende realizar un diseño balanceado. Por consiguiente habría que desestimar dos datos funcionales correspondientes al nivel del 0wt % y otros dos del 10wt %. De hecho existen algunas diferencias de experimentación en algunos datos, con lo cual sería interesante detectarlos como atípicos o estudiar simplemente su profundidad.

Profundidad es un concepto que indica como de central es un punto relativo a una nube de puntos perteneciente a una población. Siguiendo este criterio pueden ordenarse los diferentes datos funcionales pertenecientes a una muestra de una población dada: se identifican como más profundos aquellas curvas más cercanas al centro (dato más profundo definido como mediana), mientras que se identifica como datos atípicos aquellas curvas que se generan por un proceso estocástico diferente al resto (Cuevas, et al., 2006).

Se han calculado las profundidades de Fraiman y Muniz (2001), llamada profundidad mediana, la profundidad Moda (el punto más profundo sería el equivalente a la moda de los datos) (Cuevas, et al., 2006) y la profundidad de Proyecciones Aleatorias (Cuevas, et al., 2007) para los grupos del 0wt % y del 10 % por separado. Es en estos grupos donde interesa reducir el número de datos. Los resultados aparecen en la Tabla 1.4 y 1.5.

Tabla 1.4. Profundidades para las 7 muestras de resina epoxi sin humo de sílice. Datos reescalados. Según los 3 criterios.

PROFUNDIDAD	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7
Freiman-Muniz	0.766	0.757	0.746	0.766	0.718	0.799	0.661
Moda	0.645	0.345	0.480	1	0.725	0.910	0
Proy. Aleatorias	0.247	0.233	0.215	0.296	0.251	0.262	0.210

Tabla 1.5. Profundidades para las 7 muestras de resina epoxi y 10wt % de sílice. Datos reescalados. Según los 3 criterios.

PROFUNDIDAD	M.1	M.2	M.3	M.4	M.5	M.6	M.7
Freiman-Muniz	0.766	0.757	0.746	0.766	0.718	0.799	0.661
Moda	0.645	0.345	0.480	1	0.725	0.910	0
Proy. Aleatorias	0.247	0.233	0.215	0.296	0.251	0.262	0.210

Las curvas elegidas como menos profundas han resultado ser la muestra 7 (para el grupo del 0wt % en sílice) y la muestra 12 (para el 10wt %). En el caso de la muestra 7, los tres criterios coinciden mientras que, para la muestra 12, hay coincidencia en los criterios RP y Moda, siendo el segundo dato menos profundo según FM. Obsérvense los números en negrita dentro de las tablas.

Es necesario todavía eliminar otro punto dentro de estos dos grupos. Se elige la muestra 3, en el grupo del 0wt %, por las mismas razones que en los datos no reescalados. Para el caso del 10wt %, hay coincidencia en los criterios RP y Moda. Por lo tanto se elige, esta vez, la muestra 8 y no la 13 como en el caso de los datos sin reescalar.

Es de destacar que en el caso del 0wt % en humo de sílice, se ha identificado como menos profundo aquel cuyas condiciones experimentales eran más especiales: se ensayó muy poca masa de material con respecto a las demás muestras y, además, partida en dos trozos. La identificación de la muestra 3 puede ser debida a que, en este caso, no se efectuó una calibración adicional en peso.

En cuanto a la del 10wt %, se ha señalado como dato menos profundo aquel cuya masa en humo de sílice se aparta más del 10wt % especificado. La dispersión de la carga sobre la matriz puede ser no del todo homogénea debido a la formación de aglomerados de partículas. Por lo tanto, dependiendo del trozo de muestra elegido puede haber más o menos cantidad de sílice.

En definitiva, los puntos menos profundos han resultado ser los correspondientes a las condiciones más extremas de ensayo.

Una vez estudiada la profundidad de los datos, cabría la posibilidad que aquellos menos profundos pudieran clasificarse como atípicos. Para localizarlos se utiliza el procedimiento mencionado en la sección 1.3. (Febrero, et al., 2008).

Se ha realizado, por tanto, un bootstrap suavizado basado en el recorte (Cuevas, et al., 2006) con $B = 200$ y $\alpha = 0,05$. Se ha empleado la profundidad basada en Fraiman y Muniz dando como resultado la no existencia de atípicos. Hay que indicar que en este resultado pesa el hecho de sólo disponer de 5 datos funcionales por nivel.

Finalmente, se ha optado por prescindir de aquellos datos elegidos como menos profundos:

- Para el 0wt % en humo de sílice: muestra 3 y 7.
- Para el 10wt % en humo de sílice: muestra 8 y 13.

Seguidamente se calcula la media de cada grupo, añadiendo las bandas de confianza obtenidas mediante bootstrap simple (Figura 1.5), y las medianas con sus correspondientes bandas, obtenidas en este caso por bootstrap “suavizado” (Figura 1.6), tal y como se ha descrito en la sección 3 de este trabajo. Para tal fin se ha remuestreado 200 veces.

La media, teniendo en cuenta que nos encontramos en $L^2(T)$, tiene la expresión:

$$X(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i(t) \quad (1.7)$$

La mediana se obtiene mediante la profundidad de Fraiman y Muniz (2001).

Se observa una mayor variabilidad general en los datos correspondientes a la resina epoxi sola. La variabilidad disminuye ligeramente para el 10wt % y, finalmente, es mucho menor para el 20wt % (esto se puede observar en las

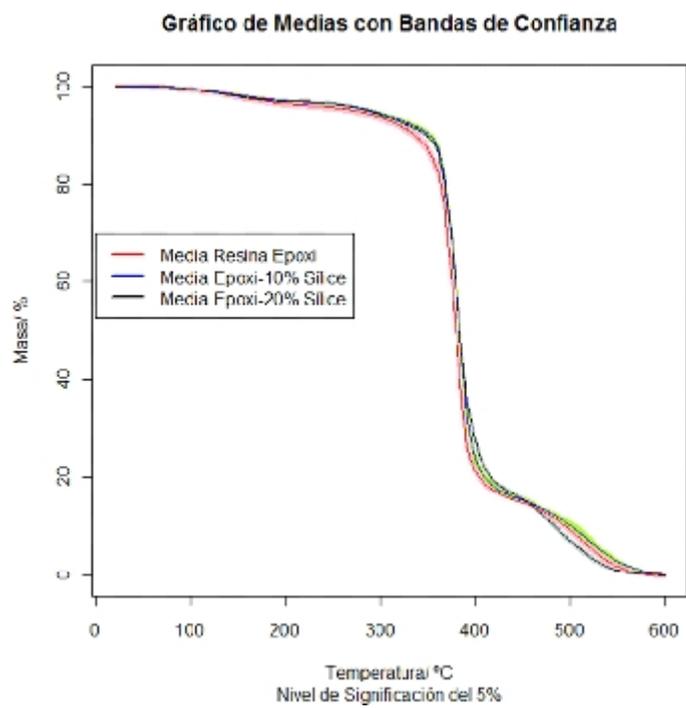


Figura 1.5: Medias para los distintos grupos con bandas de confianza bootstrap al 95 %.

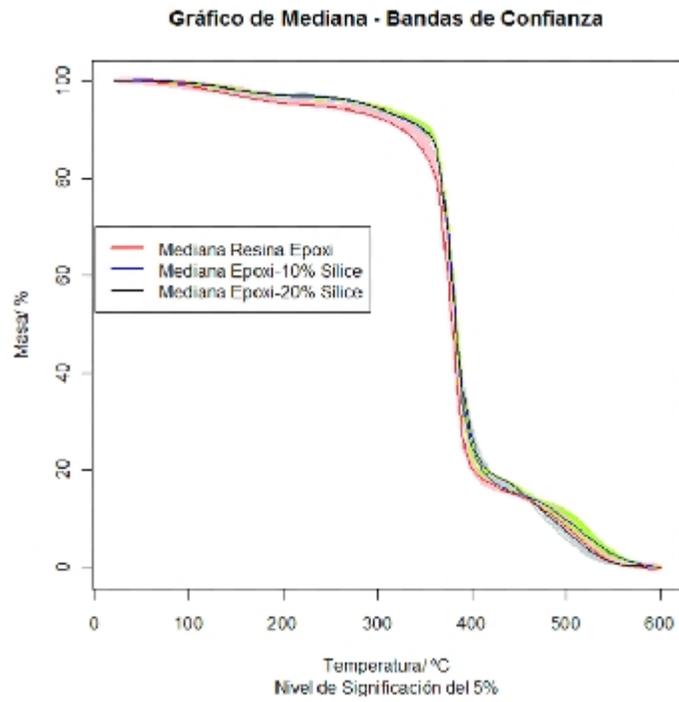


Figura 1.6: Medianas para los distintos grupos con bandas de confianza bootstrap al 95%.

bandas de confianza de media y mediana). Dicha tendencia puede deberse a la heterogeneidad de las propias muestras o al efecto aprendizaje del operador. De hecho las primeras muestras que se realizaron corresponden al 0wt % y las últimas al 20wt % (aquellas que tienen menor variabilidad). Otra posible causa a tener en cuenta es el ensayo de muestras con diferentes contenidos de humedad, para el caso del 0wt %.

Comparando los estadísticos de las curvas reescaladas con los datos de partida, se observa que las diferencias entre las curvas son claramente menores en los primeros. Aún así, en la Figura 1.5 y en la 1.6, se observan trayectorias diferenciadas según el grupo, con muy poca dispersión. Las diferencias son sobre todo ostensibles entre los grupos del 0 y el 10 o el 20wt %. En cambio, son mucho más leves entre los grupos del 10 y del 20wt % en sílice; se diferencian sobre todo en el último escalón de degradación.

En la región del segundo escalón, el más importante, se observa que la media de las muestras del grupo del 10wt % y del 20 % se sitúa ostensiblemente por encima de la media correspondiente al 0wt % en sílice. Como consecuencia, la estabilidad térmica aumenta al pasar de un nivel de 0 % de humo de sílice a otro cualquiera. La diferencia es apreciable sobre todo en el ángulo superior del segundo escalón, que es la zona donde comúnmente se evalúa la estabilidad térmica de un material.

En cambio, al pasar de un 10 a un 20wt % apenas se describen diferencias en el segundo escalón (proceso principal de degradación). Donde sí se aprecian es en el tercero: las curvas del 20wt % comienzan situándose por encima, para luego caer mucho más abruptamente que las de los demás grupos. En definitiva, la adición de un 20wt % en humo de sílice provoca una disminución de la estabilidad térmica en el último estadio del tercer escalón de degradación. Realmente, esta disminución no sería muy importante en la estabilidad térmica total del material pues en este último estadio ya sólo quedaría un residuo carbonoso sin apenas consistencia. Lo estrecho de las bandas de confianza (sobre todo para las medias, que son las que se van a utilizar para construir el estadístico de contraste del ANOVA funcional) puede hacer suponer que estas conclusiones, realizadas a partir del análisis descriptivo de los datos, tengan una significación estadística. Para probarlo, se construye el estadístico de contraste V_n sobre los datos reescalados.

Aplicación del test a los datos TGA reescalados

El resultado de la construcción del test aplicado al caso de las curvas TG reescaladas es el siguiente:

$$V_n = 34470,8 \text{ y } V_\alpha^* = 1235,671.$$

Por lo tanto $V_n \gg V_\alpha^*$. El test resulta fuertemente significativo. Al menos una de las medias funcionales por factor es diferente a las demás.

Como consecuencia, los razonamientos efectuados en el análisis descriptivo tienen una significación estadística. La adición de humo de sílice provoca cambios en las medias funcionales de las curvas TG reescaladas. La estabilidad térmica de la resina epoxi que forma parte del material compuesto, experimenta

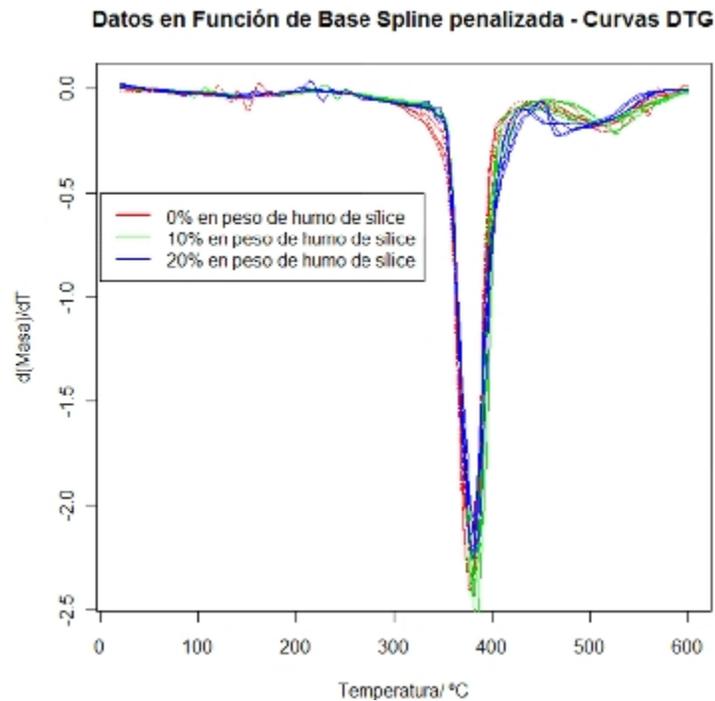


Figura 1.7: Curvas DTG para los distintos grupos.

un aumento estadísticamente significativo con una cantidad creciente de humo de sílice (soporta una mayor temperatura antes de degradarse). Se puede afirmar que su particular camino de degradación tiene una forma diferente al haber añadido humo de sílice, al menos para un nivel. Esto es un indicador de la interacción entre la resina epoxi y el humo de sílice, que bien podría traducirse en la existencia de una interfase matriz-carga.

Estudio de la derivada (DTG)

La derivada de una curva TG se nombra como DTG. Su estudio es muy común en análisis térmico.

Mediante el estudio de la derivada, aparte de respaldar los resultados anteriores, se pretende completar el estudio en lo tocante a un concepto importante: la velocidad de degradación de las muestras. ¿Influye significativamente la cantidad de humo de sílice en la velocidad de degradación de la resina epoxi?

Para contestar a esta pregunta, partiendo de los datos reescalados, se ha calculado su derivada mediante el ajuste con la función `smooth.spline` del paquete estadístico R (Figura 1.7). Como consecuencia, cada dato ha sido ajusta-

do según una base de splines penalizada con 60 elementos, $GCV = 0.006$ y un coeficiente spar (parámetro de suavización relacionado con λ , que penaliza la segunda derivada) de 0.35. El óptimo se obtenía con 124 y $GCV=9.323628e-06$. Los parámetros se han elegido con el objeto de suavizar convenientemente los datos en la derivada, con mucho más ruido que los datos originales.

Cuando se opera con derivadas se utiliza una seminorma:

$$d(X_i, X_j) = \sqrt{\int (X'_i(t) - X'_j(t))^2 dt} \quad (1.8)$$

Se han utilizado los mismos criterios anteriores para definir la media (ver apartado anterior). Las estimaciones de media y varianza aparecen graficadas en la Figura 1.8 y 1.9, respectivamente.

Como en el caso de los datos reescalados sin derivar, las diferencias entre los distintos grupos parecen pequeñas. Pero la varianza dentro de cada grupo es igualmente muy pequeña (Figura 1.9) y prácticamente sólo circunscrita al escalón principal (zona fundamental donde se mide la estabilidad térmica de una muestra).

Las principales diferencias entre grupos se observan a la entrada y a la salida del escalón principal de las curvas. Mediante el análisis de las Figuras 10, 11 y 12 se obtiene:

1. A la entrada del proceso de degradación principal, la velocidad de degradación del grupo del 0wt % es sensiblemente mayor que para los grupos del 20 y del 10wt %. Estas últimas curvas montan sobre la primera.
2. A la entrada del proceso de degradación principal, la velocidad de degradación del grupo del 10wt % es prácticamente idéntica a la del 20wt %. No influye en la estabilidad térmica.
3. A la salida del proceso de degradación principal, la velocidad de degradación del grupo del 0wt % es ligeramente menor que para los grupos del 20 y del 10wt %.
4. A la salida del proceso de degradación principal, la velocidad de degradación del grupo del 10wt % es prácticamente idéntica a la del 20wt %. La adición de ese 10wt % sigue sin influir en la estabilidad térmica (según este criterio).
5. A la entrada y a la salida del último proceso de degradación, la velocidad de degradación del grupo del 0wt % es muy similar a la del 10wt %.
6. A la entrada del último proceso de degradación, la velocidad de degradación del grupo del 20wt % es sensiblemente mayor que para el resto de los grupos. La adición de un 20wt % en humo de sílice acelera la degradación de la resina epoxi. Esto está de acuerdo con las apreciaciones a partir de los

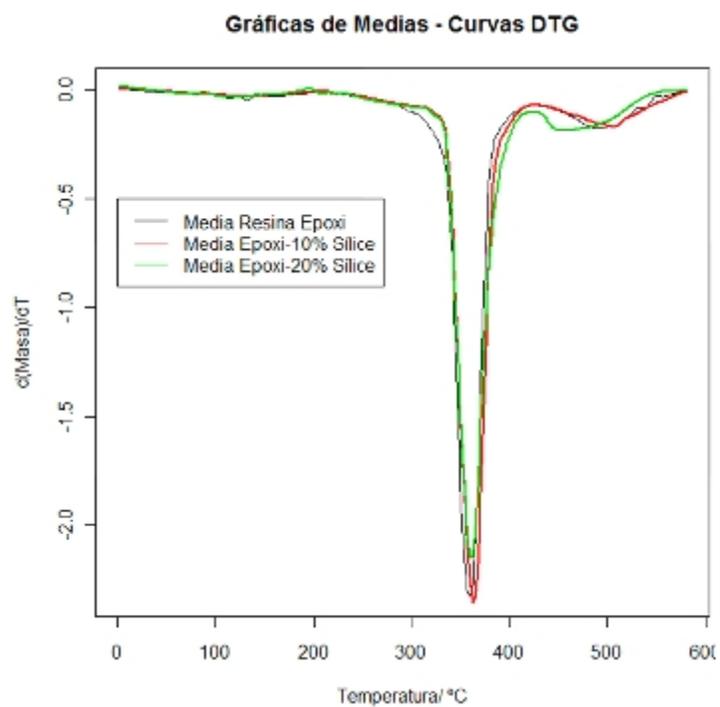


Figura 1.8: Medias DTG

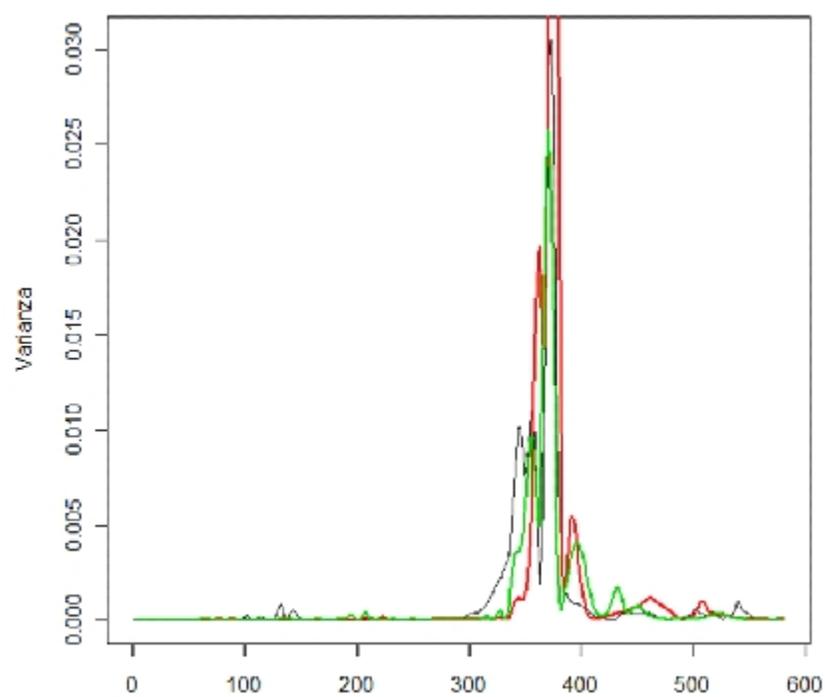


Figura 1.9: Varianzas DTG

datos reescalados sin derivar. Puede ser debido al efecto confinamiento del los aglomerados de sílice sobre la resina o mismo al hecho de una mejor transmisión del calor dentro de la muestra a través de capas más delgadas de resina.

7. Eso sí, la temperatura a la que sucede la máxima velocidad de pérdida de masa, apenas varía. Aun que sí disminuye ligeramente en módulo para el grupo del 20wt %.

Figura 10. Curvas DTG para los distintos grupos.

Para probar si estas afirmaciones tienen una significación estadística, se construye nuevamente el estadístico de contraste V_n sobre la derivada de los datos reescalados.

El resultado de la construcción del test explicado en el apartado 1.2 al caso de las curvas DTG reescaladas es el siguiente:

$$V_n = 57,37 \text{ y } V_\alpha = 3,58.$$

Por lo tanto $V_n \gg V_\alpha$. El test sigue resultando fuertemente significativo. Al menos una de las medias funcionales por factor es diferente a las demás.

Como consecuencia, los razonamientos efectuados en el análisis descriptivo tienen una significación estadística. La adición de humo de sílice provoca cambios en las medias funcionales de las derivadas de las curvas TG reescaladas. La estabilidad térmica ¡de la resina epoxi! que forma parte del material compuesto, experimenta un cambio estadísticamente significativo con una cantidad creciente de humo de sílice. Se puede afirmar que la velocidad de degradación experimenta realmente los cambios indicados en el estudio descriptivo (al menos para un nivel). Este resultado también es un indicador de la interacción matriz-carga, pues esta última influye en la velocidad de degradación de la matriz en particular.

Figura 11. Medias para los distintos grupos.

Figura 12. Varianzas para los distintos grupos.

1.4.4. Conclusiones

La profundidad es un concepto adecuado para identificar ligeros cambios en las condiciones experimentales.

Mediante la sustracción matemática de la cantidad de humo de sílice añadido y el posterior reescalado, se caracteriza el camino de degradación de la resina epoxi pura, dentro de cada muestra de material compuesto.

Se ha aplicado un ANOVA funcional al conjunto de curvas TG reescaladas y las curvas DTG, gracias al empleo del bootstrap paramétrico y a la simulación de variables aleatorias por el método de Montecarlo. El test ha resultado fuertemente significativo. Se puede afirmar que la adición de humo de sílice influye en la trayectoria de degradación de la resina epoxi involucrada en la muestra, al menos en un grupo.

Al pasar de un 0, a un 10 o a un 20wt % en peso de humo de sílice, aumenta la estabilidad térmica de la resina epoxi pura. Se produce una interacción entre la fase orgánica-inorgánica, con significación estadística.

La velocidad de degradación térmica es diferente, al menos en un grupo, al añadir humo de sílice. La velocidad de pérdida de masa disminuye al comienzo del principal proceso de degradación.

La temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de pérdida de masa no varía apenas, pero disminuye en módulo con la adición de un 20wt % en humo de sílice.

En el grupo del 10 y del 20wt % en humo de sílice, las curvas reescaladas y sus derivadas son muy similares. Sólo difieren en el último proceso de degradación. La adición de un 20wt % en sílice puede provocar una disminución de la estabilidad térmica a altas temperaturas, por la propia morfología del material.

