

**PREDICCIÓN COMPOSICIONAL DE MUESTRAS MINERALES EMPLEANDO
LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER
(LIBS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

ANGELLI STEPHANIE PÉREZ CABEZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIA BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**PREDICCIÓN COMPOSICIONAL DE MUESTRAS MINERALES EMPLEANDO
LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER
(LIBS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

ANGELLI STEPHANIE PÉREZ C.

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

**Director
ENRIQUE MEJÍA
Químico, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIA BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

Un logro completamente dedicado a mis padres, porque sin su amor, su esfuerzo y su lucha constante en pro de mi educación, no hubiera podido alcanzar este logro tan anhelado, como paso esencial en mi realización como persona.

Angelli Pérez Cabeza

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer primero a mis padres, porque durante todo este proceso estuvieron siempre apoyándome desde todos los aspectos posibles. Porque siempre me recordaron que era importante educarme para ser una mejor persona, para trabajar en pro de la sociedad y de la tierra en la que vivo. A mi madre, Susana, por su infinito amor, a mi padre, Héctor, por su infinita tolerancia.

A mi hermana, Susan, porque con ella aprendí a ser una persona que no deja de luchar por nada, ni nadie, que al final, todo lo que se quiere, se puede lograr, sin importar los obstáculos que en el duro camino haya que vivir.

Al profesor Enrique Mejía Ospino, por la oportunidad que me dio de trabajar en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, pero sobre todo porque atendió pacientemente a mis dudas y necesidades académicas durante el proceso del proyecto de grado.

A Jaime Andrés, porque estuvo apoyándome fiel y desinteresadamente en el momento en que más lo necesité.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	20
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)	24
1.1.1 <i>El làser</i>	29
1.1.1.1 Generación de un haz láser	29
1.1.1.2 Efecto del haz láser sobre la muestra	30
1.1.1.3 Ablación láser	32
1.1.2 <i>Plasma</i>	33
1.1.2.1 Formación del plasma en LIBS	34
1.1.2.2 Emisión del plasma	35
1.1.3 <i>Equipo LIBS</i>	36
1.1.3.1 El láser	36
1.1.3.2 Atenuador	37
1.1.3.3 Espejo	37
1.1.3.4 Cámara de ablación	38
1.1.3.5 Montaje óptico: Lentes y fibra óptica	38
1.1.3.6 Espectrógrafo y detector	38
1.1.3.7 Computador	40
1.2 QUIMIOMETRÍA	40
1.2.1 <i>Calibración multivariable</i>	41
1.2.2 <i>Técnicas de pretratamiento de datos</i>	43
1.2.3 <i>Métodos basados en reducción de variables</i>	45
1.2.3.1 Análisis por componentes principales (PCA)	46
1.2.3.1.1 Conceptos básicos de PCA	46
1.2.3.1.2 Geometría del PCA	47
1.2.3.2 Análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS)	48

1.2.3.3	Relación entre PCA y PLS	51
1.3.	MINERALES	52
1.4	ANTECEDENTES	58
1.4.1	<i>Antecedentes de LIBS</i>	58
1.4.2	<i>Antecedentes de los métodos quimiométricos</i>	63
2.	PARTE EXPERIMENTAL	66
2.1	METODOLOGÍA	66
2.1.1	<i>Preparación de muestras</i>	67
2.1.2	<i>Montaje experimental LIBS</i>	69
2.1.2.1	El láser	69
2.1.2.2	Atenuador	70
2.1.2.3	Espejo	71
2.1.2.5	Montajes ópticos: Lentes y fibra óptica	72
2.1.2.6	Espectrógrafo	73
2.1.3	<i>Adquisición de datos</i>	74
2.