1.4.5. Referencias

- [1]. J. O. Ramsay and B. W. Silverman (1997). Functional data analysis. Springer.
- [2.] S. Naya. (2003).. Nuevas aplicaciones de la estimación paramétrica y no paramétrica de curvas al análisis térmico. Tesis doctoral.
- [3]. Cuevas, A., Febrero, M. and Fraiman, R. (2004). An anova test for functional data. Computational Statistics and Data Analysis, 47, 111-122.
- [4]. Cuevas, A., Febrero, M. and Fraiman, R. (2006). On the use of the bootstrap for estimating functions with functional data. Computational Statistics and Data Analysis, 51, 1063-1074.
- [5]. Manuel Febrero, Pedro Galeano and Wenceslao González-Manteiga. Outlier detection in functional data by depth measures, with application to identify abnormal NOx levels. Environmetrics 2008; 19: 331–345
- [6]. Fraiman, R. and Muniz, G. (2001). Trimmed means for functional data. Test 10, 419-440
- [7]. Cuevas A, Febrero M, Fraiman R. (2007). Robust estimation and classification for functional data via projection-based depth notions. Computational Statistics (in press). DOI:10.1007/s00180-007-0053-0.
- [8] M. Harsch, J. Karger-Kocsis, M. Holst, Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin, Eur. Polym. J. 43 (2007) 1168-1178.
- [9] A. Lee, J.D. Lichtenhan, Thermal and viscoelastic property of epoxy-clay and hybrid inorganic-organic epoxy nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 73 (1999) 1993.
- [10] G.H. Hsiue, J.K. Chen, Y.L. Liu, Synthesis and characterization of nanocomposite of polyimide-silica hybrid film nanoaqueous sol-gel process, J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000) 1609.

- [11] S. Mehta, F.M. Mirabella, K. Rufener, A. Bafna, Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 928.
- [12] F. Shao-Yun, F. Xi-Qiao, Bernd Lauke, M. Yiu-Wing, Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, *Composites: Part B* 39 (2008) 933.
- [13] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, C. Eger. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content, *Acta Mater.* 54 (2006) 1833.
- [14] Y.L. Liu, W.L. Wei, K.Y. Hsu, W.H. Ho, Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta* 412 (2004), 139.
- [15] M. Preghenella, A. Pegoretti, C. Migliaresi, Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites, *Polymer* 46 (2005) 12065.
- [16] A. Yousefi, P. G. Lafleur, R. Gauvin. Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review, *Polym. Compos.* 18 (1997) 157.
- [17] J. Tarrio-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Naya, R. Artiaga, Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2133.
- [18] A. Mohammad, G. P. Simon, Rubber-clay nanocomposites, in: M. Yiu-Wing and Y. Zhong-Zhen, *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited (2006)
- [19] L. S. Schadler, Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites, in: P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 77-135 (2003).
- [20] R.B. Prime, Thermosets, in: E. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials* (second edition), Academic Press, San Diego, 1380-1766 (1997).
- [21] F. Ferraty, P. Vieu, *Nonparametric Functional Data Analysis: Theory and Practice*, Springer Series in Statistics, Springer, Berlin (2006).
- [22] Ramsay, J.O. and Silverman, B.W. (2005). *Applied functional data analysis*. Springer.

Capítulo 2

Clasificación de especies de madera

2.1. Motivación

La identificación de la madera es una de las tareas más difíciles de llevar a cabo dentro de la tecnología de este material, debido, principalmente, a la gran variabilidad de especies existentes y a la heterogeneidad anatómica de sus componentes. A menudo la identificación de la madera se realiza teniendo en cuenta características como el olor, la densidad, la presencia de resina o el tamaño y forma del grano. Estos son los análisis más comunes llevados a cabo en las industrias del mueble y de producción de paneles. Pero muchas veces estos procedimientos están sujetos a una precisión variable que depende en gran parte del operador. De hecho, para conseguir una correcta identificación es necesario aplicar técnicas de análisis experimental tales como la microscopía electrónica, test de dureza o ensayos químicos (Lewis et al, 1994; Miller et al, 1999 y Guindeo et al, 1997). Por lo tanto, el desarrollo de modelos cuantitativos de reconocimiento automático de especies de madera está justificado, además de presentar una utilidad inmediata.

Sin embargo, todavía no ha sido estudiada la posibilidad de usar el análisis térmico como fuente de datos para la clasificación de especies de madera. Por eso se ha considerado interesante evaluar el potencial discriminante de las curvas TG para este caso.

La primera acción a tomar antes de emplear el análisis discriminante es discernir si realmente hay diferencias entre grupos. Partiendo del hecho que uno de los peores casos posibles es la clasificación entre la madera de roble y haya (debido a que presentan propiedades semejantes), se pretende evaluar el poder discriminante de las curvas TG mediante la aplicación del ANOVA funcional a este caso particular.

En la Figura 7 se observan las distintas curvas TG obtenidas para cada tipo de madera, después de haber ajustado los datos según un modelo no lineal basa-

do en la suma de cuatro logísticas y una constante, con el objeto de suavizaros y tener también una expresión funcional susceptible de poder ser derivada. En un principio, la similitud en propiedades de los dos tipos estudiados parece que provoca un cierto solapamiento de las curvas pertenecientes a uno y otro.

Para ver más claramente las posibles diferencias entre una y otra, se ha procedido a calcular la tendencia de degradación media para cada tipo de madera, con las bandas de confianza bootstrap correspondientes a un nivel de significación de 0.05 (Figura 8). Para construir las bandas de confianza ha sido necesario remuestrear 600 veces (con el objeto de conseguir unas bandas continuas, sin huecos) mediante un bootstrap simple.

Observando la Figura 8 se aprecian muy ligeras diferencias en las medias de uno y otro grupo, sobre todo al comienzo mismo de la degradación (pérdida de agua), en el comienzo del segundo escalón (comienzo de la degradación propiamente dicha), y a la salida de este último (zona relacionada con la degradación de la lignina, uno de los tres componentes principales de la madera junto con la celulosa y la hemicelulosa).

De esta forma, parece que la madera de haya pierde más rápidamente el agua absorbida, además de comenzar a degradarse a temperaturas relativamente más altas (más estable térmicamente). Adicionalmente, puede presentar un menor contenido en lignina que el roble, dado que tanto su media como sus bandas de confianza se sitúan ligeramente por debajo de las del roble a la salida del escalón de degradación principal.

Para comprobar si estas pequeñas diferencias son realmente significativas, se aplica el test relacionado con el ANOVA funcional.

El resultado de la construcción del test aplicado al caso de las curvas TG de roble y haya es el siguiente:

$$V_n = 7487 \text{ y } V_\alpha^* = 4978. \text{ Con } \alpha = 0,05.$$

Por lo tanto $V_n > V_\alpha^*$. El test resulta significativo. Al menos una de las medias funcionales por factor es diferente a las demás.

Como consecuencia, los razonamientos efectuados en el análisis descriptivo tienen una significación estadística.

Sin embargo, si se define el nivel de significación como $\alpha = 0,01$, el resultado es el siguiente:

$$V_n = 7487 \text{ y } V_\alpha^* = 7649,$$

por lo tanto, $V_n < V_\alpha^*$, con lo que el test no es significativo para ese nivel de significación. Estos dos resultados dan una idea de lo ligeras que son las diferencias entre un tipo de madera y otra, lo heterogéneo del material y la dificultad existente para discriminar entre ambas especies.

Dado que se suele asumir preferentemente un nivel de significación $\alpha = 0,05$, se acepta el primer resultando. **Puede considerarse por lo tanto que la trayectoria de degradación de las dos maderas es diferente. Como consecuencia, las curvas TG pueden ser susceptibles de emplearse con éxito como característica discriminante en un problema de clasificación.** Queda por tanto demostrada, para el más complejo de los casos, la madera, la potencial utilidad de las curvas térmicas como fuente de datos para el análisis discriminante y el reconocimiento de materiales. De hecho, a lo largo de

las siguientes líneas del capítulo se aplican 6 métodos diferentes de clasificación con el objeto de distinguir entre 7 especies distintas de madera, utilizando como característica discriminante las curvas obtenidas por medio del análisis térmico (TG, DSC).

2.2. Clasificación funcional no paramétrica.TGA / DSC

Un problema genérico de clasificación supervisada consiste en asignar una nueva observación a una clase determinada dentro de un conjunto finito de ellas. En particular, el objetivo de este estudio es clasificar diferentes especies de madera a partir de sus curvas termogravimétricas (TG). La propia heterogeneidad de la madera dificulta la elección de un método adecuado de clasificación. Dado que cada observación es una curva, se ha aplicado con éxito un método de clasificación funcional no paramétrico basado en la regla de Bayes. Por lo tanto, se ha asignado a cada nueva observación la clase a la que corresponde una mayor probabilidad a posteriori. Dicho método está basado en la regresión funcional no paramétrica, llevada a cabo mediante el uso de una versión del estimador de Nadaraya Watson para datos funcionales.

La ventana óptima, h , parámetro del estimador, se ha elegido usando el sistema de Validación Cruzada. Partiendo de una muestra compuesta de 49 curvas, 7 por especie, se han obtenido altos porcentajes de de clasificación correcta para los dos problemas propuestos:

Distinguir entre maderas blandas (gimnospermas) y maderas duras (angiospermas), tanto boreales como australes y tropicales.

Clasificar correctamente cada muestra de acuerdo con las 7 especies de madera estudiadas.

Para ello han sido elegidos 5 tipos diferentes de maderas duras y dos especies de maderas blandas o coníferas.

Para completar el estudio, se ha considerado oportuno aplicar el método de clasificación funcional a las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), la técnica experimental más usada dentro del análisis térmico. Tanto las curvas DSC como las TG han sido obtenidas mediante el uso de un analizador simultáneo TGA/DSC.

El enfoque no paramétrico funcional descrito en este estudio ha proporcionado porcentajes de correcta clasificación superiores al 94 %, en algunos casos. Estos resultados han sido comparados con los obtenidos mediante otros métodos no paramétricos basados en el algoritmo boosting.

Previamente, no había sido estudiada la posibilidad de usar el análisis térmico como fuente de datos para la clasificación de especies de madera.

2.2.1. Introducción

Como ya se ha mencionado, la identificación de la madera es una de las tareas más difíciles de llevar a cabo dentro de la tecnología del propio material

debido, principalmente, a la gran variabilidad de especies existentes y a la heterogeneidad anatómica de sus componentes. Mientras que es usual el desarrollo de procedimientos computacionales para evaluar la calidad de una partida de madera, inspeccionando sus defectos a partir de técnicas de procesamiento de imágenes [3-8], tradicionalmente no se han utilizado para conseguir una identificación automática de especies. Sin embargo existen algunos trabajos al respecto [1, 9-13].

El primer paso en un problema de clasificación es elegir la característica discriminante a partir de la cual se va a clasificar. Para la clasificación de maderas en sus distintas especies, ésta podría ser la salida de una técnica experimental que realmente las caracterice. En la literatura al respecto, principalmente se han clasificado maderas a partir de los resultados de dos técnicas: sistemas basados en el procesamiento de imágenes y sistemas basados en el procesamiento de espectros. En el estudio de Marzuki Khalid et al, se ha probado con éxito un método de clasificación para 20 especies de madera tropical a partir del procesamiento de imágenes, discriminando según un cierto número de características relacionadas con la textura. La probabilidad de clasificación correcta obtenida por este procedimiento está en torno al 95 % [12].

Por otro lado, existen algunos trabajos que han elegido como característica discriminante los diversos tipos de espectros resultantes de la aplicación de técnicas experimentales tales como la espectroscopía Raman, fluorescencia, etc. De hecho, Lewis et al fueron los primeros autores en aplicar redes neuronales para clasificar, de forma no supervisada, maderas según los espectros obtenidos por espectroscopía Raman con transformada de Fourier (FTR) [1]. Yan et al hicieron lo propio para intentar diferenciar entre maderas duras y blandas, además de entre maderas duras originarias de zonas templadas y de zonas tropicales [9]. Se han empleado herramientas como los algoritmos genéticos o el análisis de componentes principales para clasificar 98 espectros Raman correspondientes a maderas blandas originarias de zonas templadas, maderas duras y maderas tropicales procedentes de Brasil y Honduras [10]. Recientemente, Piuri et al diseñaron un modelo automático de reconocimiento de especies, basado en el análisis de espectros de fluorescencia, a los que se aplicaron clasificadores “nearest neighbor”, clasificadores lineales y cuadráticos y support vector machines (SVM) [11].

Sin embargo, todavía no ha sido estudiada la posibilidad de usar el análisis térmico como fuente de datos para la clasificación de especies de madera. Por lo tanto, en este estudio, se han elegido dos características discriminantes: las curvas obtenidas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y las obtenidas gracias a la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las razones para su elección estriban en que la forma de las curvas TGA y DSC está directamente relacionada con la composición y estructura de la madera, actuando como una firma para cada especie. Además, estas curvas pueden procesarse de una forma relativamente simple empleando las herramientas del análisis funcional [14-16]. En conclusión, las curvas TG y DSC se convierten en una opción muy interesante para discriminar entre especies.

Generalmente se define madera como el conjunto de tejidos del xilema que

forman el tronco, las raíces y las ramas de las plantas leñosas, habiendo excluido la corteza. El tamaño, la forma y la distribución de las celdas tubulares que forman los tejidos, aparte de otros elementos anatómicos como los radios, los canales resiníferos, vasos, poros. . . además de la proporción variable de sus tres principales componentes, definen las diferentes especies de madera, usos y propiedades [2, 3, 17-24].

Las especies de madera existentes se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a conceptos relativos a su tecnología: maderas blandas o coníferas (gimnospermas) y maderas duras o frondosas (angiospermas dicotiledóneas), que, a su vez, pueden subdividirse en maderas duras boreales, australes y tropicales [2, 3].

Llegados a este punto cabría preguntarnos el tipo de ensayo a realizar. El tipo de ensayo TGA o DSC más común en las maderas es el ensayo de pirólisis o degradación térmica en ausencia de oxígeno (atmósfera inerte). ¿Es posible observar las diferencias entre especies en la forma de las curvas TG?, ¿y en la forma de las curvas DSC? De acuerdo con numerosos estudios, la respuesta es sí [17-24].

La degradación en atmósfera inerte de la madera está dominada por el comportamiento de sus tres componentes principales [21]. Estos son la celulosa, la lignina y la hemicelulosa [17-24]. La celulosa representa entre un 40 y un 60 % de la madera seca (23 %-33 % de la masa total en maderas blandas), la lignina un 23-33 % (coníferas) o un 16-25 % (frondosas) y la hemicelulosa un 25-35 % (más en frondosas que en coníferas) [2, 22, 25] y se descomponen en los rangos de temperatura comprendidos entre 240-350°C, 280-500°C y 200-260°C, respectivamente [20, 25]. Según algunos autores, la curva TGA que describe la pirólisis de la madera prácticamente coincide con la suma de sus elementos constituyentes [18, 19] llegando a la conclusión de que no hay una interacción apreciable entre ellos [17]. Dado que la proporción de cada uno de los componentes de la madera varía, en mayor o menor medida, según la especie [20, 22-24], es de esperar que las curvas TGA sean diferentes según la clase de madera a la que pertenezcan. El efecto de la estructura si bien existe [20] parece ser mucho menor que el de los componentes [17, 19]. Por otro lado, se han observado diferencias en la pirólisis de la lignina y la hemicelulosa dependiendo si estas provienen de madera de coníferas o frondosas o mismo de diferentes especies [23, 24]. Estos resultados sugieren el empleo de las curvas TGA como característica discriminante.

De acuerdo con lo expuesto, los objetivos de este estudio son:

1. Evaluar el potencial de los métodos no paramétricos funcionales de análisis discriminante para la clasificación entre coníferas y frondosas en primer lugar, y entre las diversas especies estudiadas, en segundo: roble europeo, castaño europeo, haya europea, pino insignie, pino rojo, eucalipto y jatobá.

2. Comparar los resultados obtenidos para las curvas TGA y DSC, discriminando entre las diferentes especies y entre frondosas y coníferas. Para ello se han empleado dos métodos de clasificación supervisada no paramétrica kernel, con y sin utilización del procedimiento k-nearest para estimar el parámetro ventana (h) [14]. Para completar el estudio, se han elegido además dos métodos basados en el algoritmo boosting: el primero emplea el análisis de componentes

principales (PCA) y el segundo se desarrolla mediante la representación de los datos funcionales según una base b-spline [15, 16, 26].

3. Encontrar el rango de temperaturas, tanto en las curvas TGA como en las DSC, donde se consigue una mayor probabilidad de clasificación correcta.

4. Relacionar los resultados del análisis de clasificación en cada intervalo de temperaturas con los rangos de temperatura a los que se degrada la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, dentro de una atmósfera de nitrógeno.

El contenido de este estudio se estructura como sigue. En la sección 2, se describen los materiales y las técnicas experimentales usadas para obtener las curvas DSC y TG. En la sección 3 se explican los métodos de clasificación utilizados, pertenecientes al campo de la clasificación funcional no paramétrica. En la sección 4 se aplican los diferentes clasificadores a los datos funcionales, obteniéndose los resultados que son posteriormente analizados. Finalmente, en la sección 5 se enumeran las conclusiones del estudio.

2.2.2. Experimental

Materiales

Se han analizado muestras correspondientes a cinco tipos diferentes de frondosas (haya europea o *Fagus sylvatica*, roble europeo o *Quercus robur*, castaño europeo o *Castanea sativa*, eucalipto o *Eucalyptus globulus* y jatobá o *Hymenaea courbaril*) y dos tipos de coníferas (pino rojo o *Pinus silvestris* y pino insigne o *Pinus radiata*). Se han ensayado 7 muestras por cada especie de madera, extraídas de diferentes lotes. El objetivo de este muestreo es alcanzar un compromiso entre la captura de la variabilidad existente y la minimización del tiempo de experimentación.

Es importante destacar que no se han secado las muestras con el objeto de no alterar en lo posible la estructura primigenia de la madera y de paso testear los métodos de clasificación automática con la mínima preparación de los especímenes posible.

Métodos de medida

Los experimentos han sido realizados mediante el uso de una termobalanza SDT 2960 TA Instruments. Este aparato es capaz de proporcionar, de forma simultánea, tanto las curvas TG como las DSC, que posteriormente son clasificadas por cada uno de los métodos.

Con el fin de obtener los datos funcionales, se ha programado una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un rango de temperaturas comprendido entre 20 y 600°C , para todas las muestras ensayadas. Los experimentos han sido realizados bajo atmósfera inerte, obtenida mediante un flujo de gas nitrógeno, 50 mL min^{-1} [27]. Antes de comenzar los test, se ha eliminado el aire del horno manteniendo el flujo de N_2 durante 10 min. Por otro lado, la elección de la velocidad de calentamiento está relacionada con la consecución de un equilibrio entre tiempo de ensayo y resolución de las curvas [27]. Se pretende evaluar el

poder de discriminación de las curvas resultantes usando para ello el mínimo tiempo de experimentación posible. La masa de la muestra ensayada se ha mantenido siempre entre 6 y 8 mg, siendo depositada para su ensayo en crisoles de alúmina.

Las curvas TG y DSC son sensibles a los cambios que se puedan efectuar en los parámetros de experimentación, tales como la velocidad de calentamiento, la masa de la muestra o incluso su geometría [27]. Por lo tanto todos estos parámetros han de mantenerse constantes para obtener la mejor clasificación posible.

Se ha elegido el paquete estadístico R (software libre) [28] para aplicar los métodos de clasificación elegidos. Todas las funciones utilizadas pertenecen a las librerías “fda” y “fda.usc”, relacionadas con el análisis de datos funcionales.

2.2.3. Técnicas de clasificación

Se han aplicado cuatro técnicas de análisis discriminante no paramétricas, las dos primeras se caracterizan por el empleo de un kernel para construir el estimador mientras que las dos últimas se basan en el algoritmo boosting. Todas ellas tienen por objeto construir una regla de clasificación para poder discriminar entre maderas frondosas y coníferas, además de entre las distintas especies estudiadas (haya europea, roble europeo, castaño europeo, eucalipto, jatobá, pino rojo y pino insignis), partiendo de una muestra de 49 curvas TG y DSC. De tal modo que cada curva TGA o DSC se ha clasificado como perteneciente a la especie o grupo donde se obtiene la mayor probabilidad a posteriori (es decir, dada una curva $x = x(t)$, la probabilidad de que una curva pertenezca a una clase particular).

El método de clasificación supervisada no paramétrica kernel para datos funcionales (K-NPFDA) se ha aplicado mediante el uso de un estimador Nadaraya Watson funcional que incorpora en su expresión un kernel gaussiano, K . Por tanto, considerando una nueva curva TG o DSC ($x = x(t)$), obtenida a partir de la muestra de madera cuya especie se pretende averiguar, el estimador de las probabilidades a posteriori de pertenencia a una clase g determinada es

$$\hat{r}_{gh} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{\{Y_i=g\}} K\left(\frac{\|x-X_i\|}{h}\right)}{\sum_{i=1}^n K\left(\frac{\|x-X_i\|}{h}\right)} \quad (2.1)$$

donde las curvas TGA/DSC observadas, $X_i = X_i(t)$, son una muestra de variables explicativas, mientras que la variable respuesta, Y_i , es una variable aleatoria discreta que toma valores en un conjunto $\{0, 1, \dots, G\}$ y que se corresponde con las clases (especies de madera en este caso). El parámetro h es la ventana o parámetro de suavizado, mientras que la norma L^2 , denotada por $\|\cdot\|$, se emplea para medir la distancia entre curvas:

$$d(f, g) = \int_a^b (f(x) - g(x))^2 \quad (2.2)$$

donde $[a, b]$ es uno de los 1280 intervalos diferentes estudiados.

Después de un cuidadoso examen de la tendencia y la variabilidad de las curvas TGA/DSC, se ha considerado interesante aplicar la siguiente transformación a los datos funcionales, con objeto de estandarizarlos [29]:

$$\tilde{f}(x) = \alpha f(x) + \beta \quad (2.3)$$

Con

$$\alpha = \frac{\sqrt{b-a}}{\sqrt{\int_a^b \left(f(t) - \frac{1}{b-a} \int_a^b f(s) ds \right)^2 dt}} \quad (2.4)$$

y

$$\beta = 1 - \frac{\int_a^b f(t) dt}{\sqrt{\int_a^b \left(f(t) - \frac{1}{b-a} \int_a^b f(s) ds \right)^2 dt}} \quad (2.5)$$

Cumpléndose

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b \tilde{f}(t) dt = 0$$

y

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b \left(\tilde{f}(t) - \frac{1}{b-a} \int_a^b \tilde{f}(s) ds \right)^2 dt = 1$$

Esta transformación debería actuar en media y varianza de las curvas, mejorando su potencial discriminante.

El parámetro de suavización óptimo, h , es aquel valor que minimiza la probabilidad de clasificación incorrecta de una observación futura. Esta minimización se lleva a cabo utilizando el método de validación cruzada, técnica ampliamente usada en la validación de modelos empíricos. Esquemáticamente funciona de la siguiente forma: en primer lugar se aparta un dato (en este caso curva) de la muestra total, a continuación se entrena el modelo (clasificador) con las curvas restantes para, finalmente, usarlo para asignar una clase a la curva que se había dejado fuera. Esto se repite hasta que todos los termogramas (curvas

TGA/DSC) hayan sido apartadas una vez [14, 18]. Como en este caso particular la base de datos consta de 49 curvas, 48 de ellas se utilizan de cada vez para entrenar el modelo, mientras que la curva restante es la muestra de test. Este proceso se repite 49 veces, calculándose en cada iteración la probabilidad de pertenencia a cada clase.

Por lo tanto, la estimación de la clase a la que pertenece cada curva y el cálculo de la ventana óptima se realizan usando el mismo procedimiento: validación cruzada. Así, para cada muestra, la clase estimada se define como

$$d_h(x) = \arg \max_{0 \leq j \leq G} \left\{ \hat{r}_h^{(j)} \right\},$$

que es el máximo de todas las estimaciones de las probabilidades a posteriori, calculadas utilizando el estimador de Nadaraya Watson dentro de un procedimiento de validación cruzada. Esta metodología se aplica a todas las curvas utilizando una serie de valores diferentes de h , de forma que es posible calcular la probabilidad de clasificación incorrecta para cada valor. Esta probabilidad coincide con el error de validación cruzada:

$$CV(h) = n^{-1} \sum_{i=1}^n \mathbf{1}_{\{Y_i \neq d_h^{-1}(x_i)\}}$$

Finalmente se elige aquella ventana h cuyo error de validación cruzada resulta menor. De esta forma, las estimaciones de las clases resultan ser aquellas que se corresponden con la ventana óptima.

Por otro lado, puede ser útil y más eficiente reemplazar el parámetro h , un número real, por un parámetro entero k , perteneciente a un conjunto finito de valores discretos. Esto se consigue mediante el empleo de la versión “k-nearest neighbors” (knn) del estimador kernel de Nadaraya Watson. En lo sucesivo, este método se refiere con las siglas Knn-NPFDA. El número de vecinos más próximos (nearest neighbors) y, por tanto, la ventana óptima, se calculan utilizando el procedimiento de validación cruzada.

Cuando se utiliza el estimador knn, el parámetro h es reemplazado por h_k , que es la ventana construida teniendo en cuenta únicamente los k términos (en este caso curvas) más próximos. Las estimaciones de las probabilidades a posteriori presentan la forma

$$\hat{p}_{g,k}(x) = \frac{\sum_{i: y_i = g}^n K(h_k^{-1}d(x, x_i))}{\sum_{i=1}^n K(h_k^{-1}d(x, x_i))}, \quad (2.6)$$

donde h_k es el parámetro de suavización tal que $\text{card}\{i : d(x, x_i) < h_k\} = k$.

Adicionalmente, se han aplicado dos métodos de clasificación funcional no paramétrica basados en el algoritmo boosting, B y B-PCA, con la intención

de compararlos con los métodos basados en el estimador de Nadaraya Watson. Ambos realizan una clasificación supervisada no paramétrica para datos funcionales. Particularmente, estos dos métodos se basan en el algoritmo Adaboost, desarrollado para clasificación [26].

AdaBoost es la abreviatura de boosting de adaptación. Es un algoritmo utilizado en “machine learning” ideado por Yoav Freund y Schapire Robert. Se trata de un meta-algoritmo que puede ser usado en conjunción con muchos otros algoritmos de aprendizaje para mejorar su rendimiento. AdaBoost es adaptativo en el sentido de que los clasificadores utilizados en la iteración $i+1$ se ajustan a favor de los casos mal clasificados por los clasificadores utilizados en la iteración i , es decir, aprende de cada fallo en cada iteración. AdaBoost es sensible a los datos de ruido y valores atípicos. Sin embargo, en algunos casos particulares presentan la ventaja de ser menos sensibles al problema de sobreajuste que la mayoría de algoritmos de aprendizaje. Por otro lado, el Adaboost utiliza clasificadores débiles, es decir, clasificadores débilmente correlacionados con la verdadera clasificación, que mediante un proceso iterativo de aprendizaje pueden llegar a competir en resultado con los clasificadores fuertes. El algoritmo AdaBoost utiliza uno o varios clasificadores débiles repetidamente en una serie de iteraciones. En cada una de las ejecuciones del algoritmo se establecen pesos para cada dato, la distribución de todos ellos se puede definir por D_t . En cada iteración, se incrementan los pesos de cada dato incorrectamente clasificado o, lo que es lo mismo, los pesos correspondientes a los datos clasificados correctamente son decrementados.

Seguidamente se muestra el algoritmo en el caso más simple de clasificación binaria:

1. Dada una muestra inicial $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ donde $x_i \in X$ e $y_i \in Y = \{-1, 1\}$, se le asigna una distribución de pesos de la forma $w_i^{[0]} = 1/n$. Asignándose el valor $m = 0$.
2. Se incrementa m en la unidad. Seguidamente se realiza un ajuste con los pesos $w_i^{[m-1]}$, proporcionando el clasificador $\hat{g}^{[m]}(\cdot)$.
3. Se calcula la probabilidad de clasificación errónea:

$$err^{[m]} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i^{[m-1]} I(Y_i \neq \hat{g}^{[m]}(X_i))}{\sum_{i=1}^n w_i^{[m-1]}}$$

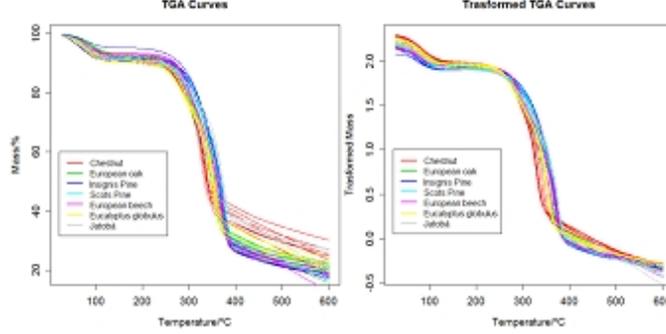
$$\alpha^{[m]} = \log \left(\frac{1 - err^{[m]}}{err^{[m]}} \right)$$

y se actualizan los pesos

$$\tilde{w}_i = w_i^{[m-1]} \exp(\alpha^{[m]} w_i^{[m-1]} \alpha^{[m]} I(Y_i \neq \hat{g}^{[m]}(X_i))),$$

$$w_i^{[m]} = \tilde{w}_i / \sum_{j=1}^n \tilde{w}_j$$

4. Se realizan los pasos 2 y 3 repetidas veces hasta que $m = m_{stop}$. A continuación se contruye el clasificador agregado:



$$\hat{f}_{Adaboost}(x) = \arg \max_{y \in [0,1]} \sum_{m=1}^{m_{stop}} \alpha^{[m]} I(\hat{g}^{[m]}(X_i) = y)$$

En el método B, mediante el algoritmo Adaboost se obtiene la mejor estimación de las clases de Madera variando parámetros como el número de bases respecto a las cuales se representan los datos funcionales y la profundidad del árbol de decisión empleado.

En el método B-PCA, en lugar de los datos representados respecto a una base, el algoritmo Adaboost se implementa a partir de un análisis de componentes principales. Se obtiene la mejor estimación de las clases optimizando el número de componentes principales.

Todas las funciones utilizadas para aplicar estos métodos a los datos relacionados en este trabajo, pertenecen a las librerías `fda.usc` y `fda`, pertenecientes al paquete estadístico R.

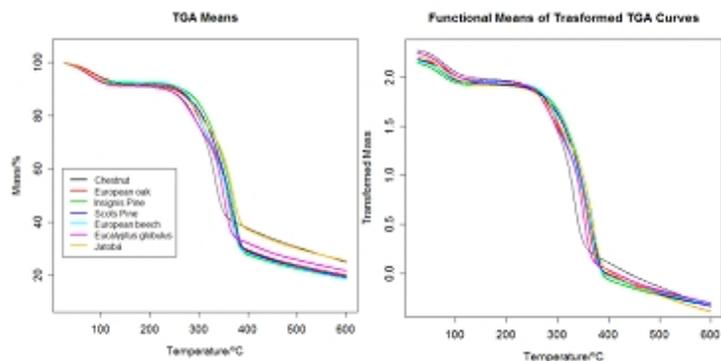
El algoritmo Adaboost implementado es una modificación de la función `adabag.M1` de la librería `adabag` de R. Esta función realiza el ajuste mediante el uso de árboles de clasificación (`rpart`), utilizados como clasificadores individuales.

2.2.4. Resultados y discusión

Análisis descriptivo de las curvas de TG

La Figura 2.1.a muestra las 49 curvas TG obtenidas (7 por clase). Se observan tendencias diferentes en casi todos los tipos de madera. Aun así, la variabilidad existente en cada una de ellas impide discernir con claridad en algunos intervalos. Aparte de esto, algunas especies como el roble y el haya pueden presentar algunos solapamientos. Esto se puede deber, principalmente, a que presentan densidades, dureza y propiedades mecánicas muy similares. Además, ambas pertenecen al grupo más amplio de frondosas boreales [3].

Se considera cada curva como un dato funcional, como ya se comentó en el estudio del ANOVA funcional. En Fig.2.2a se han representado las medias



correspondientes a las curvas de degradación para cada especie, definidas según Fraiman y Muniz [30]. Estas 7 trayectorias de degradación media pueden informar sobre el posible grado de solapamiento entre las especies, y en qué intervalos. De hecho, parece que las diferencias entre las clases de madera se comienzan a mostrar a partir de 200°C en adelante, coincidiendo con el comienzo de la degradación de la hemicelulosa [20, 25], convirtiéndose en máximas en el rango de la tasa máxima de descomposición de la celulosa y la lignina [18] .

Dado que el período de almacenamiento de todas las muestras de madera es prácticamente el mismo, es posible medir la capacidad de absorción de agua relativa a cada madera a través de las curvas TG. De hecho, se observa que la altura del primer escalón es ligeramente diferente para algunas especies, pudiéndose establecer dos grupos diferenciados: roble, haya, pino insignis y castaño por un lado y eucalipto y jatobá por otro. Además, también se puede observar que la cantidad de residuo existente en el rango entre 400-600°C es diferente según la especie (masa de residuo de degradación en castaño y jatobá > eucaliptus > roble, pino silvestre, haya y pino insigne).

En la Figura.2.3a se muestra la variabilidad funcional en cada clase. Al trabajar con datos funcionales, la varianza de las curvas TG para una clase no es un valor, sino una curva. La variabilidad más alta se encuentra en aquellos rangos de temperatura donde se alcanza la velocidad de degradación máxima para la celulosa y la lignina, según Yan et al [18]. Por lo tanto, los métodos de clasificación a utilizar deberían funcionar peor en este rango (320-370°C, ver Fig. 2.3a), dependiendo también de la magnitud de la variabilidad entre especies en este intervalo, que también es más alta (ver Fig.2.2a). La variabilidad no es una sorpresa dada la heterogeneidad de la madera como material [2, 3].

La Fig. 2.4a muestra las curvas DSC obtenidas para cada muestra analizada. Existe una gran variabilidad dentro de cada clase, más alta en valor relativo

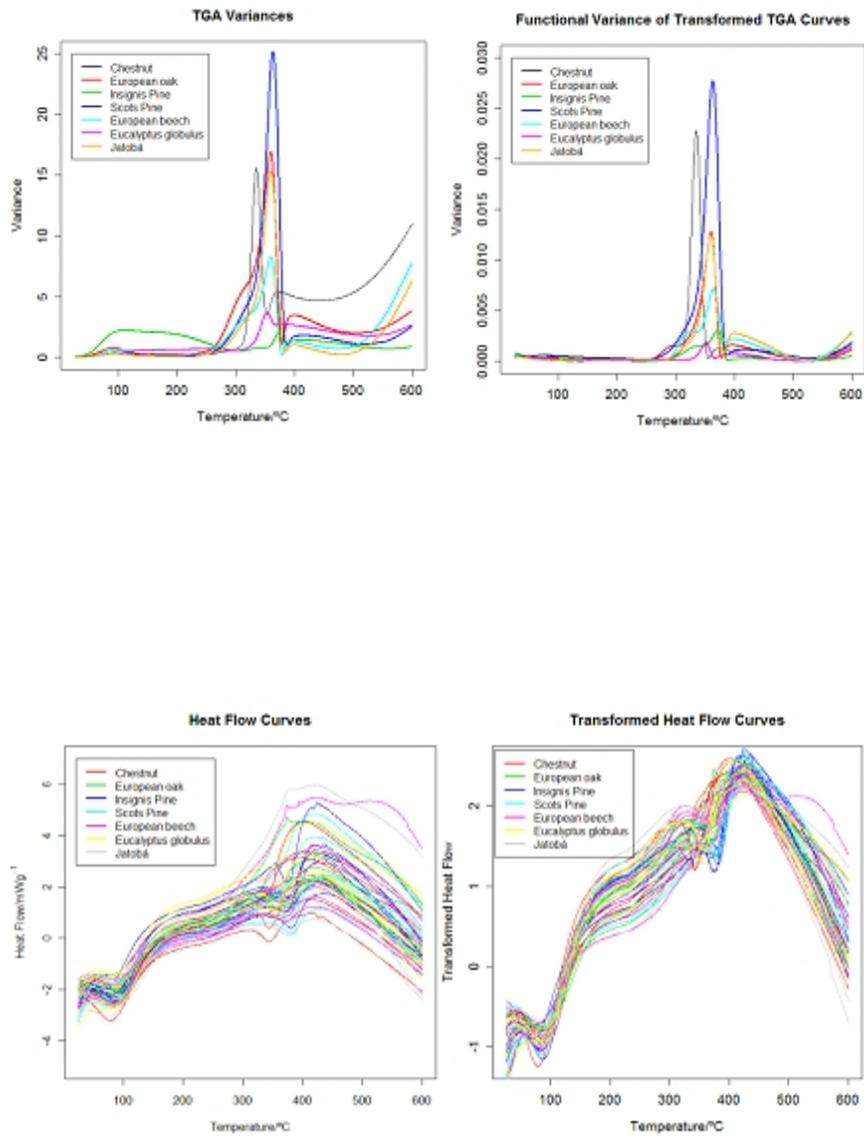


Figura 2.1: (a) DSC originales. (b) DSC transformadas

(dividida por la media) que en las curvas de TGA. Por lo tanto, se espera que las curvas DSC discriminen peor entre las diversas especies. Por otro lado, se han observado los picos característicos de hemicelulosa (exotérmica), celulosa (endotérmica) y lignina (exotérmica), en este orden [19]. Aparecen más o menos solapados en un rango de temperaturas comprendido entre 220 y 520°C, según la literatura al respecto [18, 20, 25]. Las diferencias entre especies se pueden establecer de acuerdo con el desplazamiento de los tres picos anteriores (ver Fig. 2.5), en parte debido a los diferentes porcentajes en peso de la hemicelulosa, celulosa y lignina, a las posibles interacciones entre los componentes y a las diferencias en la estructura [20, 22-24]. También se advierten diferencias en el pico correspondiente a la evaporación del agua (ver Fig. 2.5). Mediante los métodos de clasificación aplicados se busca establecer hasta qué punto las diferencias que se aprecian en el análisis descriptivo de las curvas son significativas y, de existir, cuáles son los rangos de temperaturas donde éstas se hacen más grandes. Para ello se han construido 1280 intervalos diferentes de longitud variable (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 400°C) a lo largo de todo el rango experimental de temperaturas (27-600°C)

Mediante la aplicación de la transformación descrita en el apartado anterior (de localización y escala) se ha tratado de reducir la varianza dentro de cada clase. Las Figuras 2.1b y 2.4b muestran los datos TG y DSC después de transformarlos. A todas luces se advierten las diferencias. Por un lado se ha conseguido reducir la varianza dentro de cada clase y, por otro, se ha logrado aumentar la distancia entre curvas pertenecientes a clases diferentes (Figuras 2.3a y 2.3b). Como consecuencia, debería esperarse un aumento del poder discriminante de las curvas.

Resultado de la transformación de los datos

Se han aplicado los métodos no paramétricos basados en el estimador de Nadaraya Watson (K-NPFDA y KNN-NPFDA) y los basados en el algoritmo boosting (B y B-PCA) tanto en los datos originales como en los datos transformados. A primera vista, el resultado más llamativo es el gran aumento del poder discriminante de las curvas TG/DSC tras la transformación de los datos [29]. De hecho, la estandarización de las curvas ayuda de forma significativa a distinguir mejor entre los diferentes grupos (frondosas y coníferas) y también entre especies. Por ejemplo, si se clasifican las curvas TG originales, por el método K-NPFDA, entre las 7 especies estudiadas, se obtiene una probabilidad de clasificación correcta máxima igual a 0.79, para el intervalo de temperaturas 180-330°C, mientras que si previamente se transforman los datos, se consigue una probabilidad máxima de clasificación correcta igual a 0.88, en el intervalo 192.5-292.5°C. Esto se repite para todos los modelos y datos, por lo tanto, en lo sucesivo se muestran los resultados utilizando únicamente los datos transformados. Véase la Tabla 2.1.

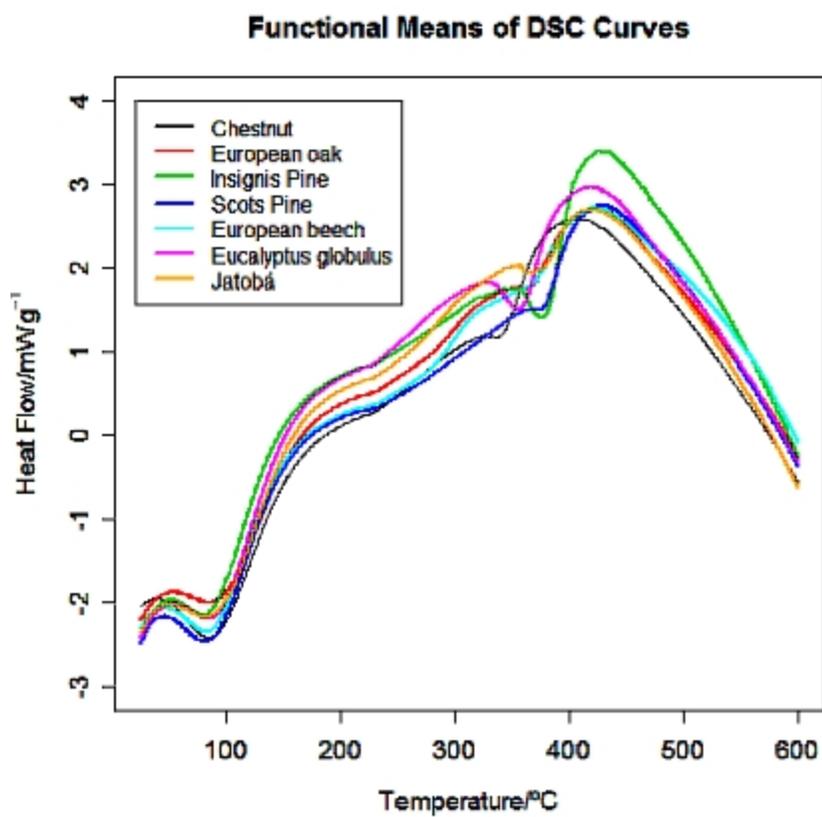


Figura 2.2: Medias de las curvas DSC originales

Tabla 2.1. Probabilidades de predicción utilizando los datos originales y los transformados.

Datos	Datos originales		Datos transformados	
	Nº de clases	Prob. de predicción	Nº de clases	Prob. de predicción
TGA	3	0.94	3	0.94
TGA	7	0.79	7	0.88
DSC	3	0.42	3	0.79
DSC	7	0.24	7	0.57

Clasificación a partir de las curvas TG

En la Tabla 2.2 se muestran las máximas probabilidades de clasificación correcta, y los intervalos de temperaturas en las que se obtienen. Los resultados se corresponden con la aplicación de los cuatro métodos para clasificar entre las 7 especies de maderas y en el caso más general de discriminación entre 3 grupos genéricos (frondosas boreales, coníferas y frondosas australes o tropicales). Para conseguir esta tabla se han estimado las probabilidades de clasificación correcta en 1280 intervalos de ocho tamaños diferentes, desde 50°C a 400°C.

Los resultados en la Tabla 2.2 se pueden agrupar en dos bloques, aquéllos obtenidos mediante técnicas relacionadas con el estimador Nadaraya Watson y los que se obtienen aplicando el algoritmo Adaboost.

En el caso particular de clasificación en tres grandes grupos, el K-NPFDA (con $0.0005 > \text{hopt} > 0.001$) y el Knn-NPFDA, con un número óptimo de vecinos igual a 1, proporcionan los mejores resultados con una probabilidad estimada de éxito de casi el 100% (0.94). Es interesante observar que los cuatro métodos aplicados coinciden prácticamente al señalar el rango de temperaturas correspondiente a la estimación óptima (192.5 a 292.5°C y 210-310°C). Este rango coincide, a su vez, con las temperaturas a las que se degrada la hemicelulosa, según lo referenciado por numerosos autores [20, 25].

La obtención de este rango óptimo no es fruto del azar. De hecho concuerda con las conclusiones de diversos estudios acerca de la pirolisis de la madera, donde se afirma que el contenido en hemicelulosa es mayor en las frondosas. Esto influye en el proceso de degradación de la madera y, por consiguiente, en la forma de las curvas TG [2, 22, 25]. Pero no sólo se ha logrado clasificar con éxito entre frondosas y coníferas, también se consigue clasificar entre frondosas boreales y frondosas australes o tropicales, de hecho apenas existe confusión entre los grupos. En la Tabla 2.3, la probabilidad de clasificar como frondosa boreal una madera dura tropical o austral no es más que 0.05. Las probabilidades de clasificación correcta en cada grupo han resultado muy altas: 0.95 de frondosas boreales, 0.86 para coníferas y 1 para otras maderas duras. El resultado anterior es similar, y mejor en muchos casos, al obtenido por otras técnicas que emplean el procesamiento de imágenes o de espectros como característica discriminante [1, 9-13].

Las probabilidades globales de clasificación correcta resultan también muy altas cuando se quiere discriminar entre las siete especies de madera estudiadas. Los resultados obtenidos mediante los métodos K-NPFDA y B (con 7 elemen-

tos en la base y profundidad del árbol de decisión igual a 3) son especialmente interesantes. En el primer caso tenemos una probabilidad de clasificación correcta de 0.88 para el intervalo 192.5-292.5°C (ver Tabla 2.2), tal vez esto sucede debido al diferente contenido en hemicelulosa de cada clase de madera, o mismo a diferencias en el proceso de degradación de este componente según la especie. El intervalo óptimo de estimación (217.5 a 417.5°C) obtenido por el método B, incluye los procesos de degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina para obtener una probabilidad ligeramente mayor de clasificación correcta. De hecho, según Müller [13], las diferencias entre especies de madera se deben principalmente al diferente comportamiento termoquímico de la lignina y al primer estadio de degradación en la hemicelulosa.

La Tabla 2.4 muestra que los resultados obtenidos por los métodos B y K-NPFDA son complementarios. Las probabilidades de clasificación correcta de cada tipo de madera son relativamente altas en ambos casos. El método K-NPFDA sólo es incapaz de discriminar el pino silvestre ($P = 0.57$). Esto podría deberse a una mayor variabilidad en los datos funcionales para esta clase particular (Figura 3b) o quizás a que la degradación de la hemicelulosa es similar a las otras especies estudiadas. En cambio, mediante el método B se consiguen clasificar con éxito todas las muestras de esta especie. Entre otras cosas, puede ser debido al rango óptimo de temperaturas es mucho más grande, abarcando gran parte de la degradación de la lignina, que proporciona más información para diferenciar las especies. Por otro lado, el método K-NPFDA clasifica el roble y la madera de jatobá ligeramente mejor que el método B (véase la Tabla 2.4).

En general, parece que el rango de temperaturas en el que se produce la descomposición de la hemicelulosa y, en menor medida, de la lignina y celulosa, son los rangos donde existen más diferencias entre las especies.

Hasta ahora se han comparado las estimaciones de los diferentes métodos de clasificación mediante el procedimiento de validación cruzada, estimando la clase de cada dato funcional a partir del entrenamiento con las 48 curvas restantes. Después de cada iteración se vuelve a incluir en el grupo la curva cuya clase ha sido estimada, sacando otra para su posterior estimación a partir de las demás. De esta forma se puede establecer una comparativa según el error de validación cruzada o probabilidad de clasificación errónea, que mide el poder de estimación de cada método. En la Tabla 2.5, se ha empleado otro procedimiento para medir el poder de predicción del método K-NPFDA. Se ha utilizado una muestra de entrenamiento fija de 42 curvas y una muestra de test formada por 7 curvas, una de cada clase. Se pretende medir el poder de estimación de cada modelo mediante el test de una muestra fija de 7 curvas. Se trata de un problema más común en la industria. La Tabla 2.5 (abajo) muestra que se ha logrado clasificar correctamente el 100% de la muestra de test, utilizando el método K-NPFDA. En la Tabla 2.6 se ha realizado el mismo procedimiento para el caso más general de clasificación en tres grupos, logrando el mismo éxito.

En conclusión, se ha demostrado que es posible identificar diferentes tipos de madera mediante curvas de TGA como característica discriminante.

Tabla 2.2. Probabilidades de predicción y los intervalos óptimos obtenidos por cada método de clasificación. Los datos TG fueron testeados con 3 (frondosas boreales, coníferas, otras frondosas) y 7 clases.

Métodos	Clasificación con 3 grupos		Clasificación con 7 grupos	
	Interv. ópt. (°C)	Prob. de pred.	Interv. ópt. (°C)	Prob. de pred.
K-NPFDA	192.5-292.5	0.94	192.5-292.5	0.88
Knn-NPFDA	192.5-292.5	0.74	182.5-282.5	0.88
B	210-310	0.90	217.5-417.5	0.90
B-PCA	210-310	0.90	195-345	0.83

Tabla 2.3. Probabilidades de clasificación correcta con 3 clases diferentes (frondosas boreales, coníferas, otras frondosas) obtenidas por dos métodos no paramétricas, usando curvas TG.

Métodos	Estimadas	Reales		
		Frondosas boreales	Coníferas	Otras frondosas
K-NPFDA	Frondosas boreales	0.95	0.07	0
	Coníferas	0	0.86	0
	Otras frondosas	0.05	0.07	1
B	Frondosas boreales	0.97	0	0.24
	Coníferas	0	1	0.06
	Otras frondosas	0.03	0	0.71

Tabla 2.4. Probabilidades de clasificación correcta en 7 clases diferentes (castaño, roble, pino insignis, pino rojo, haya, eucalipto y jatobá) obtenidos por dos métodos diferentes de clasificación no paramétrica, utilizando datos TGA.

Métodos	Estimadas	Reales						
		Castaño	Roble	P. Insigne	P.Rojo	Haya	Eucalipto	Jatobá
K-NPFDA P=0.86	Castaño	1	0	0	0	0	0	0
	Roble	0.29	0.71	0	0.14	0	0	0
	P. Insigne	0	0	1	0.14	0	0	0
	P. Rojo	0	0	0	0.57	0	0	0
	Haya	0	0	0	0	1	0	0
	Eucalipto	0	0	0	0	0	1	0.14
	Jatobá	0	0	0	0	0	0	0.86
	B	Castaño	1	0	0	0	0	0
Roble	0	0.67	0	0	0	0	0	
P. Insigne	0	0	1	0	0	0	0	
P. Rojo	0	0	0	1	0	0	0	
Haya	0	0	0	0	1	0	0	
Eucalipto	0	0	0	0	0	1	0.17	
Jatobá	0	0.33	0	0	0	0.57	0.83	

Tabla 2.5. Probabilidades de clasificación correcta en 7 clases diferentes (castaño, roble, pino insignis, pino silvestre, haya, eucalipto y jatobá) por K-NPFDA y utilizando una muestra de entrenamiento con 42 curvas de TGA. Probabilidades de clasificación correcta de una nueva muestra con 7 curvas (una por clase).

207-307°C		Reales						
K-NPFDA	Estimadas	Castaño	Roble	P. Insigne	P.Rojo	Haya	Eucalipto	Jatobá
Muestra	Castaño	1	0	0	0	0	0.17	0
Entrenamiento P=0.88	Roble	0	0.67	0	0.17	0	0	0
	P. Insigne	0	0	1	0	0	0	0
	P. Rojo	0	0	0	0.67	0	0	0
	Haya	0	0.17	0	0	1	0	0
	Eucalipto	0	0.17	0	0	0	0.83	0
	Jatobá	0	0	0	0.17	0	0	1
Muestra		Castaño	Roble	P. Insigne	P.Rojo	Haya	Eucalipto	Jatobá
Nueva P=1	Castaño	1	0	0	0	0	0	0
	Roble	0	1	0	0	0	0	0
	P. Insigne	0	0	1	0	0	0	0
	P. Rojo	0	0	0	1	0	0	0
	Haya	0	0	0	0	1	0	0
	Eucalipto	0	0	0	0	0	1	0
	Jatobá	0	0	0	0	0	0	1

Tabla 2.6. Probabilidades de clasificación correcta en 3 clases diferentes (frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales y australes) por K-NPFDA, utilizando una muestra de entrenamiento con 42 curvas de TGA. Probabilidades de clasificación correcta de una nueva muestra con 3 curvas..

192.5 - 292.5°C		Reales		
K-NPFDA	Estimadas	Frondosas boreales	Coníferas	Otras frondosas
Muestra	Frondosas boreales	0.94	0.08	0
Entrenamiento P=0.88	Coníferas	0	0.83	0
	Otras frondosas	0.06	0.08	1
Nueva	Frondosas boreales	1	0	0
Muestra P=1	Coníferas	0	1	0
	Otras frondosas	0	0	1

Clasificación a partir de las curvas DSC

Las Tablas 2.7, 2.8 y 2.9 presentan las estimaciones óptimas y los intervalos de temperatura correspondientes obtenidas después de aplicar los distintos métodos de clasificación a las curvas DSC obtenidas mediante una termobalanza de análisis simultáneo. Lo primero que llama la atención es que las curvas DSC poseen un menor poder discriminante que las curvas TGA. Sin embargo, se consiguen muy buenos resultados cuando se intenta distinguir entre frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales o australes (Tablas 2.7 y 2.8). También, en este caso, se consiguen mejores resultados empleando los métodos K- NPFDA

y Knn-NPFDA (obteniendo soluciones similares en ambos). En el mejor de los casos, se ha obtenido una probabilidad de clasificación exitosa igual a 0.8, en el rango comprendido entre 322.5 y 485°C. Este intervalo corresponde a la zona de máxima velocidad de degradación de la celulosa y lignina, referenciado por varios autores [18, 20, 25]. Por lo tanto, las curvas DSC tienen un mayor poder de discriminante entre especies en dicho intervalo. Estas diferencias pueden deberse a la naturaleza y composición de la lignina [13].

En el caso de clasificación entre las siete especies, los resultados son mucho peores que utilizando las curvas TGA. Los mejores métodos son de nuevo el K-NPFDA y el Knn-NPFDA, con una probabilidad de clasificación correcta óptima igual a 0.60 para el intervalo 322.5-347.5°C. Así, utilizando el K-NPFDA, únicamente se obtienen buenos resultado en la clasificación del eucalipto, castaño y (Tabla 2.9), pero los dos tipos de pinos se confunden y las curvas de haya se clasifican a menudo como curvas de roble ($P = 0.29$). De hecho, estos dos últimos pares de especies tienen propiedades mecánicas, la dureza y densidades muy similares [3].

En la Tabla 2.8 se mide el poder de predicción de una nueva muestra de la que no se sabe su clase, a partir de una muestra de entrenamiento de 42 elementos. La muestra de test se compone de siete nuevas curvas, seis de las cuales se han clasificado con éxito ($P = 0.86$) dentro de los tres grupos generales. Es algo lógico ya que el error se ha producido en el grupo más heterogéneo (frondosas boreales y tropicales).

Tabla 2.7. Probabilidades de predicción y los intervalos óptimos obtenidos por cada método de clasificación. Los datos DSC se probaron con 3 (frondosas boreales, maderas blandas, otras maderas duras) y 7 clases.

Métodos	Clasificación con 3 grupos		Clasificación con 7 grupos	
	Interv. ópt. (°C)	Prob. de pred.	Interv. ópt. (°C)	Prob. de pred.
K-NPFDA	322.5-485	0.80	322.5-472.5	0.57
Knn-NPFDA	322.5-485	0.80	322.5-347.5	0.60
B	330-575.5	0.60	325-375	0.46
B-PCA	330-575.5	0.67	325-375	0.38

Tabla 2.8. Probabilidades de clasificación correcta en 3 clases diferentes (frondosas boreales, coníferas y otras maderas duras) obtenidas por K-NPFDA de clasificación no paramétrica, usando las curvas DSC

Métodos	Estimadas	Reales		
		Frondosas boreales	Coníferas	Otras frondosas
K-NPFDA	Frondosas boreales	0.9	0.29	0.21
	Coníferas	0.05	0.71	0
	Otras frondosas	0.1	0	0.79

Tabla 2.9. Las probabilidades de clasificación correcta en 7 clases diferentes (castaño, roble, pino insignis, pino silvestre, haya, eucalipto y jatobá) obtenidas por el método K-NPFDA, a partir de datos DSC.

Métodos	Estimadas	Reales						
		Castaño	Roble	P. Insigne	P.Rojo	Haya	Eucalipto	Jatobá
K-NPFDA	Castaño	0.86	0.14	0	0.14	0	0	0.14
	Roble	0	0.57	0.14	0	0.14	0.14	0.14
	P. Insigne	0	0	0.29	0.29	0	0	0
	P. Rojo	0	0	0.43	0.29	0	0	0
	Haya	0	0.29	0.14	0.29	0.43	0	0
	Eucalipto	0	0	0	0	0	0.86	0.14
	Jatobá	0.14	0	0	0	0.29	0	0.71

Tabla 2.10. Probabilidades de clasificación correcta en 3 clases diferentes (frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales y australes) por K-NPFDA, utilizando una muestra de entrenamiento con 42 curvas DSC. Probabilidades de clasificación correcta de una nueva muestra con 3 curvas.

322.5 - 485.5 °C		Reales			
K-NPFDA	Estimadas	Frondosas boreales	Coníferas	Otras frondosas	
Muestra	Frondosas boreales	0.94	0.33	0.33	
Entrenamiento	Coníferas	0	0.67	0	
	Otras frondosas	0.06	0	0.67	
P=0.79	Nueva	1	0	0.5	
	Muestra	Coníferas	0	1	0
	P=86	Otras frondosas	0	0	0.5

2.2.5. Conclusiones

Se ha observado que la transformación de los datos funcionales ayuda de manera significativa a distinguir entre los grupos más generales (frondosas y coníferas) y también entre especies.

Se ha demostrado que es posible identificar diferentes tipos de madera empleando sus curvas TG como característica discriminante (P de clasificación correcta = 0.91). Asimismo, se ha logrado distinguir entre frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales o australes (P de clasificación correcta = 0.94). Los resultados son comparables, y en muchos casos mejores, al obtenido por otras técnicas que emplean el procesamiento de imágenes o de espectros como característica discriminante.

En general, el rango de temperaturas correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa y, en menor medida, de lignina y celulosa, es el rango donde se encuentran más diferencias entre especies, utilizando curvas TG.

Las curvas DSC, obtenidas mediante una termobalanza de análisis simultáneo, presentan un menor poder discriminante que las curvas TG. Sin embargo, se obtienen muy buenos resultados cuando se intenta distinguir entre frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales o australes (P clasificación correcta = 0.8) y entre ciertas especies de madera (castaño, jatobá y eucalipto).

El rango de temperatura correspondiente a la máxima velocidad de descomposición de la lignina y la celulosa, es el rango donde se han encontrado más diferencias entre especies usando las curvas DSC como característica discriminante.

La obtención de estos intervalos óptimos, hacen factible la elaboración de una futura base de datos donde se acorte el tiempo de experimentación.

En general, los métodos basados en la regresión funcional no paramétrica, K-NPFDA y Knn-NPFDA, desarrollados mediante la aplicación de la versión funcional del estimador de Nadaraya Watson, han proporcionado probabilidades de clasificación correcta superiores a los métodos basados en el algoritmo Adaboost, y con tiempos de ejecución mucho más bajos.

2.3. Clasificación mediante curvas TG y LDA

2.3.1. Motivación

Hasta ahora se han aplicado cuatro métodos que pertenecen a un mismo ámbito específico: clasificación no paramétrica a partir de datos funcionales. Como consecuencia, inmediatamente surgen estas preguntas: ¿es posible aplicar métodos tradicionales de clasificación a partir de las curvas de análisis térmico?, ¿podrían aplicarse con éxito?, ¿serían competitivos con respecto a los métodos no paramétricos funcionales?

La primera idea que surge para responder a las preguntas anteriores es la aplicación de uno de los métodos paramétricos de clasificación más comunes: análisis discriminante lineal (LDA) [31, 32]. ¿Es posible? Directamente no, dada la estructura de los datos estudiados. Es decir, se dispone únicamente de 49 muestras, un número muy inferior al de características, que se corresponden con los casi 1200 puntos de los que dispone cada curva (evaluados cada 0.5°C); como consecuencia, es imposible aplicar el método discriminante lineal. La alternativa que se presenta, estudiar intervalos con menos de 49 características, no se contempla por dos razones: en primer lugar porque los resultados no serían comparables a los obtenidos por los métodos de clasificación no paramétricos, que se estudian en rangos, como mínimo, de 100 puntos, y en segundo lugar por que si se reduce tanto el número de puntos actuaría en detrimento de la aplicación de los modelos no paramétricos impidiendo el desarrollo de toda su potencialidad. Es decir, si se reduce el número de puntos, no tiene sentido aplicar métodos de clasificación no paramétrica y, si se mantiene, es imposible aplicar métodos tradicionales no paramétricos como el LDA. Además, los puntos en cada curva presentan una fuerte dependencia, de hecho siguen una relación funcional marcada, contradiciendo una de las hipótesis de partida del modelo LDA, la independencia.

Llegados a este punto, se proponen dos soluciones. La primera consiste en reducir el número de características en cada intervalo mediante el uso del LDA a partir del análisis de componentes principales (PCA). Se ha definido un número

máximo de 48 componentes evaluadas en cada uno de los intervalos que se han estudiado por los métodos no paramétricos. Las puntuaciones de las componentes principales actúan como características independientes en cada uno de los rangos de temperatura. La segunda solución se obtiene a partir del ajuste de las 49 curvas según un modelo paramétrico no lineal basado en una suma de funciones logísticas generalizadas. Ya se ha comentado la condición funcional de las curvas TG, de hecho se pueden referenciar diversos trabajos relacionados con la expresión de estas curvas según el ajuste mencionado [33-35]. Por tanto, se pueden aprovechar los 17 parámetros de ajuste de cada curva, en el intervalo de temperatura completo, para definir el vector de características necesario en la clasificación LDA. Una vez obtenidas las nuevas características se ha considerado interesante comparar los resultados obtenidos mediante LDA con los que se consiguen gracias a dos técnicas alternativas ampliamente utilizadas: máquinas del vector soporte (SVM) y bayes naive [31, 32, 36].

El resultado del ajuste paramétrico aporta información adicional acerca de la cinética de degradación de la madera. De hecho todavía no se había aplicado este modelo de suma de logísticas para definir la trayectoria de degradación (TG) de este material. El número de componentes logísticas resultantes y sus parámetros han de aportar una estimación de los intervalos de degradación y el porcentaje en peso de cada componente para este caso particular. Resulta de gran interés la comparación de los resultados obtenidos con las referencias aportadas en el epígrafe 2.2.

2.3.2. Ajuste paramétrico no lineal de las curvas TG

Modelo paramétrico de suma de logísticas

En esta sección se propone construir un modelo de regresión no lineal definido por una serie de funciones logísticas, para posteriormente aplicarlo en el ajuste de las curvas TG. La idea nace debido a que el camino de degradación (curvas TG) de los distintos elementos simples que forman a un material más complejo, presenta siempre una forma sigmoide, más o menos asimétrica. asumiendo que cada sigmoide se corresponde con una función logística, se puede establecer la suposición de que la suma de los procesos de degradación de los elementos simples define el proceso de degradación del material más complejo. Tradicionalmente se han aplicado una gran variedad de modelos a la cinética de degradación de la madera; la mayoría de ellos modelos exponenciales relacionados con la ecuación de Arrhenius [17-25]. Pero en los últimos años ha surgido una variante desarrollada por S. Naya, R. Cao y R. Artiaga para materiales compuestos por cadenas de carbono, que no es sino otra que el modelo de mezcla de logísticas [33-35]. El modelo que a continuación se muestra es, a su vez, una variante del anteriormente referenciado. En lugar de emplear las logísticas simétricas habituales, se ha empleado como base la logística generalizada, donde el parámetro ζ permite una cierta asimetría en cada proceso. De hecho, esta asimetría se ha observado al obtener las curvas TG de los componentes de la madera por separado (celulosa, lignina y hemicelulosa) [18, 19, 24].

Basándonos en la idea de que cada una representa la cinética de descomposición de los componentes simples de la muestra, se propone la siguiente expresión para modelizar las pérdidas de peso del material $Y(t)$, con la temperatura t :

$$Y(t) = \sum_{i=1}^K c_i \left(1 - \frac{1}{(1 + \tau_i \cdot e^{-b_i \cdot (t-m_i)})^{1/\tau_i}} \right) \quad (2.7)$$

donde c_i representa el valor inicial de cada componente del modelo, m_i representa la temperatura a la que acaece la máxima velocidad de pérdida de peso, b_i está relacionado con la velocidad de pérdida de peso y τ con la asimetría del proceso de degradación. Por otra parte, k es el número de procesos simples o escalones de degradación necesarios para explicar $Y(t)$.

La idea inicial parte de buscar una función matemática que se ajuste lo mejor posible a los datos reales obtenidos para las curvas termogravimétricas. Las funciones candidatas a estimar estas curvas $(t, (Y(t)))$, deben de verificar que para valores grandes de t ($t \rightarrow \infty$) las respuestas $(Y(t))$ deben tender a 0, lo que obliga a que los parámetros b_i tienen que ser positivos (se ha modificado la expresión de cada logística a tal fin: 1- logística generalizada), mientras que al inicio del proceso ($t = 0$) la función debe tender al peso de la muestra en cada momento; por tanto, los valores c_i representan el porcentaje en peso de cada componente individual i , con respecto al total de la muestra. Los distintos procesos estarían marcados por los “escalones” de cada experimento.

Los distintos parámetros se estiman gracias a la aplicación del método de mínimos cuadrados no lineales. El ajuste fue optimizado minimizando del error cuadrado medio (ASE) [32-35] mediante el algoritmo de aproximación de Nelder-Mead [37].

Se pueden utilizar diversos paquetes estadísticos para realizar esta tarea. En este caso, se ha elegido el software Fityk.

Aplicación del modelo: obtención de parámetros

Uno de los problemas a la hora de efectuar el ajuste es elegir partir de qué valores iniciales de los parámetros se comienza la estimación. Para este fin puede observarse la propia curva TG e intentar aproximar una solución factible. El uso del software Fytik permite hacer una aproximación visual de la solución inicial a partir de la cual comenzar el ajuste. Para el caso particular de la madera, se conoce el número de componentes y, de forma aproximada, el peso de cada uno en la regresión y su intervalo de degradación; por tanto se establecen las siguientes condiciones iniciales genéricas:

- Segunda logística: $c_2 = 20$, $\tau_2 = 1$, $b_2 = 0,1$, $m_2 = 300$
- Tercera logística: $c_3 = 20$, $\tau_3 = 1$, $b_3 = 0,1$, $m_3 = 350$

- Cuarta logística: $c_4 = 20$, $\tau_4 = 1$, $b_4 = 0,005$, $m_4 = 400$
- $Cte = 20$.

Todas las condiciones iniciales han sido elegidas conforme a la estructura de los procesos de degradación de cada uno de los componentes de la madera. Así, la logística 1 está relacionada con la pérdida de agua de la muestra, teniendo lugar a una temperatura alrededor de 100°C , por lo que representa el primer escalón de degradación o pérdida de peso. Si se continua calentando la muestra comienza a descomponerse la hemicelulosa. Por esta razón se construye una logística 2: con un peso relativo en la regresión total de un 20wt %, $c = 20$, simetría inicial, $\tau = 1$, velocidad de degradación relativamente rápida, $b = 0,1$, y máxima velocidad de pérdida de masa a 300°C , $m = 300$. El siguiente proceso en comenzar es el de la celulosa (logística 3), cuyo máximo se alcanza entorno a 350°C , $m = 350^\circ\text{C}$. La logística 4 representa el proceso de degradación de la lignina, mucho más suave, $b = 0,005$, cuyo máximo se puede alcanzar entorno a 400°C . Por último, siempre existe una proporción de materia inorgánica que no se degrada, que en este caso se representa por una constante. Se ha dejado una cierta holgura en los parámetros c para no condicionar el ajuste. Para más información acerca de los intervalos y velocidad de degradación, además de las proporciones de los constituyentes de la madera, consúltese el apartado 2.2. de este mismo capítulo.

La elección de 4 logísticas, una para la evaporación del agua y las otras tres correspondientes a la hemicelulosa, celulosa y lignina, se ha realizado para obtener los parámetros que definan la degradación de cada componente. Como las especies de madera se distinguen principalmente debido a las características de sus tres componentes, será posible asociar los ligeros cambios en el valor de los parámetros a las distintas especies de madera: en definitiva, será posible clasificar los tipos de madera según los parámetros que definen cada componente.

A continuación se muestra un ejemplo de los 49 ajustes realizados. La muestra elegida es de castaño. En primer lugar se ajustan únicamente dos logísticas, en segundo lugar 3 y, por último 4. Es fundamental encontrar un ajuste lo más perfecto posible. Una ligera desviación de la trayectoria de los datos reales en el escalón principal de degradación puede ocasionar una gran pérdida de información, ya que los procesos están muy solapados.

Por otra parte, se ha realizado un contraste no paramétrico de bondad de ajuste, desarrollado por Cao y Naya [38] que demuestra que el modelo de 5 componentes es adecuado (4 logísticas y la constante) El test compara el ajuste obtenido por el método no lineal de suma de logísticas con la estimación que se obtiene aplicando un método de regresión no paramétrica (mediante el estimador polinómico local lineal) . El resultado del test indica que se cumple la hipótesis nula, pues la aproximación normal dio un p-valor de 0.8 (> 0.05), es decir, las curvas TG están convenientemente explicadas mediante el modelo de 5 componentes (4 logísticas y 1 constante). En el caso de un modelo con 3 componentes (2 logísticas y una constante), la hipótesis de que los datos provienen de un modelo no lineal no se cumple, pues el p-valor es prácticamente 0. Lo mismo

acontece con el modelo de 4 componentes (3 logísticas y la constante). Por lo tanto, el modelo que mejor explica los datos es el que dispone de 4 logísticas.

Éste es un resultado muy importante, pues permite relacionar cada logística con el proceso de degradación simple correspondiente. Así, atendiendo al intervalo de temperaturas donde se produce la caída de cada logística, a las referencias bibliográficas y, en definitiva, al valor de sus parámetros, es posible asignar a cada una de ellas los procesos de degradación de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, además del proceso de evaporación del agua. De esta forma se tiene información de la cinética de degradación en este caso particular, pudiéndose comparar con los resultados de otros estudios [18-25].

Por otro lado, hay que recordar que el objetivo fundamental de este ajuste es proporcionar un vector de parámetros que caracterice a todos los componentes de la madera (tres más el agua) para luego poder llevar a cabo la mejor clasificación posible mediante LDA. Por ello, el resultado del test es importante sobre todo en este caso:

Sabiendo que logística corresponde a cada componente de la madera, se puede ordenar una matriz de forma que cada fila se corresponda con una especie de madera y cada columna con un parámetro del ajuste son cada muestra de madera y las columnas Si, además, los parámetros se ordenan de forma que las 4 primeras columnas se correspondan con los parámetros de la logística asociada a la pérdida de agua, los 4 siguientes a la logística asociada a la degradación de la hemicelulosa, los siguientes 4 a la degradación de la celulosa, los 4 subsiguientes a la lignina y, por último, la constante a la materia inorgánica que no se degrada, se podrán clasificar las diferentes especies de madera atendiendo a las diferencias que puedan existir en el proceso de degradación de cada componente. Es decir, atendiendo a toda la información de sus parámetros: velocidad de degradación, porcentaje en peso de la muestra total, temperatura a la que se alcanza la máxima velocidad de degradación, etc.

En la siguiente tabla se muestran los vectores de características o parámetros medios por cada especie. En este caso, por razones de espacio, los vectores aparecen representados por columna. Se han ordenado cuidadosamente los parámetros y las componentes. Es imprescindible comparar cada logística con su correspondiente (lignina con lignina, hemicelulosa con hemicelulosa). Para ordenar correctamente cada componente se atiende al valor de sus parámetros, sobre todo el m , que da una idea de la aparición de cada proceso de degradación.

Por tanto, ordenando las logísticas según su parámetro m :

- La logística 1 se corresponde con la pérdida de agua, pues es la que primero aparece y en el rango de temperaturas referenciado.
- La logística 2 se corresponde con la degradación de la hemicelulosa.
- La tercera logística se corresponde con la degradación de la celulosa.
- La logística 4 se corresponde con la degradación de la lignina.

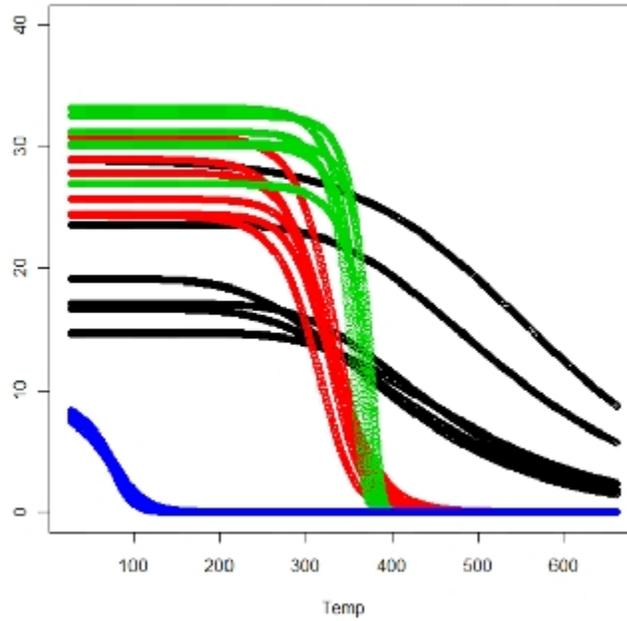


Figura 2.3: Componentes logísticas para las 7 muestras de castaño

Esto viene refrendado por el valor de los demás parámetros. Por ejemplo, se sigue íntegramente la tendencia $\beta_{celulosa} > \beta_{hemicelulosa} > \beta_{lignina}$ y casi prácticamente $c_{celulosa} > c_{hemicelulosa} > c_{lignina}$. Estos resultados están de acuerdo en grandes líneas con los obtenidos en otros trabajos y por otros métodos [18-24].

Tabla 2.11. Parámetros medios para cada tipo de madera, obtenidos mediante el modelo de suma de logísticas

Clase	Roble	Haya	Castaño	Eucalipto	Jatobá	P. Rojo	P. Insigne
c_1	7.9951	7.9906	8.6040	9.7013	9.9257	4.9610	9.7824
τ_1	3.1955	3.1711	2.0690	3.0329	5.3579	2.2225	3.4302
b_1	0.0836	0.0938	0.0769	0.0882	0.1044	0.0828	0.0847
m_1	90.5320	80.4176	81.8460	82.5284	86.7728	81.8277	78.1400
c_2	27.4017	29.2403	21.0457	23.9794	23.2791	27.8399	27.1316
τ_2	0.0790	0.2275	0.1052	0.0047	0.0030	1.2189	1.1910
b_2	0.0332	0.0382	0.0335	0.0286	0.0250	0.0492	0.0460
m_2	301.5792	306.0473	291.8806	291.5216	305.5564	328.6710	327.8781
c_3	29.3188	29.7687	24.7077	28.5670	26.6340	33.1934	30.8977
τ_3	3.5450	4.2450	3.2999	2.7809	3.0637	5.4580	6.0224
b_3	0.2325	0.2446	0.2531	0.2131	0.2027	0.2677	0.2786
m_3	364.8570	369.6605	337.1261	354.4944	371.1307	378.8810	373.0536
c_4	21.5956	19.3565	32.4941	22.7997	23.6703	18.5885	19.5259
τ_4	0.4583	0.2579	0.2676	0.2681	0.3625	0.0002	0.0945
b_4	0.0082	0.0086	0.0063	0.0075	0.0070	0.0072	0.0079
m_4	430.8754	422.7350	460.5800	423.3407	454.9354	399.9920	430.9751
<i>Cte</i>	14.7001	14.4383	13.7637	16.0083	18.2439	15.8298	14.2145

2.3.3. Clasificación mediante análisis discriminante lineal

Todos los resultados obtenidos en este apartado se han obtenido utilizando las librerías *lda* y *kernlab* de R y las correspondientes librerías de Matlab para aplicar el método de Bayes Naive. Así mismo, todas las estimaciones realizadas se corresponden con el método de validación cruzada, que es el procedimiento utilizado para comparar y validar los métodos.

Mediante los parámetros del ajuste

Teniendo los parámetros ordenados según las directrices del apartado anterior, se ha aplicado el método de clasificación LDA, con el fin, en primer lugar, de clasificar entre maderas duras y maderas blandas. El resultado es inmejorable pues el método es capaz de clasificar las 35 muestras de maderas duras y las 14 muestras de maderas blandas sin cometer un solo fallo. Se obtiene un 100 % de clasificación correcta.

El siguiente paso es clasificar en tres grupos principales las diferentes muestras. Con este paso se pretende distinguir también entre maderas duras o frondosas boreales y frondosas tropicales o australes. En la siguiente tabla puede observarse el resultado. En este caso se ha representado la probabilidad de clasificación en cada grupo. Como se observa, únicamente se clasifica erróneamente una muestra de frondosas boreales, de un total de 21: la confusión no sobrepasa la probabilidad de 0.05, en tanto por uno. Se demuestra que el método discriminante lineal es capaz de discernir entre frondosas boreales y otras frondosas con un 100 % de efectividad. La probabilidad de clasificación correcta global es de 0.98 en tanto por uno. La aplicación del método LDA, a partir de los parámetros de ajuste, para discernir entre tres grupos de maderas diferentes ha resultado

un éxito. esta es de nuevo una prueba de la bondad del ajuste anteriormente realizado.

Tabla 2.12. Probabilidades de clasificación correcta en 3 clases diferentes (frondosas boreales, coníferas y otras frondosas) obtenidas por LDA, utilizando datos TGA.

Prob. Clas Correcta=0.98	Clases Reales			
	Clases Estimadas	Frondosas boreales	Coníferas	Otras frondosas
Frondosas boreales		0.95	0	0
Coníferas		0.05	1	0
Otras frondosas		0	0	1

Seguidamente se muestran los resultados cuando se intenta clasificar entre la 7 diferentes especies de madera (Tabla 2.13).

Tabla 2.13. Probabilidades de clasificación correcta en 7 clases diferentes (castaño, roble, pino insignis, pino rojo, haya, eucalipto y jatobá) obtenidas por LDA, bayes naive y SVM, utilizando datos TGA.

Métodos	Estimadas	Reales						
		Roble	Haya	Castaño	Eucalipto	Jatobá	P.Rojo	P. Insignis
LDA P=0.86	Roble	0.57	0	0	0.14	0	0	0
	Haya	0.29	1	0	0	0	0	0
	Castaño	0	0	1	0	0	0	0
	Eucalipto	0.14	0	0	0.86	0	0	0
	Jatobá	0	0	0	0	1	0	0
	Pino Rojo	0	0	0	0	0	0.86	0.29
	P. Insigne	0	0	0	0	0	0.14	0.71
Bayes Naive P=0.61	Roble	0.57	0.43	0	0.29	0.14	0	0
	Haya	0.29	0.57	0	0	0	0	0
	Castaño	0	0	0.86	0	0.14	0	0
	Eucalipto	0.14	0	0.14	0.71	0	0	0
	Jatobá	0	0	0	0	0.71	0	0
	Pino Rojo	0	0	0	0	0	0.43	0.57
	P. Insigne	0	0	0	0	0	0.57	0.43
SVM P=0.80	Roble	0.71	0.43	0	0.14	0.14	0	0
	Haya	0.29	0.57	0	0	0	0	0
	Castaño	0	0	0.86	0	0	0	0
	Eucalipto	0	0	0.14	0.86	0	0	0
	Jatobá	0	0	0	0	0.86	0	0
	Pino Rojo	0	0	0	0	0	0.86	0.14
	P. Insigne	0	0	0	0	0	0.14	0.86

La aplicación del LDA para clasificar entre las distintas especies de madera a partir de los 17 parámetros o características de cada muestra, arroja un resultado sorprendente. Con sólo 17 características se consigue una probabilidad de correcta clasificación del 86 %. Si se observan las probabilidades de clasificación correcta en cada clase particular, salta a la vista que sólo existe una confusión de cierta importancia en el modelo: hay un porcentaje alto de estimación de muestras de roble como si fueran de haya (29 %) y en menor medida como si fueran de eucalipto (14 %). De hecho, esto era de esperar dada la similitud de propiedades entre las dos primeras y dado también el estudio preliminar que se ha hecho en este capítulo, utilizando el Anova funcional. Sin embargo, tanto el haya como el castaño y la madera de jatobá son identificadas el 100 % de las veces. También se obtienen magníficos resultados con la madera de pino rojo y eucalipto (sólo una de las muestras de cada especie se clasifican erróneamente). En el caso del pino insigne, se han obtenido resultados aceptables (sólo dos equivocaciones de 7, pero lo realmente interesante es que, de producirse confusión en los dos tipos de pino ésta se establece únicamente entre las dos coníferas, nunca con otra madera. Hecho que no deja de ser coherente debido a la naturaleza de las dos maderas (lo que avala otra vez la bondad del ajuste no lineal de partida). No obstante el ajuste es bueno y la confusión relativamente baja. El único resultado susceptible de mejora es el de las muestras de roble.

Por esto mismo se ha juzgado oportuno aplicar dos métodos de clasificación adicionales: bayes naive y SVM. Ambos diferentes y ampliamente utilizados.

Los resultados del Bayes Naive son bastante pobres en comparación con los del LDA. Sólo se consigue una probabilidad de éxito global igual al 61 %.

Sin embargo los resultados son diferentes al aplicar las SVM. Con el fin de utilizar la combinación de parámetros más adecuada, se ha evaluado el error de validación cruzada (o lo que es lo mismo, probabilidad de mala clasificación) en 131 valores diferentes de σ (de 1 a 130) y en 5 valores diferentes de C (esto es, 1, 10, 30, 50, 100). Para este intervalo se ha encontrado el óptimo en $\sigma_{\text{óptimo}} = 120$ y $C_{\text{óptimo}} = 50$. Para estos dos valores, la probabilidad de clasificación correcta utilizando SVM es del 80 %. Muy ligeramente menor al resultado obtenido pro LDA. No obstante la información que arroja es complementaria al primer modelo. Es decir, gracias al empleo de las SVM se consigue evitar la confusión entre roble y eucalipto (por desgracia no entre roble y haya) y disminuir la existente entre pino insigne y pino rojo. Las SVM resultan más fuertes allí donde el método LDA es más débil y viceversa. La conjunción de los dos métodos permite clasificar con éxito todos los tipos de madera, partiendo para ello de los parámetros ajustados por un modelo no lineal de suma de logísticas.

Mediante PCA

El último paso de este trabajo consiste en comparar los resultados obtenidos anteriormente, a partir de los modelos no paramétricos, con los obtenidos a partir de un modelo tradicional LDA. El problema de dimensión de la matriz de datos queda solventado mediante el uso del análisis de componentes principales de forma que se reduce el número de características en cada intervalo estudia-

do. Por tanto, se ha definido un número máximo de 48 componentes evaluadas en cada uno de los intervalos estudiados por los métodos no paramétricos. Las puntuaciones de las componentes principales actúan como características independientes en cada uno de los rangos de temperatura.

La aplicación de este procedimiento a las curvas TG ha dado como resultado la siguiente matriz de confusión (Tabla 2.14), correspondiente al intervalo de temperaturas donde se alcanza la mínima probabilidad de clasificación incorrecta (evaluada por el error de validación cruzada).

Tabla 2.14. Probabilidades de clasificación correcta en 7 clases diferentes (castaño, roble, pino insignis, pino rojo, haya, eucalipto y jatobá) obtenidas LDA a partir del análisis de componentes principales, usando datos TGA.

LDA	55-277°C	Castaño	Roble	P. Insigne	P. Rojo	Haya	Eucalipto	Jatobá
PCA P=0.94	Roble	1	0	0	0	0	0.14	0
	Haya	0	1	0	0	0	0	0
	Castaño	0	0	1	0	0	0	0
	Eucalipto	0	0	0	1	0	0	0
	Jatobá	0	0	0	0	0.86	0	0.14
	Pino Rojo	0	0	0	0	0	0.86	0
	P. Insigne	0	0	0	0	0.14	0	0.86

Este último resultado ha sido obtenido en el rango de 55 a 277°C, utilizando por ello 7 componentes principales de las 48. Mediante este método se ha obtenido un resultado magnífico, el mejor resultado de todos para el caso particular de discriminar entre las 7 especies: **se ha alcanzado una probabilidad de clasificación correcta igual al 94 %**. Únicamente si confunden una muestra de haya, otra de eucalipto y otra de jatobá, sólo 3 de 49. Además, se ha conseguido clasificar correctamente al 100 % de las muestras de castaño, roble, pino insignis y pino rojo. Curiosamente el roble y el pino insignis resultaban ser las maderas más complicadas de clasificar.

Otro resultado interesante de esta tabla es el del intervalo óptimo de temperaturas. Coincide íntegramente con la pérdida de agua de la madera (asociada a la logística 1 en el ajuste no lineal) y con la primera parte de la degradación de la hemicelulosa. Esto último se puede afirmar mediante la observación de los parámetros de la segunda logística, en el apartado 2.3.3. Los valores del parámetro m_2 oscilan entre 291 y 327°C, por consiguiente, el intervalo óptimo aglutina prácticamente la primera mitad del proceso de degradación de la hemicelulosa. Este resultado está de acuerdo con la bibliografía al respecto, pues señala que uno de los elementos diferenciadores entre las especies se encuentra en las primeras etapas de degradación de la hemicelulosa [13]. También es coherente con los resultados obtenidos por los métodos no paramétricos. De hecho, los intervalos óptimos encontrados mediante los métodos no paramétricos están incluidos dentro del intervalo recientemente calculado mediante LDA y PCA.

Conclusiones

Se ha conseguido aplicar con éxito el método LDA para clasificar diferentes especies de madera a partir de las curvas termogravimétricas. Dicha aplicación se ha llevado a cabo de dos formas:

- Reduciendo el número de características mediante el análisis de componentes principales.
- Ajustando un modelo no lineal de suma de funciones logísticas. Los 17 parámetros resultantes del ajuste de las curvas TG son utilizadas como vector de características.

El empleo del LDA con PCA ha proporcionado el mejor resultado en la distinción de especies, teniendo en cuenta todos los métodos aplicados. Proporciona una probabilidad del 94 % de clasificación correcta. El intervalo en el que se obtiene este óptimo está relacionado con la pérdida de agua y la primera parte de la degradación de la hemicelulosa. Este resultado es coherente con los obtenidos mediante clasificación no paramétrica.

La aplicación del LDA a los 17 parámetros resultantes del ajuste en suma de logísticas, ha dado como resultado un 100 % de éxito en la distinción de frondosas y coníferas, un 98 % en la discriminación entre frondosas europeas, coníferas y frondosas tropicales o australes y un 86 % en la estimación de 7 especies de madera. Este es un resultado comparable a los correspondientes a los modelos no paramétricos, pero con la diferencia de utilizar únicamente 17 características. Las SVM resultan más fuertes allí donde el método LDA es más débil (clasificación del roble) y viceversa. La conjunción de los dos métodos permite clasificar con éxito todos los tipos de madera. La ejecución de las SVM es ligeramente más lenta y la probabilidad de correcta clasificación ligeramente más baja (80 %).

Aparte proporcionar las 17 características necesarias para efectuar la clasificación, el modelo no lineal de suma de logísticas generalizadas estima la cinética de degradación de cada uno de los componentes de la madera. De hecho, el número de logísticas que mejor explica los datos es 4, el mismo número de componentes de las que se compone la madera (contando el agua). El modelo permite identificar cada logística con la componente de la madera correspondiente.

2.4. Referencias

[1] Lewis I R, Daniel NW, Chaffin N C, Griffiths PR. Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types-1. *Spectrochim Acta A, Mol Biomol Spectrosc.* 1994; 50: pp. 1943-58.

- [2] Miller RB. Structure of Wood. In: Wood handbook-Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory;1999.
- [3] Guindeo Casasús A, García Esteban L, Peraza Sánchez F, Arriaga Martitegui F. Especies de maderas. Madrid: Asociación de investigación técnica de las industrias de la madera y corcho (AITIM); 1997.
- [4] Gu I Y , Andersson H , Vicen R. Automatic Classification of Wood Defects Using Support Vector Machines. Wood Sci Technol. 2009; doi: 10.1007/s00226-009-0287-9.
- [5] Lapinen J, Smolander S, Korhonen M. Wood Surface inspection system based on generic visual features. Industrial applications of neural networks. In: Fogelman F, Gallinari SP, editors. World Scientific. Paris; 1998.
- [6] Watanabe K, Hart JF, Mansfield SD, Avramidis S. Near-infrared technology applications for quality control in wood processing. In: The future of quality control for wood & wood products. The final conference of COST action E53. 2010. <http://cte.napier.ac.uk/e53>. Accessed 25 May 2010.
- [7] Fuentealba C, Simon C, Choffel D, Chawentier P, Massons D. Wood Products Identification by Internal Characteristics Readings. 2004 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT). 2004; doi : 10.1109/ICIT.2004.1490171.
- [8] Cavalin P, Oliveira L S, Koerich AL, Britto AS. Wood defect detection using grayscale images and an optimized feature set. In: Proc. IEEE Ind. Electron (IECON); 2006. pp. 3408-412.
- [9] Yang H, Lewis IR, Griffiths PR. Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types. 2. Kohonen self-organizing maps. Spectrochimica Acta Part A. 1999; 55: pp. 2783-91.
- [10] Lavine B K, Davidson C E, Moores AJ, Griffiths PR. Raman Spectroscopy and Genetic Algorithms for the Classification of Wood Types. Appl Spectrosc. 2001; 55: pp. 960-6.
- [11] Piuri V, Scotti F. Design of an automatic wood types classification system by using fluorescence spectra. IEEE transactions on systems, man, and cybernetics-part C: applications and reviews. 2010; 40: pp. 358-66.
- [12] Khalid M, Lee ELY, Yusof R, Nadaraj M. Design of an intelligent wood species recognition system. Int. J. Simul. Syst., Sci. Technol. 2008; 9: pp. 9-19.
- [13] Nuopponen MH, Birch GM, Sykes RJ, Lee SJ, Stewart DJ. Estimation of wood density and chemical composition by means of diffuse reflectance mid-infrared Fourier transform (DRIFT-MIR) spectroscopy. Agric. Food Chem.2006; 54: pp. 34-40.
- [14] F. Ferraty, P. Vieu, Nonparametric Functional Data Analysis: Theory and Practice. Springer Series in Statistics. Berlin: Springer; 2006.
- [15] Ramsay JO, Silverman BW. Functional data analysis. Springer; 1997.
- [16] Ramsay JO, Silverman BW. Applied functional data analysis. Springer; 2005.
- [17] Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel. 1996; 75: 987-98.

- [18] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007; 86: pp. 1781-8.
- [19] Gašparovič L, Koreňová Z, Jelemenský L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. In: *Proceedings 36th international conference of SSCHE*. Tatranské Matliare; 2009. pp. 178p-1-14.
- [20] Roberts AF. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion & Flame*. 1970; 14: pp. 261-72.
- [21] Alén R, Kuoppala E, Pia O. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1996; 36: pp. 137-48.
- [22] Grønli MG, Várhegyi G, Blasi C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002; 41: 4201-08.
- [23] Müller-Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, Müller U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2003; 68-69: pp. 231-49.
- [24] Wang S, Wang K, Liu Q, Gu Y, Luo Z, Cen K, Fransson T. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances*. 2009; 27: pp. 562-7.
- [25] Mohan D, Pittman, Jr. CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energ Fuel*. 2006; 20: 848-89.
- [26] Bühlmannand P, Hothorn T. Boosting algorithms: regularization, prediction and model fitting. *Statistical Science*. 2007; 22: 477-505.
- [27] Prime RB, Bair HE, Gallagher PK, Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA). In: *Menczel JD, Prime RB, editors. Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. San Jose: John Wiley & Sons; 2009. pp. 241-311.
- [28] R Development Core Team (2008), *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, URL <http://www.R-project.org>.
- [29] López-Granados F, Peña-Barragán JM, Jurado-Expósito M, Francisco-Fernández M, Cao R, Alonso-Betanzos A, Fontenla-Romero O. Multispectral classification of grass weeds and wheat (*Triticum durum*) using linear and nonparametric functional discriminant analysis and neural networks. *Weed Research*. 2008; 48: pp. 28-37.
- [30] Fraiman R, Muniz G. Trimmed means for functional data. *Test*. 2001; 10: 419-40.
- [31] Peña, D. *Análisis de datos multivariantes*. McGraw-Hill. Madrid, 2002.
- [32] Hernández Orallo, J, Ramírez Quintana, MJ, Ferri Ramirez C. *Introducción a la minería de datos*. Pearson-Pentice Hall. Madrid, 2004.
- [33] Cao R, Naya S, Artiaga R, García A, Varela A. Logistic approach to polymer degradation in dynamic TGA. *Polym. Degrad. Stabil.* 2004; 85:667-74.
- [34] Artiaga R, Naya S, Cao R, Barbadillo F, Fuentes A. Application of mixture models to the study of polymer degradation by TGA. In: *Albertov LB, editor. Polymer degradation and stability. Research developments*. New York: Nova Science Publishers, 2007, 91-105.
- [35] Naya S, Cao R, de Ullibarri I, Artiaga R, Barbadillo F, Garcia A. Logistic mixture model versus Arrhenius for kinetic study of material degradation by

dynamic thermogravimetric analysis. J. Chemometrics 2006; 20:158-63.

[36] Vapnik, V. Statistical learning theory. Wiley, 1998.

[37] Nelder, J.A., and Mead, R.. A simplex method for function minimization, The Computer Journal, 1964, 7, 308-313.

[38] Cao R, Naya S. Nonlinear regression checking via local polynomial smoothing with applications to thermogravimetric analysis. J. Chemometrics 2009; 23: 275-282.

Capítulo 3

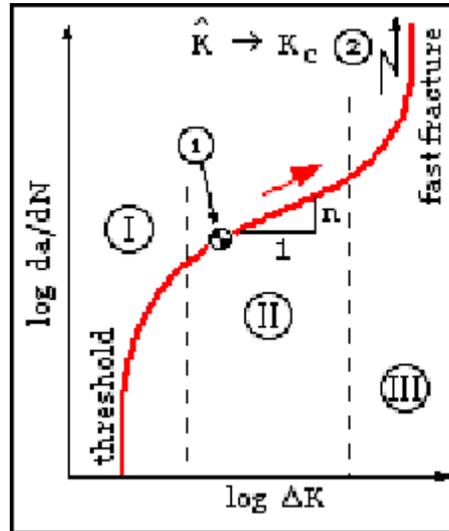
Simulación del crecimiento de grietas

Mediante la utilización de un modelo de degradación, en este caso un modelo de crecimiento de grieta sometida a esfuerzos de fatiga, se pretende realizar predicciones sobre el tiempo de fallo de un material.

Para efectuar las predicciones se ha desarrollado un nuevo enfoque a partir del modelo de Parish. Se ha buscado optimizar dicho enfoque y compararlo con otros ya existentes como el de Pinheiro y Bates (1995) [1, 2]. Es importante señalar que tanto el modelo de Pinheiro y Bates como el propuesto en este capítulo se encuadran dentro del campo de los modelos mixtos [2]. Existe una variabilidad entre las distintas curvas obtenidas para un mismo material, ensayado en las mismas condiciones. Por lo tanto no se puede hablar de un tiempo de fallo, sino de una distribución de tiempos de fallo para un material dado y unas condiciones de ensayo determinadas. Es esta función la que se pretende estimar mediante los modelos de Pinheiro y Bates, donde se realiza la estimación gracias a la aplicación de un modelo de regresión no lineal de efectos mixtos, suponiendo que los parámetros C y m del modelo de Parish [3] siguen una distribución multinormal [2]. El modelo desarrollado en este capítulo busca la misma estimación pero a partir de la regresión spline, a partir de un modelo lineal de efectos mixtos.

Volviendo al estudio de crecimiento de grietas en un material, este es de fundamental importancia en elementos estructurales. Siendo todavía un problema todavía abierto objeto de estudio de la mecánica, la ciencia, tecnología y resistencia de materiales, ingeniería matemática... la estadística.

En el Apéndice B se adjuntan el código con las funciones empleadas en la simulación.



3.1. Notas sobre el crecimiento de de grietas

Digamos que en un primer momento el material en equilibrio: es estable dimensionalmente y útil para su función. Pero se encuentra sometido a esfuerzos constantes o cíclicos (fatiga) que provocan en él algo parecido a una enfermedad. La aparición de una grieta. A consecuencia de esto entra en un proceso de degradación irreversible hasta el colapso o la inutilidad.

Tradicionalmente se distinguen tres etapas diferenciadas en el crecimiento de una grieta [3]:

1. Iniciación.
2. Propagación estable.
3. Inestabilidad.

Las tres aparecen claramente delimitadas en la siguiente figura, donde se representa la velocidad del crecimiento de grieta con respecto a número de ciclos:

K es el factor de intensidad de esfuerzos. Es un parámetro ideado para entender la naturaleza del proceso. A partir de un K dado (K_{th}) el material deja de lado su equilibrio dimensional y comienza un proceso de degradación. El parámetro K describe el estado de la grieta [3].

Pero, ¿en qué consisten los ensayos a fatiga?. El material se somete a esfuerzos cíclicos de amplitud contante (en este caso) siendo el tamaño inicial de la grieta a_0 . Un determinado aumento de ΔK provoca el crecimiento de una grieta que a su vez provoca un mayor crecimiento del factor intensidad de esfuerzos : $\uparrow \Delta K \implies \uparrow a \implies \uparrow \Delta K$.

Cuando el factor de intensidad de esfuerzos máximo, K_{max} , se acerca a la resistencia a la fractura, K_c , la velocidad de crecimiento de grieta según el número de ciclos, da/dN , aumenta exponencialmente. El material colapsa, rompe. Lo que se pretende en este trabajo es modelizar el crecimiento de grieta en un ensayo de fatiga tipo, con una tensión máxima y mínima fija y un tipo de probeta determinado.

¿Existe algún modelo que permita explicar la trayectoria del crecimiento de una grieta en el seno de un material?. Existen diversos métodos, pero ecuación de Parish es el modelo más usado para describir el avance de una grieta dentro de un material [3]:

$$\frac{da(t)}{dt} = C \cdot (\Delta K(a))^m \quad (3.1)$$

Se observa que es un modelo de degradación convexo, la velocidad de crecimiento de grieta aumenta al aumentar el tiempo o número de ciclos. C y m son parámetros relacionados con el tipo de material (m>4 indica materiales muy poco dúctiles. de acuerdo a lo expresado anteriormente, el factor de concentración de esfuerzos es dependiente del tamaño de grieta.

La ecuación de Parish reproduce el verdadero camino de degradación sólo en la segunda zona de crecimiento de la misma. Aún así, es muy útil pues cubre los tamaños de grieta más interesantes para los elementos estructurales. De hecho, para que un material se considere no apto no hay que esperar a que colapse por completo, pierde las propiedades mecánicas para las que fue diseñado mucho antes. Por tanto, la utilidad del modelo de Parish ha sido ampliamente demostrada.

Aún así, el modelo de Parish presenta algunos problemas:

- El parámetro C de la ecuación de Parish depende de las dimensiones de “m”. Podría generar estimaciones erróneas.
- Además, el ajuste del camino de degradación será diferente si cambian las unidades de a y t .

Por eso se proponen modelos más complicados como: [4]

$$\frac{da(t)}{dt} = C \cdot \left(\frac{\Delta K - \Delta K_{th}}{K_{fc} - \Delta K / (1 - R)} \right)^m \quad (3.2)$$

En este caso sólo no hay dependencia de los parámetros pero se sigue teniendo un ajuste diferente según las dimensiones [Castillo].

Pero, ¿cuál es el propósito de un modelo?. En este caso el modelo de Parish explica fielmente un fenómeno complejo de la manera más sencilla posible. Un modelo excesivamente complejo puede ser correcto y bello... pero puede no ser útil:

- El modelo de Parish no es estrictamente correcto .
- Es fácil de manejar.
- Proporciona estimaciones útiles del tiempo de vida de un material.
- Puede mejorarse dotándolo de un carácter estocástico.

3.2. Modelos de degradación

El modelo de crecimiento de grieta por fatiga, en particular el modelo de Parish, es lo que se llama un modelo de degradación. El camino de degradación de una unidad particular sobre el tiempo se denota por $D(t)$, $t > 0$. Los valores de $D(t)$ son muestreados en puntos discretos en el tiempo t_1, t_2, \dots . La degradación observada en la muestra i en el instante t_j es

$$y_{ij} = D_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad \text{con } i = 1, \dots, n \text{ y } j = 1, \dots, m_i \quad (3.3)$$

Donde $D_{ij} = D(t_{ij}, \beta_{1i}, \dots, \beta_{ki})$ es el valor del camino de degradación de la unidad i en el instante t_{ij} (los tiempos no necesariamente son los mismos para todas las unidades) y $\beta_{ij} \sim N(0, \sigma_\varepsilon)$ es una desviación residual para la unidad i en el instante t_j . El número total de inspecciones sobre una unidad se denota por m_i . El tiempo t puede ser tiempo real, tiempo de operación o alguna otra medida apropiada de uso como el número de ciclos en pruebas de fatiga. Para la i -ésima unidad, $\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}$ es un vector de k parámetros desconocidos. Típicamente los caminos muestrales tienen $k = 1, 2, 3$ o 4 parámetros. Algunos de los parámetros serán aleatorios de unidad a unidad. Uno o más pueden, sin embargo, modelarse como comunes para todas las unidades.

Debido a la flexibilidad de la forma de $D_{ij} = D(t_{ij}, \beta_{1i}, \dots, \beta_{ki})$, se puede, por simplicidad, modelar la variabilidad de unidad a unidad en los parámetros con una distribución normal multivariada con vector medias μ_β y matriz de covarianza Σ_β [1].

Generalmente se asume que los parámetros son aleatorios e independientes de las desviaciones ε_{ij} . Otra suposición común es que σ_ε es constante. Debido a que las y_{ij} son tomadas en serie sobre cada unidad o muestra, existe una potencial autocorrelación entre los valores, especialmente si existen muchas lecturas

estrechamente espaciadas. En muchas aplicaciones prácticas que involucran la inferencia sobre la degradación de las unidades de una población o proceso, la correlación es débil y, por tanto, dominada por la variabilidad de unidad a unidad en los valores de los parámetros, con lo que puede ignorarse. En situaciones donde la autocorrelación no puede ignorarse, puede usarse un modelo de series de tiempo para el término residual junto con métodos apropiados de estimación.

Aunque los valores de $\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}$ para las unidades individuales puede ser de interés en algunas aplicaciones (para predecir la degradación futura de una unidad particular, basada en unas pocas lecturas tempranas), el uso más común es concentrarse en los datos de degradación para hacer inferencias acerca de la población o predicciones sobre unidades futuras [1].

En este caso, los parámetros del modelo fundamental son μ_β y Σ_β , así como la desviación estándar residual σ_ε . Para sintetizar y denotar los parámetros globales de la población/proceso, se usa $\theta_\beta = (\mu_\beta, \Sigma_\beta)$.

ahora cabría preguntarse cómo se estiman los parámetros en un modelo de degradación. Esto se puede hacer mediante la función de máxima verosimilitud:

$$L(\theta_\beta, \sigma_\varepsilon / \text{dat}) = \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\prod_{j=1}^{m_i} \frac{1}{\sigma_\varepsilon} \phi_{nor}(\xi_{ij}) \right] \times f_\beta(\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}; \theta_\beta) d\beta_{1i}, \dots, d\beta_{ki} \quad (3.4)$$

Donde $\xi_{ij} = (y_{ij} - D(\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki})) / \sigma_\varepsilon$ y $f_\beta(\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}; \theta_\beta)$ representan la función de densidad de la distribución bivariada.

Cada evaluación de la ecuación anterior, requiere, en general, la aproximación numérica de n integrales de dimensión k (donde n es el número de caminos muestrales y k es el número de parámetros aleatorios en cada camino).

La maximización directa de esta ecuación con respecto a $\theta_\beta = (\mu_\beta, \Sigma_\beta, \sigma_\varepsilon)$ aun con las capacidades actuales de cálculo, es extremadamente difícil a menos que $D(t)$ sea una función lineal. Pinheiro y Bates [1, 2] describen y comparan esquemas de estimación que proporcionan estimados aproximados de máxima verosimilitud de $\theta_\beta = (\mu_\beta, \Sigma_\beta)$ y σ_ε , así como los componentes específicos unitarios en $\beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}$, $i = 1, \dots, n$. Esto aparece aplicado en la librería nlme del software R.

Una vez estimados los parámetros, el siguiente paso consiste en calcular la distribución de tiempos de fallo, gracias a las predicciones aportadas por los modelos de efectos mixtos ajustados. En general, esta distribución puede escribirse como una función de los parámetros del modelo de degradación. Supóngase que una unidad falla en el instante t si el nivel de degradación alcanza Df en el instante t . Entonces

$$Pr(T \leq t) = F(t) = F(t; \theta_\beta) = Pr[D(t, \beta_{1i}, \dots, \beta_{ki}) \geq Df]$$

Se puede estimar la distribución del tiempo de fallo $F(t)$ al reemplazar los parámetros reales por los estimados, en la ecuación anterior. Aunque en muchos casos será necesario acudir a métodos numéricos.

3.3. Suposiciones de partida

Seguidamente se enuncian las suposiciones que se han realizado, relacionadas con la mecánica de la fractura, para simular el crecimiento de grieta de un material.

Hipótesis 1: La zona de deformación plástica en la grieta ha de ser pequeña comparada con ésta. Así se podrá operar dentro de la mecánica de la fractura elástico lineal (LEFM) y, por tanto, se podrá definir K como [3]:

$$K = F \cdot \Delta S \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (3.5)$$

Para el caso de la figura, que es el caso del estudio de simulación, K coincide con la resistencia a la fractura, del material $K = K_I$. Es un parámetro del material que caracteriza la intensidad de los esfuerzos en los alrededores de la grieta. F es un parámetro relacionado con la geometría de la grieta, siendo $\Delta S = \Delta \sigma =$ variación entre el esfuerzo máximo y el mínimo.

Hipótesis 2: Se considera una grieta inmersa en una plancha grande y sometida a esfuerzos remotos que se suceden cíclicamente.

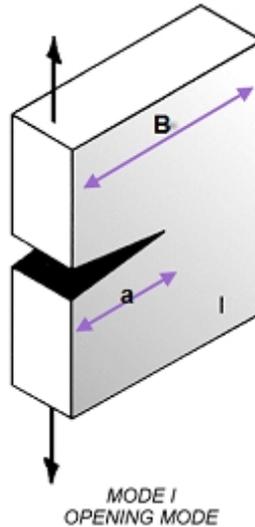
Como ya se ha comentado, F es un parámetro dependiente de la geometría de la grieta y la probeta ensayada, además de los esfuerzos a los que está sometido el material. En nuestro caso, en el que la grieta es pequeña en comparación con el tamaño de la pieza, F tiene la siguiente forma [3]:

$$F = \frac{2}{\mu \cdot \alpha} \tan \frac{\pi \cdot \alpha}{2} \left[\frac{0,923 + 0,199 \cdot \left(1 - \sin \frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)^4}{\cos \frac{\pi \cdot \alpha}{2}} \right], \quad (3.6)$$

siendo $\alpha = a/b$.

3.4. Simulación de grietas

A partir del modelo de Parish se han implementado dos formas de estimar y predecir el camino de degradación de un material:



- Método nlme (modelo de efectos mixtos no lineales, estimado mediante máxima verosimilitud) [2].
- Método lme (modelo de efectos mixtos lineales, utilizando smoothing splines penalizados).

Son dos modelos de efectos mixtos que dotan a la ecuación de Parish de un carácter aleatorio. Mediante las predicciones obtenidas por uno y otro se obtienen los distintos tiempos de fallo y por extensión, las distribuciones de tiempo de fallo para unas condiciones de ensayo y un material dado.

Las condiciones de censura definidas en la simulación han sido:

- Tiempo de censura (0.15).
- Tiempo máximo donde se puede producir un fallo (3).
- Tamaño de grieta a la que se produce el fallo del material ($a_c = 2$).

Condiciones iniciales:

- Longitud de grieta inicial, $a_0 = 0,1$.
- Número de probetas simuladas (15).

Hay que señalar que estos parámetros son arbitrarios, su función es servir de base para comparar las estimaciones de ambos modelos con la distribución de tiempos de fallo real.

Generación de datos:

Se generan teniendo en cuenta la ecuación de Parish. Pero los parámetros C y m no son deterministas, se generan mediante una normal bivariada [Mecker]:

$$\hat{\mu}_\beta = \begin{pmatrix} \hat{C} \\ \hat{m} \end{pmatrix} \quad y \quad \Sigma_\beta = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{cc} & \hat{\sigma}_{cm} \\ \hat{\sigma}_{mc} & \hat{\sigma}_{mm} \end{pmatrix}.$$

Se introduce aleatoriedad en los datos de partida: un mismo material y unas mismas condiciones de ensayo dan curvas distintas con tiempos de fallo distintos.

Es siguiente paso es calcular la función de distribución teórica dados los datos simulados y las condiciones de censura. Para ello se obtiene a , longitud de grieta en cada ciclo o instante, por integración de la ecuación de Parish. La función de distribución teórica se obtiene hallando el punto de corte de los datos simulados con la grieta crítica (a_c) donde se ha definido que se va a producir el fallo.

Acto seguido, se procede al ajuste de los dos modelos, nlme y lme, realizado gracias a las librerías nlme, splines, MASS y KernSmooth, incluidas como paquetes en el software R. Dados los ajustes, se pueden hacer las predicciones y estimar la distribución de tiempos de fallo.

¿Cómo se calcula mediante el lme la función de distribución?

Hay censura en los dos ejes.

Se aplica una regresión spline con 1, 2 o 3 knots sobre los datos simulados (smoothing splines, Ramsey). Cada probeta es una curva ajustada por este método.

A partir de los puntos conseguidos por los splines se estiman los parámetros C y m de Parish mediante la aplicación del modelo lineal de efectos mixtos (lme).

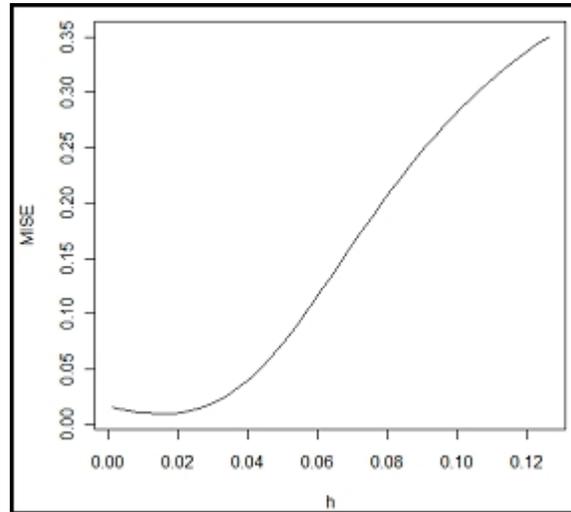
Se obtiene el tiempo de fallo. Punto de corte con a_c

¿En que mejora el nuevo método al nlme?

- Se calcula el F para cada punto, no se mantiene constante pues depende de la longitud de la grieta.
- Parte de un modelo semiparamétrico flexible que mejora la estimación de Parish.

¿Desventajas?

- Hay más parámetros que influyen en la estimación:
 - N° de knots.
 - Posición dos knots.
- Hay que calcular una ventana óptima para estimar la función de distribución de tiempos de fallo.



3.5. Resultados y discusión

El cálculo de la ventana óptima para estimar la distribución de tiempos de fallo es el siguiente:

Se han simulado 100 funciones. de distribución a partir de 15 probetas. Se calcula el ISE (error cuadrático integrado) para cada una de las 100.

$$ISE(\hat{F}_h) = \int (\hat{F}_h(x) - F(x))^2 dx.$$

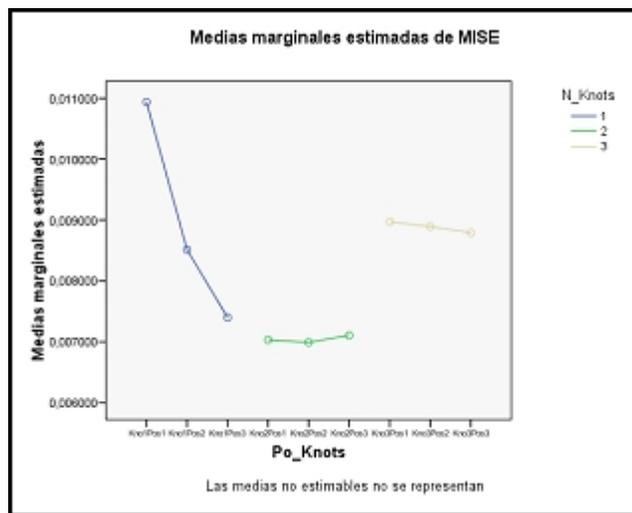
Siendo $\hat{F}_h(x)$ la estimación por lme de la función de distribución de tiempos de fallo, dependiente de la ventana h , y $F(x)$ la función de distribución real para los datos simulados. Acto seguido se calcula el valor medio de los ISE (MISE) para cada ventana h ensayada. La evaluación del ISE y el MISE se ha hecho en 100 puntos.

$$MISE(\hat{F}_h) = E \int (\hat{F}_h(x) - F(x))^2 dx \quad (3.7)$$

Todo ello manteniendo constantes el resto de parámetros. La ventana óptima para todas las combinaciones de parámetros estudiadas está en torno a $h_{opt} = 0,016$.

Se ha realizado un diseño de experimentos anidado para inferir cual es la importancia relativa de variar el n° de nodos y su posición. A tal efecto, los

MISE	Set.Seed(1)		Set.Seed(2)		Set.Seed(3)	
	H=0.0085	H=0.016	H=0.0085	H=0.016	H=0.0085	H=0.016
Knot=0.3	0.014088	0.013451	0.010544	0.010267	0.008489	0.008790
Knot=0.6	0.011123	0.009714	0.008545	0.007603	0.007246	0.006843
Knot=0.8	0.010350	0.008418	0.007460	0.005978	0.006463	0.005730
Knot=0.3 y 0.6	0.009636	0.007855	0.007276	0.005735	0.006341	0.005348
Knot=0.4 y 0.7	0.009461	0.007713	0.007290	0.005824	0.006257	0.005399
Knot=0.5 y 0.8	0.009799	0.008059	0.007247	0.005630	0.006420	0.005490
Knot=0.2, 0.6 y 0.8	0.010681	0.009000	0.010795	0.009998	0.006972	0.006381
Knot=0.4, 0.6 y 0.8	0.010791	0.009233	0.010822	0.009609	0.006812	0.006094
Knot=0.5, 0.7 y 0.9	0.010962	0.009192	0.010480	0.009382	0.006769	0.005962



factores estudiados son el número de nodos y, anidado en él, la posición de los mismos. Los niveles de cada factor se pueden observar en la siguiente tabla.

Observando la figura anterior, se saca en conclusión que la utilización de dos nodos para ajustar los splines de partida produce un menor error cuadrático integrado medio. Aunque la utilización de un solo nodo en la posición 0.8 se obtiene un resultado muy parecido. Para un mayor número de nodos, la estimación de la función de distribución es mucho peor, debido quizá a un sobreajuste de los datos (ajuste del error experimental). Por simplicidad de cálculo, en lo sucesivo se ha empleado un sólo nodo en la posición señalada.

Acto seguido se procede a simular el crecimiento de grieta a fatiga para distintos valores de los parámetros. Para ello se eligen dos valores diferentes para C y otros 2 para m : $C = 3$ ó 6 ; $m = 3$ ó 8 . Además, como se había introducido una cierta variabilidad en los mismos, también se eligen dos valores diferentes para cada componente de la matriz de covarianzas: $\text{Var}(C)=0.2$ ó 0.8 ;

$\text{Var}(m) = 0.3$ ó 0.01 ; $\text{Cov}(C, m) = 0.05$ ó 0.1 . La variación de los parámetros C y m nos informa de que estamos simulando crecimientos de grietas de distintos materiales. el cambio en las varianzas covarianzas nos da idea de como afecta a la estimación de la distribución de tiempos de fallo el grado de heterogeneidad del material. con este diseño de experimentos factorial se pretenden comparar los resultados nuevo modelo lme con suavización spline con los resultados del modelo nlme desarrollado por Pinheiro y Bates [1, 2].

Los resultados se obtubieron de evaluar la respuesta MISE en un diseño de experimentos factorial a dos niveles, con cinco factores y, por tanto 32, experimentos

La influencia de C , m y la matriz de covarianzas en la estimación de la distribución de tiempos de fallo por lme y nlme es la siguiente:

- Cuanto mayor es C , mejor converge a la distribución teórica la distribución simulada.
- Cuanto mayor es la varianza entre los parámetros, más problemas hay de convergencia.
- Esto se cumple para el nlme y el lme.

Evaluándolos con respecto al MISE, se obtiene una mejor aproximación a la distribución teórica de tiempos de fallo por lme:

Cuando la práctica totalidad de los tiempos de fallo se encuentran por debajo de $t=0.5$ (el t de censura era 0.15). Así, para el caso particular de la simulación de materiales medianamente resistentes ($h=0.016$, $\text{knot}=0.8$, $C=3$, $m=3$, $S_C=0.2$, $S_m=0.3$, $s_{Cm}=0.01$) se obtiene $\text{MISE}(\text{nlme}) = 0.0934 > \text{MISE}(\text{lme}) = 0.0291$. Pero esto se observa mejor en la tendencia de las funciones de distribución.

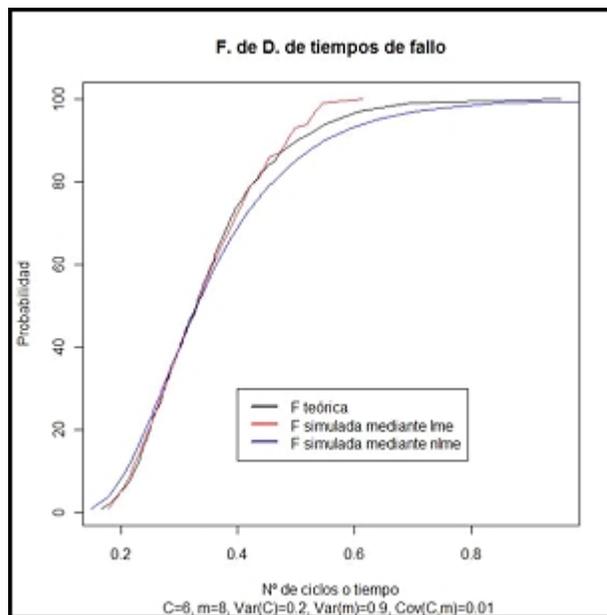
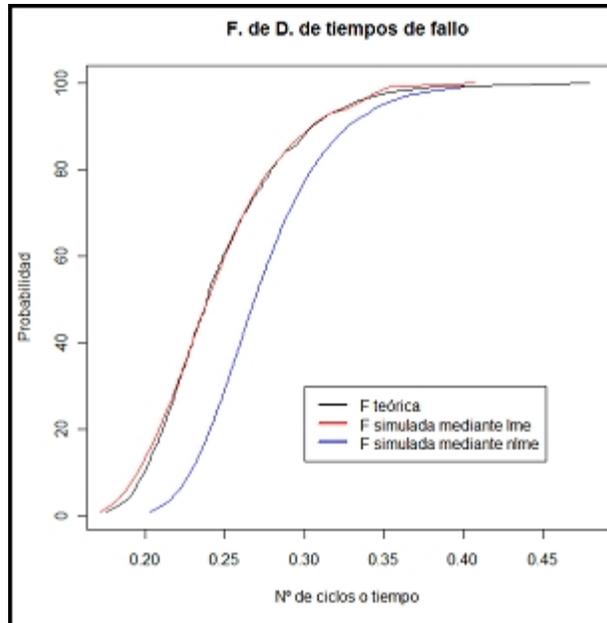
Cuando se simulan curvas que originan tiempos de vida largos, evaluando los dos métodos con respecto al MISE, se obtiene una mejor aproximación a la distribución teórica de tiempos de fallo por nlme Este es el caso del siguiente caso particular:

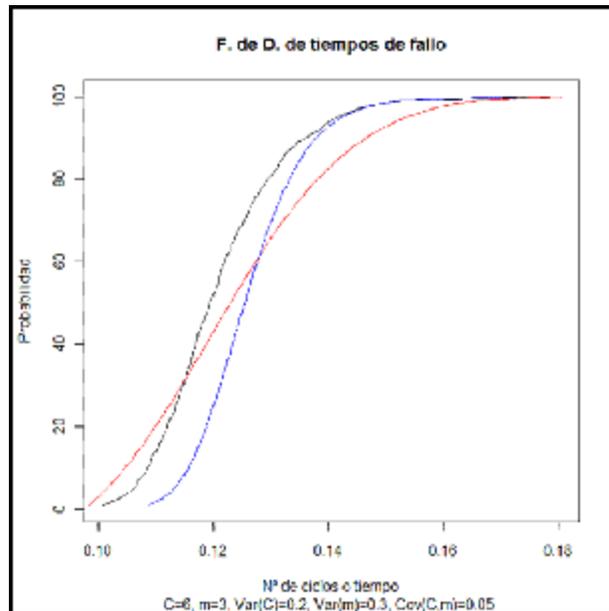
$$\text{MISE}(\text{nlme})=0.2486^* < \text{MISE}(\text{lme})=0.2857^*$$

Se observa que el lme falla ligeramente para tiempos largos.

Para funciones de distribución con tiempos de fallo muy pequeño sigue ajustando mejor el lme aunque el nlme reproduce mejor la forma de la distribución. El lme proporciona una función de distribución más suave.

$$\text{MISE}(\text{nlme})=0.044 > \text{MISE}(\text{lme})=0.040$$





3.6. Conclusiones

Se ha logrado implementar con éxito un método para estimar el camino de crecimiento de grieta.

Dicho método ha resultado tener mejores propiedades que el método propuesto por Pinheiro y Bates para ciertos casos:

- El nlme parece que estima mejor los tiempos largos de vida.
- El lme estima mejor los tiempos relativamente cortos.

La variabilidad de los datos simulados y los valores medios de los parámetros C y m pueden llegar a influir significativamente en el error de estimación.

Valores extremos de C y m dificultan la llegada a una solución.

Una alta variabilidad provoca idénticos problemas y un MISE más alto.

3.7. Referencias

- [1] Meeker, Escobar. Statistical methods for reliability data. Wiley.

[2] Pinheiro JC, Bates DM. Mixed-effects models in S and S-plus. Springer-Verlang. New York, 2000.

[3] Dowling. Mechanical Behaviour of Materials. Dowling.

[4] Castillo, Fernández. A unified statistical methodology for modeling fatigue damage. Springer.

Capítulo 4

Conclusiones generales y líneas futuras

4.1. Conclusiones generales

El empleo del ANOVA funcional ha permitido medir la influencia de la adición de nanopartículas de humo de sílice en la estabilidad térmica de una resina epoxi. Pudiendo sacar en conclusión que esas diferencias, leves pero significativas, en la estabilidad térmica son producidas debido a la existencia de una interfase, que no es ni epoxi ni humo de sílice. De hecho, la identificación de interfases dentro de materiales compuestos es un tema todavía abierto debido a la complejidad de su detección. Más concretamente, las conclusiones del primer capítulo son las siguientes:

1. La profundidad es un concepto adecuado para identificar ligeros cambios en las condiciones experimentales.
2. Mediante la sustracción matemática de la cantidad de humo de sílice añadido y el posterior reescalado, se caracteriza el camino de degradación de la resina epoxi pura, dentro de cada muestra de material compuesto.
3. Se ha aplicado un ANOVA funcional al conjunto de curvas TG reescaladas y las curvas DTG, gracias al empleo del bootstrap paramétrico y a la simulación de variables aleatorias por el método de Montecarlo. El test ha resultado fuertemente significativo. Se puede afirmar que la adición de humo de sílice influye en la trayectoria de degradación de la resina epoxi involucrada en la muestra, al menos en un grupo.
4. Al pasar de un 0, a un 10 o a un 20wt % en peso de humo de sílice, aumenta la estabilidad térmica de la resina epoxi pura. Se produce una interacción entre la fase orgánica-inorgánica, con significación estadística.

5. La velocidad de degradación térmica es diferente, al menos en un grupo, al añadir humo de sílice. La velocidad de pérdida de masa disminuye al comienzo del principal proceso de degradación.
6. La temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de pérdida de masa no varía apenas, pero disminuye en módulo con la adición de un 20wt % en humo de sílice.
7. En el grupo del 10 y del 20wt % en humo de sílice, las curvas reescaladas y sus derivadas son muy similares. Sólo difieren en el último proceso de degradación. La adición de un 20wt % en sílice puede provocar una disminución de la estabilidad térmica a altas temperaturas, por la propia morfología del material.

El ANOVA funcional se vuelve una herramienta tremendamente útil cuando se trabaja con datos funcionales en varios niveles o clases. Tal es el caso de las curvas termogravimétricas o TG correspondientes a varias especies de madera. Mediante el ANOVA funcional ha sido posible verificar potencial discriminante de este tipo de curvas, quedando justificado el empleo de diversos métodos de clasificación para discernir entre 7 especies diferentes. Esta es la primera vez que se emplean curvas de análisis térmico para clasificar entre distintos tipos de madera. Para tal fin se han empleado modelos funcionales no paramétricos, que es un enfoque más novedoso. Seguidamente se han comparado estos resultados con otras técnicas más tradicionales como el LDA y el bayes naive o las SVM, pero desde un punto de vista nuevo: clasificar a partir de los parámetros de un ajuste no lineal que reproduce la cinética de decomposición de la madera. Se llegan a obtener probabilidades de clasificación correcta del 94 % para 7 especies, del 98 % para 3 grupos y del 100 % entre maderas duras y blandas. Las curvas TGA y en menor medida las DSC, han resultado ser muy útiles para la clasificación de especies de maderas.

Las conclusiones del enfoque funcional se muestran a continuación:

1. Se ha observado que la transformación de los datos funcionales ayuda de manera significativa a distinguir entre los grupos más generales (frondosas y coníferas) y también entre especies.
2. Se ha demostrado que es posible identificar diferentes tipos de madera empleando sus curvas TG como característica discriminante (P de clasificación correcta = 0.91). Asimismo, se ha logrado distinguir entre frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales o australes (P de clasificación correcta = 0.94). Los resultados son comparables, y en muchos casos mejores, al obtenido por otras técnicas que emplean el procesamiento de imágenes o de espectros como característica discriminante.
3. En general, el rango de temperaturas correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa y, en menor medida, de lignina y celulosa, es el rango donde se encuentran más diferencias entre especies, utilizando curvas TG.

4. Las curvas DSC, obtenidas mediante una termobalanza de análisis simultáneo, presentan un menor poder discriminante que las curvas TG. Sin embargo, se obtienen muy buenos resultados cuando se intenta distinguir entre frondosas boreales, coníferas y frondosas tropicales o australes (P clasificación correcta = 0.8) y entre ciertas especies de madera (castaño, jatobá y eucalipto).
5. El rango de temperatura correspondiente a la máxima velocidad de descomposición de la lignina y la celulosa, es el rango donde se han encontrado más diferencias entre especies usando las curvas DSC como característica discriminante.
6. La obtención de estos intervalos óptimos, hacen factible la elaboración de una futura base de datos donde se acorte el tiempo de experimentación.
7. En general, los métodos basados en la regresión funcional no paramétrica, K-NPFDA y Knn-NPFDA, desarrollados mediante la aplicación de la versión funcional del estimador de Nadaraya Watson, han proporcionado probabilidades de clasificación correcta superiores a los métodos basados en el algoritmo Adaboost, y con tiempos de ejecución mucho más bajos.

Las conclusiones del enfoque LDA, bayes y SVM se muestran en las siguientes líneas:

1. Se ha conseguido aplicar con éxito el método LDA para clasificar diferentes especies de madera a partir de las curvas termogravimétricas. Dicha aplicación se ha llevado a cabo de dos formas: reduciendo el número de características mediante el análisis de componentes principales. y ajustando un modelo no lineal de suma de funciones logísticas. Los 17 parámetros resultantes del ajuste de las curvas TG son utilizadas como vector de características.
2. El empleo del LDA con PCA ha proporcionado el mejor resultado en la distinción de especies, teniendo en cuenta todos los métodos aplicados. Proporciona una probabilidad del 94 % de clasificación correcta. El intervalo en el que se obtiene este óptimo está relacionado con la pérdida de agua y la primera parte de la degradación de la hemicelulosa. Este resultado es coherente con los obtenidos mediante clasificación no paramétrica.
3. La aplicación del LDA a los 17 parámetro resultantes del ajuste en suma de logísticas, ha dado como resultado un 100 % de éxito en la distinción de frondosas y coníferas, un 98 % en la discriminación entr frondosas europeas, coníferas y frondosas tropicales o australes y un 86 % en la estimación de 7 especies de madera. Este es un resultado comparable a los correspondientes a los modelos no paramétricos, pero con la diferencia de utilizar únicamente 17 características. Las SVM resultan más fuertes allí

donde el método LDA es más débil (clasificación del roble) y viceversa. La conjunción de los dos métodos permite clasificar con éxito todos los tipos de madera. La ejecución de las SVM es ligeramente más lenta y la probabilidad de correcta clasificación ligeramente más baja (80%).

4. Aparte proporcionar las 17 características necesarias para efectuar la clasificación, el modelo no lineal de suma de logísticas generalizadas estima la cinética de degradación de cada uno de los componentes de la madera. De hecho, el número de logísticas que mejor explica los datos es 4, el mismo número de componentes de las que se compone la madera (contando el agua). El modelo permite identificar cada logística con la componente de lamadera correspondiente.

En el tercer capítulo se aborda el problema del crecimiento de grietas a fatiga. En lugar de partir de datos reales, se simulan los datos según las condiciones de un ensayo estándar a fatiga. Hay que simular el camino de degradación. Se enfoca el problema desde la perspectiva de los modelos de efectos mixtos, lineales y no lineales. Se propone un nuevo método de estimación de la distribución de tiempos de fallo (lineal) y se compara con uno ampliamente utilizado (no lineal). Las conclusiones particulares a las que se llegan son las siguientes:

Se ha logrado implementar con éxito un método para estimar el camino de crecimiento de grieta.

Dicho método ha resultado tener mejores propiedades que el método propuesto por Pinheiro y Bates para ciertos casos:

- El nlme parece que estima mejor los tiempos largos de vida.
- El lme estima mejor los tiempos relativamente cortos.

La variabilidad de los datos simulados y los valores medios de los parámetros C y m pueden llegar a influir significativamente en el error de estimación.

Valores extremos de C y m dificultan la llegada a una solución.

Una alta variabilidad provoca idénticos problemas y un MISE más alto.

La ausencia de datos reales provoca que este capítulo no esté tan desarrollado como los demás.

4.2. Estudios derivados

La elaboración de este trabajo ha traído consigo el desarrollo de varios estudios derivados. Así, el trabajo que tiene por título "Application of functional ANOVA to the study of thermal stability of micro-nano silica epoxy composites" ha sido enviado *journal of chemometrics and interlaboratory system*. Por otro lado, ya en el ámbito de la clasificación, el trabajo titulado "Functional nonparametric classification of wood species from thermal data", ha sido presentado en el congreso ISBC (calorimetry, living systems, biomacromolecules), 2010.

4.3. Líneas futuras de investigación

Se han abierto tres líneas principales de investigación:

Aplicación de un ANOVA funcional con interacciones a un caso experimental.

Comparación de varios métodos de clasificación utilizando curvas simuladas a partir de la muestra de curvas TG originales. El tiempo y coste de cada ensayo justifican la simulación de los datos, tanto más cuando se parte de las medias de los parámetros ajustados en las curvas reales (utilizando un modelo de suma de logísticas).

Clasificación de maderas mediante la segmentación de imágenes, en particular de micrografías SEM, para el problema de discriminación de especies. El trabajo consta de los siguientes pasos:

- Preparación de muestras de madera.
- Obtención de micrografías.
- Mejora de la imagen y procesamiento.
- Segmentación y extracción de características (número de poros, circularidad, etc.).
- Entrenamiento del clasificador utilizando un conjunto de funciones y clases de ejemplo.
- Evaluación del desempeño del clasificador.

Los primeros resultados son comparables con aportados por las curvas TGA: probabilidad de clasificación correcta de un 80 %.

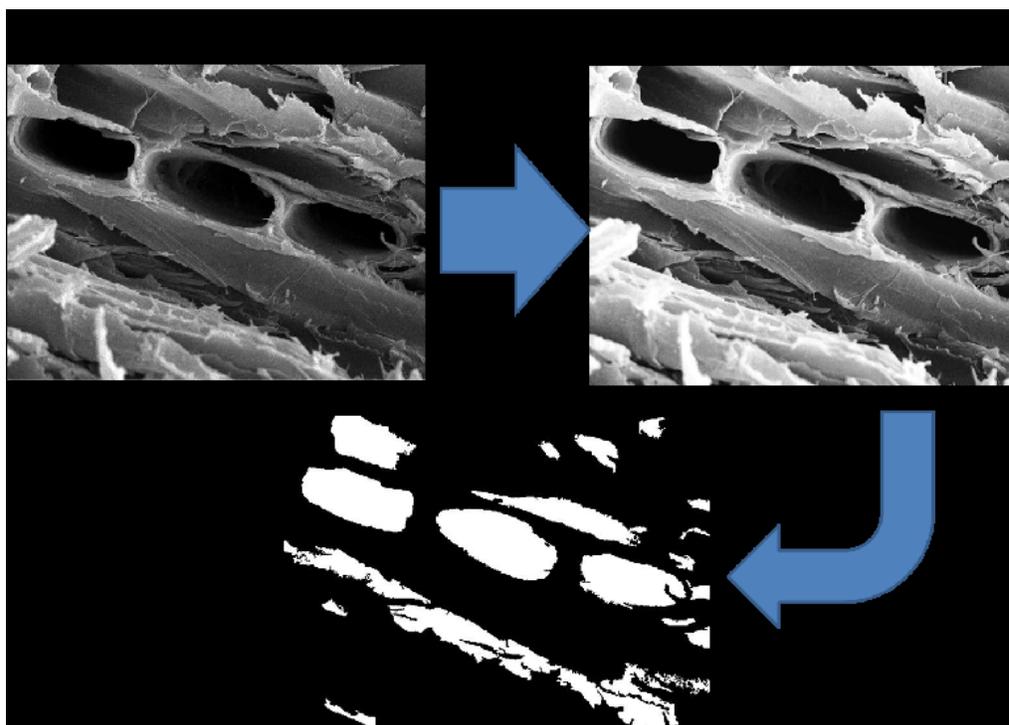


Figura 4.1: Ejemplo de segmentación de una imagen SEM de roble.

Apéndice A

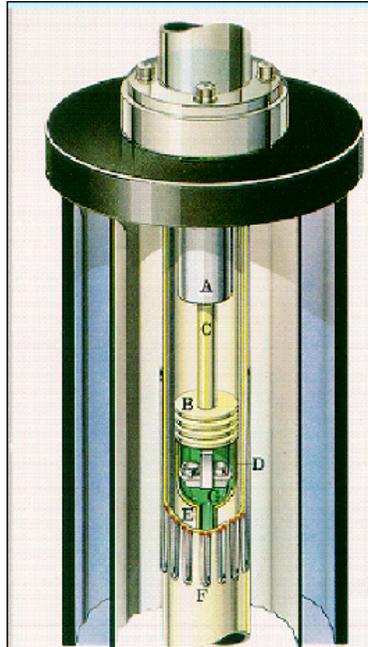
Análisis térmico

A.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se mide la masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperaturas, o bien, se mide la variación de peso con el tiempo a una cierta temperatura fija. También es posible medir el gradiente de la variación de peso con la temperatura o el tiempo, obteniéndose la técnica del análisis termogravimétrico diferencial (DTG). El análisis se puede hacer en atmósfera inerte (N_2) u oxidante (aire, O_2). La información de las temperaturas y cantidades de masa que se pierden en cada uno de los saltos pueden ayudar, no sólo a la identificación cualitativa del proceso, sino también a cuantificar su extensión.

A.1.1. Aparatos

En un aparato de análisis termogravimétrico, la parte fundamental es la termobalanza. Existen dos sistemas diferentes de termobalanzas: la horizontal y la vertical. En la balanza horizontal, la muestra se coloca en uno de los dos platos de la balanza dentro de un horno; el detector de temperatura se coloca lo más cerca posible de la muestra pero sin estar en contacto. El cambio de peso se registra automáticamente. En las máquinas verticales (grupo al cual pertenece la máquina con la que se ha realizado el presente proyecto) el sensor de temperatura está en contacto con la muestra, mientras el peso se mide por el desplazamiento del sistema que la contiene y que es registrado por un sensor de desplazamiento lineal que previamente ha sido calibrado (la calibración en peso del aparato TGA ha de realizarse, al menos, una vez al día y consiste en asignarle a la balanza un peso que sabemos de 0 mg y otro de una masa conocida). La temperatura de la muestra se mide con mayor precisión, sin embargo el sensor de la misma puede afectar al sistema móvil pues los gases calientes en el interior del horno tienen tendencia a subir y en consecuencia pueden alterar el resultado de la microbalanza. El aparato utilizado en este proyecto se



corresponde con la última clase de máquinas descritas. La Figura muestra una sección del horno, dentro del cual se inscribiría el sistema de balanza.

A.1.2. Procesos asociados a la pérdida de masa

- Desprendimiento de sustancias volátiles
- Las pérdidas de masa a temperaturas relativamente bajas se deben al desprendimiento de sustancias volátiles, agua, productos gaseosos de la descomposición de un material, plastificantes, monómeros sin reaccionar que han quedado en la estructura.
- Inicio del proceso de degradación del material polimérico.
- La pérdida de masa más importante corresponde generalmente a la degradación térmica del propio polímero incluso en atmósfera inerte.
- Combustión de la fracción orgánica.
- El residuo que queda después de la degradación del polímero está formado por material de naturaleza orgánica que en atmósfera oxidante, experimenta un proceso de combustión.
- Presencia de cargas de naturaleza inorgánica.

- Las cargas de naturaleza inorgánica quedan como residuos después del proceso de degradación del plástico, ya que por lo general, resisten temperaturas más altas.

A.1.3. Modos de análisis

El análisis termogravimétrico proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de peso ocasionado por transiciones térmicas. Dentro del análisis termogravimétrico se pueden distinguir varias formas de operación:

TG isoterma

Se registra la disminución de masa en función del tiempo cuando se somete a la muestra a una temperatura constante. Es muy útil para estudiar la estabilidad de un material en determinadas condiciones térmicas. Se determinan los tiempos de inducción o tiempo en el que tarda en comenzar una determinada reacción a una temperatura prefijada.

TG dinámica

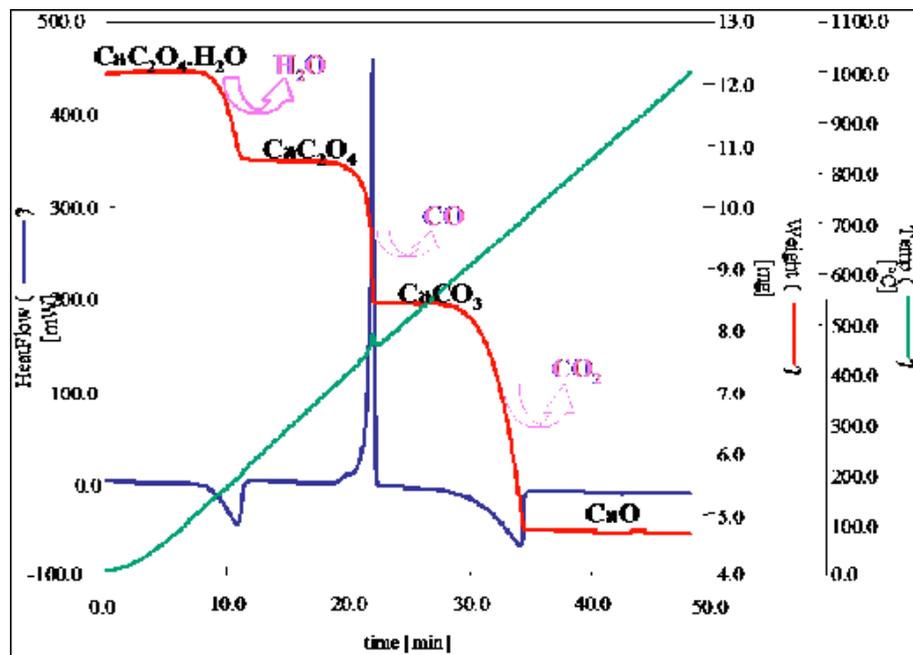
En esta se registra la pérdida de masa del material al someterlo a programa creciente de temperaturas, generalmente lineal. Esta manera de proceder es la más empleada y da información de las temperaturas a las que transcurren los diferentes procesos térmicos en el material así como la cuantificación de los mismos.

A.1.4. Parámetros de influencia

Las variables principales que hay que tener en cuenta cuando se realiza un análisis TGA son las siguientes:

- Cantidad de muestra.
- Tipo de cápsulas.
- Velocidad de calentamiento.
- Gas de arrastre.
- Flujo gas de arrastre.

Estos son parámetros experimentales que deben ser debidamente configurados en un análisis TGA. Además, también se tiene que tener en cuenta la conductividad térmica, el calor de reacción o el tamaño de partícula.



A.1.5. Alicaciones

Los estudios más comunes que pueden llevarse a cabo en un análisis TGA son los siguientes:

- Control de calidad.
- Efecto de aditivos.
- Estabilidad térmica en atmósfera inerte.
- Oxidación en aire o atmósfera rica en oxígeno.
- Degradación térmica de polímeros.
- Estudios de la cinética de degradación y análisis de los productos producidos.
- Estudios de fusión y evaporación .
- Absorción de gases.

A.1.6. Estudios de degradación térmica mediante TGA

La bibliografía reseñada afirma que las determinaciones cuantitativas mediante el empleo de las técnicas TGA son limitadas y se reducen a aquellos casos en que el material elimina sustancias volátiles o quedan como residuos. La eliminación de sustancias volátiles se da cuando al material se le han incorporado dichas sustancias (plastificantes, monómeros sin reaccionar) o bien porque el producto de una degradación a temperaturas relativamente bajas o moderadas genera una sustancia volátil. Los residuos aparecen cuando el material que se ha incorporado al plástico no se degrada en el rango de temperaturas programado. Por ello, la TGA es una técnica que presenta ciertas limitaciones en el análisis cualitativo y cuantitativo.

No obstante, la TGA aporta gran información de cómo transcurren los procesos de degradación, ya que generalmente, los procesos de degradación llevan asociada una pérdida de masa. En consecuencia, la TGA puede ser muy útil para estudiar las cinéticas de degradación. Además, si se emplea esta técnica junto con otras técnicas analíticas que permitan identificar los productos de la degradación, ayuda a comprender como se degrada un material plástico y cual es su limitación de uso

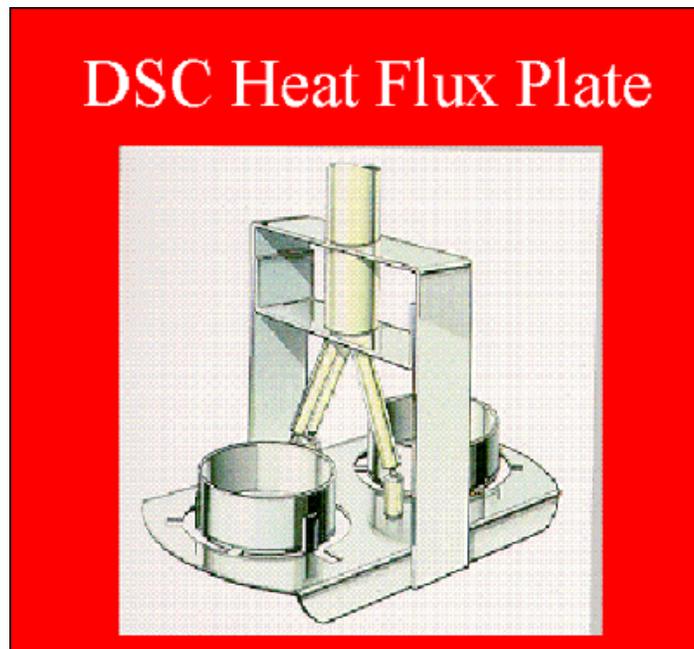
El estudio de los procesos de degradación es especialmente útil cuando se trata de materiales plásticos ya que la temperatura los degrada con facilidad. En ocasiones es necesario incorporar en el material algunos aditivos para la estabilización térmica o simplemente incorporar una segunda fase al material con mejor resistencia térmica. La TGA permite optimizar la forma de estabilización del material frente a la temperatura.

La determinación cuantitativa de las cargas, característica de este tipo de análisis que se aprovecha profusamente en este estudio, es posible siempre y cuando los procesos de degradación de éstas estén lo suficientemente separados de la degradación del polímero para poder identificarlos. Como consecuencia de ello no se puede determinar todo tipo de carga, ya que generalmente las cargas orgánicas se degradan en procesos similares a los del polímero y en rangos de temperaturas muy parecidos, lo que dificulta en gran medida la separación de los procesos. Sin embargo, las cargas de naturaleza inorgánica, como es nuestro caso, no suelen degradarse en el rango de temperaturas con que se trabaja en TGA de polímero, de ahí que sea posible su determinación, ya que quedan como residuo final después de la combustión de la matriz orgánica

A.1.7. Análisis térmico simultáneo

El análisis térmico simultáneo o STA consiste en reunir en un mismo aparato y sobre una misma muestra dos tipos diferentes de análisis:

- Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).



De este modo se elimina la incertidumbre que conlleva la utilización de dos aparatos. La eliminación de la incertidumbre se realiza en dos sentidos:

Por un lado se eliminan las heterogeneidades que emanan de ensayar dos muestras diferentes, pues aunque en teoría posean las mismas características, siempre inducirán un error mayor que el emanado de la utilización de una sola y simultáneamente para dos aparatos.

Por otro lado, si se emplearan dos aparatos, siempre sería más difícil reproducir las condiciones de operación en uno y en otro. Además, los posibles errores de calibración correspondientes a cada aparato se sumarían. Otro inconveniente de utilizar dos aparatos por separado sería el error que se cometería debido a la probable imposibilidad de reproducir la geometría de las muestras o el efecto de la atmósfera sobre ellas.

El inconveniente que presenta el STA no es otro sino la menor sensibilidad y resolución que presenta la parte del DSC en comparación con los aparatos individuales. El análisis del flujo de calor en un STA se utiliza más bien cualitativamente.

Apéndice B

Simulación de grietas: código

```
#####  
## SIMULACIONES CRECIMIENTO GRIETA###  
#####  
# Bibliotecas de funciones requeridas: nlme, splines, pspline, MASS,  
# setRNG, KernSmooth  
library(nlme)  
library(splines)  
library(pspline)  
library(MASS)  
library(setRNG)  
library(KernSmooth)  
#####  
### Funciones auxiliares (7) de la funci?n principal, simulate.crack()  
# F.def(): f?rmula a) p.329 de Dowling para el 'stress intensity factor', K  
F.def <- function(alfa){  
  arg <- pi * alfa / 2  
  sqrt(tan(arg) / arg) * (0.923 + 0.199*(1 - sin(arg))^4) / cos(arg)  
}  
# Paris.F(): soluci?n del modelo de Paris para m distinto de 2 y K constante  
Paris.F <- function(t, C, m, a0, F.cte, S = 1)  
(a0^(1 - m / 2) + (1 - m / 2) * C * F.cte^m * S^m * pi^(m / 2) * t)^(2 /  
(2 - m))  
# DerivInit(): C?lculo na?f de derivada inicial  
DerivInit <- function(data, t, y){  
  x <- data[[as.character(t)]]  
  y <- data[[as.character(y)]]  
  derivada <- diff(y)/diff(x)  
  grieta.media <- (y[-1]+y[-length(y)])/2
```

```

data.deriv <- data.frame(x[-1], derivada, grieta.media)
colnames(data.deriv)[1] <- as.character(t)
row.names(data.deriv) <- NULL
data.deriv
}
# Paris.init(): Funci?n que define el atributo 'initial' de la funci?n
# 'self-starting' SSParis() (ver funci?n siguiente)
ParisInit <- function(mCall, data, LHS){
data.derivative <- DerivInit(data = data, t = mCall[["t"]], y = LHS)
fitted <- lm(log(derivada) ~ log(sqrt(pi * grieta.media)), data = data.derivative)
result <- c(exp(coefficients(fitted)[1]), coefficients(fitted)[2])
names(result) <- mCall[c("C", "m")]
result
}
# SSParis(): funci?n 'self-starting'
SSParis <- selfStart(Paris.F, initial = ParisInit, parameters = c("C", "m"))
# generar.datos(): genera los tama?os de grieta de una probeta,
#siguiendo el modelo de Paris
generar.datos <- function(n, a0, b, int.t, par.sim, S){
a <- F.cte <- numeric(length = n)
a[1] <- a0
F.cte[1] <- F.def(a0 / b)
for (cont3 in 2:n){
F.cte[cont3] <- ifelse(is.na(a[cont3 - 1]) || (!a[cont3 - 1] < b), NA,
F.def(a[cont3 - 1] / b))
temp <- Paris.F(t = int.t, C = par.sim[1], m = par.sim[2], a0 = a[cont3 -
1],
F.cte = F.cte[cont3], S = S)
a[cont3] <- ifelse(is.nan(temp) | temp > b, NA, temp)
if (is.na(a[cont3])) break
}
a <- replace(a, a == 0, NA)
a
}
# control.crack(): modificaci?n de los par?metros de control de la funci?n
simulate.crack
control.crack <- function(metodo, pre, returnObject = FALSE, maxIter, ms-
MaxIter, msMaxEval){
if(metodo == "nlme")
if(pre)
nls.control(maxiter= maxIter)
else
nlmeControl(returnObject= returnObject, maxIter = maxIter)
else
lmeControl(returnObject = returnObject, maxIter = maxIter, msMaxIter
= msMaxIter,

```

```

msMaxEval = msMaxEval)
}
# Estimaci?n de F a partir de los datos simulados
simulate.F <- function(metodo, objeto = NULL, n.sim = NULL, n.prob =
NULL, b,
int.t, t.fin, t.fin.max, C = NULL, m = NULL, a0, S = 1, cov = NULL,
cruce, range.F = NULL, bandwidth = NULL){
t <- seq(0, t.fin.max, by = int.t)
if (metodo == "nlme") par <- list(ef = c(C, m), ea = cov)
pto.corte <- numeric(length = if(metodo == "nlme") n.sim else n.prob)
f.pto.corte <- function(x, t, a, cruce) approxfun(t, a)(x) - cruce
if (metodo == "nlme"){
for(i in 1:n.sim){
par.sim <- mvrnorm(mu = par$ef, Sigma = par$ea)
a.sim <- Paris.F(t, C = par.sim[1], m = par.sim[2], a0 = a0,
F.cte = 1, S = S)
maximo <- max(a.sim[!is.na(a.sim) & !is.nan(a.sim)])
if (maximo < b)
a.sim <- replace(a.sim, which(a.sim == maximo) + 1, b)
a.sim.red <- a.sim[!is.na(a.sim) & !is.nan(a.sim)]
t.red <- t[!is.na(a.sim)& !is.nan(a.sim)]
pto.corte[i] <- uniroot(function(x, t, a.sim, cruce)
approxfun(t, a.sim)(x) - cruce,
t = t.red, a.sim = a.sim.red, cruce = cruce, lower = 0, upper = max(t.red))$root
}
}
else{ # metodo "lme"
prediccion <- predict(objeto)
names(prediccion) <- NULL
datos <- objeto$data
for(j in 1:n.prob){
pred.j <- prediccion[datos$probeta == j] + a0
a0.pred <- pred.j[length(pred.j)]
t.j <- datos$t[datos$probeta == j]
# con P-splines
spline.pr <- smooth.Pspline(t.j, pred.j, norder = 3)
pred.pr <- as.vector(predict(spline.pr, t.j, nderiv = 1))
lin.mod <- lm(log(y) ~log(F.def(x / b) * S * sqrt(pi * x)),
data = data.frame(x = pred.j[-1], y = pred.pr[-1], b = b, S = S ))
coefs <- coefficients(lin.mod)
t.gen <- seq(max(t.j) + int.t, t.fin.max, by = int.t)
pred.gen <- generar.datos(length(t.gen) + 1, a0 = a0.pred, b = b, int.t =
int.t, par.sim = c(exp(coefs[1]), coefs[2]), S = S)[-1]
a.sim <- c(pred.j, pred.gen)
if(max(a.sim, na.rm = TRUE) < cruce) a.sim[is.na(a.sim)][1] <- cruce +
1e-6
}
}
}

```

```

a.sim.red <- a.sim[!is.na(a.sim)& !is.nan(a.sim) & !is.infinite(a.sim)]
t.j.red <- c(t.j, t.gen)[!is.na(a.sim)& !is.nan(a.sim) & !is.infinite(a.sim)]
pto.corte[j] <- uniroot(f.pto.corte, t = t.j.red, a = a.sim.red, cruce = cruce,
lower = 0, upper = max(t.j.red))$root
}
}
if(metodo == "nlme"){
x <- unique(sort(pto.corte))
F.x <- cumsum(table(pto.corte))/n.sim
}
else{
dens.est <- bkde(pto.corte, gridsize = 1001, range.x = range.F, bandwidth
= bandwidth)
bin <- (range.F[2] - range.F[1]) / 1001
F.x <- cumsum(dens.est$y) * bin
x <- dens.est$x[!duplicated(F.x)]
F.x <- unique(F.x) / max(F.x)
}
data.frame(x, F.x)
}
### Funci?n principal
simulate.crack <- function(metodo, # m?todo de estimaci?n: 'nlme'(Meeker
& Escobar) o 'lme'(nuestra propuesta)
n.sim, # n?mero de simulaciones
n.sim.F = 1001, # n?mero de r?plicas de Montecarlo para estimar F; s?lo se
emplea si metodo = "nlme"
n.prob, # n?mero de probetas simuladas
a0, # longitud inicial de la grieta
b, # longitud m?xima de las probetas
F.teo, # F te?rica (estimada por Montecarlo)
t.fin, # tiempo m?ximo observado para los datos generados
t.fin.max, # tiempo m?ximo en el que se puede producir el fallo
int.t = 0.001, # amplitud de la rejilla 'fina' de tiempos en la que se generan
los datos
int.t.ptos = 0.01, # amplitud de la rejilla 'gruesa' de tiempos observados;
debe ser un multiplo de 'int.t'
C, # media del par?metro C del modelo de Paris simulado
m, # media del par?metro m del modelo de Paris simulado
cov, # matriz de covarianzas del vector aleatorio (C, m) del modelo de Paris
simulado
S = 1, # tensi?n
cruce, # longitud de fallo de la probeta
n.quant = 101,
p.knots = c(0.4,0.7,0.9), # posicion de los nudos de los splines de regresi?n
bandwidth = 0.015, # (vector de) ventana(s) empleado en la suavizaci?n de
la F estimada

```

```

semilla1 = .Random.seed[-1], # primera semilla de aleatorizaci?n
semilla2 = .Random.seed[-1], # segunda semilla de aleatorizaci?n; s?lo se
emplea si metodo = "nlme"
... # otros argumentos de control: returnObject, maxIter, msMaxIter, ms-
MaxEval
){
dots <- list(...)
# rejilla "densa" de tiempos en los que se calcula el tama?o de la grieta segun
Paris
t <- seq(0, t.fin, by = int.t)
n <- length(t)
# subconjunto "de trabajo" de t, rejilla no densa de tiempos
sub.t <- seq(0, t.fin, by = int.t.ptos)
ind.t <- t %in% sub.t
F.teo.q <- quantile(F.teo$x, probs = seq(0, 1, length.out = n.quant), type
= 4)
# en cada simulacion los datos se generan en forma de lista; despu?s se
convierte en data.frame
f.simulada <- vector("list", length = n.prob + 1)
names(f.simulada) <- c("t", paste("probeta", 1:n.prob, sep = ))
f.simulada$t <- t
l.band <- if (metodo == "nlme") 1 else length(bandwidth)
F.sim <- array(NA, dim = c(n.sim, n.quant, l.band))
if (metodo == "nlme") F.sim <- drop(F.sim)
dimnames(F.sim)[[2]] <- names(F.teo.q)
if (metodo == "lme") dimnames(F.sim)[[3]] <- as.character(bandwidth)
print("n? simulaci?n:")
for (cont1 in 1:n.sim){
print(cont1) #if(cont1 %% 10 == 0) print(cont1)
setRNG(kind = "Mersenne-Twister", seed = semilla1, normal.kind = "In-
version")
for (cont2 in 1:n.prob + 1){
par.sim <- mvrnorm( mu = c(C, m), Sigma = cov)
f.simulada[[cont2]] <- generar.datos(n, a0, b, int.t, par.sim, S)
}
semilla1 <- .Random.seed[-1]
f.simulada <- as.data.frame(f.simulada)
f.simulada.largo <- reshape(f.simulada[ind.t,],
idvar = "t", timevar = "probeta", v.names = "grieta",
varying = paste("probeta", 1:n.prob, sep = ), direction = "long")
f.simulada.largo$probeta <- as.factor(f.simulada.largo$probeta)
f.simulada.largo <- f.simulada.largo[!is.na(f.simulada.largo$grieta),]
row.names(f.simulada.largo) <- NULL
# estimaci?n de F: 1) con nlme
if (metodo == "nlme"){ # if #1
assign("f.simulada.largo", f.simulada.largo, envir = .GlobalEnv)

```

```

fm1 <- try(eval(bquote(nlsList(grieta ~SSParis(t, C, m,
a0 = .(substitute(a0)), F.cte = 1, S = .(substitute(S)))| probeta, na.action
= na.omit,
control = control.crack(metodo = "nlme", pre = TRUE, maxIter = if(!is.null(dots$maxIter))
dots$maxIter else 50),
data = f.simulada.largo)))
objeto <- try(eval(bquote(nlme(fm1, random = C + m ~1, na.action =
na.omit,
control = control.crack(metodo = "nlme", pre = FALSE,
returnObject = if(!is.null(.(substitute(dots$returnObject)))) .(substitute(dots$returnObject))
else FALSE ,
maxIter = if(!is.null(.(substitute(dots$maxIter)))) .(substitute(dots$maxIter))
else 50))))))
if (class(objeto)[1] == "try-error")
ef <- ea <- NULL
else{
ef <- objeto$coefficients$fixed
ea <- cov(objeto$coefficients$random$probeta)
setRNG(kind = "Mersenne-Twister", seed = semilla2, normal.kind = "In-
version")
F.todo.sim <- simulate.F(metodo = metodo, n.sim = n.sim.F, b = b,
int.t = int.t, t.fin = t.fin, t.fin.max = t.fin.max,
C = ef[1], m = ef[2], a0 = a0, S = S, cov = cov, cruce = cruce)
semilla2 <- .Random.seed[-1]
F.sim[cont1, ] <- quantile(F.todo.sim$x, probs = seq(0, 1, length.out =
n.quant), type = 4)
}
} # del if #1
# estimaci?n de F: 2) con lme
else {
# conservar el ajuste si hay error (generalmente por no alcanzar la conver-
gencia)
objeto <- try(eval(bquote(lme(fixed = I(grieta - .(substitute(a0))) ~
bs(t, knots = quantile(t, probs = .(substitute(p.knots)))) - 1,
random = ~bs(t, knots = quantile(t, probs = .(substitute(p.knots)))) - 1 |
probeta,
na.action = na.omit, data = f.simulada.largo,
control = control.crack(metodo = "lme", returnObject = if(!is.null(dots$returnObject))
dots$returnObject else FALSE ,
maxIter = dots$maxIter, msMaxIter = dots$msMaxIter, msMaxEval = dots$msMaxEval))))))
if (class(objeto) != "try-error"){
for(i in 1:l.band){
F.todo.sim <- simulate.F(metodo = metodo, objeto = objeto,
n.prob = n.prob, b = b, int.t = int.t,
t.fin = t.fin, t.fin.max = t.fin.max, a0 = a0, S = S, cruce = cruce,
range.F = range(F.teo$x), bandwidth = bandwidth[i])

```

```

    F.sim[cont1, , i] <- approxfun(F.todo.sim$F, F.todo.sim$x)(seq(0, 1, length.out
= n.quant))
  }
}
}
}
list(semilla1 = semilla1, semilla2 = semilla2, call = match.call(), F.teorica
= F.teo.q, F.simulada = F.sim)
}
#####
# simulate.true.F(): Estimaci?n (por Montecarlo) de la funci?n de distribu-
ci?n te?rica del tiempo de fallo
simulate.true.F <- function(n.sim, b, int.t, t.fin, C, m, a0, S = 1, cov, cruce){
  t <- seq(0, t.fin, by = int.t)
  n <- length(t)
  par <- list(ef = c(C, m), ea = cov)
  pto.corte <- numeric(length = n.sim)
  f.pto.corte <- function(x, t, a, cruce) approxfun(t, a)(x) - cruce
  for(i in 1:n.sim){
    par.sim <- mvrnorm(mu = par$ef, Sigma = par$ea)
    a.sim <- generar.datos(n, a0, b, int.t, par.sim, S)
    a.sim.red <- c(a.sim[!is.na(a.sim)], b)
    #if(length(a.sim.red) > length(t)){
    # pto.corte[i] <- t.fin
    #}
    #else{
    t.red <- t[1:length(a.sim.red)]
    pto.corte[i] <- uniroot(f.pto.corte, t = t.red, a = a.sim.red, cruce = cruce,
lower = 0, upper = max(t.red))$root
    #}
  }
  result <- data.frame(x = unique(sort(pto.corte)), F = cumsum(table(pto.corte))
/ n.sim)
  row.names(result) <- NULL
  result
}

```

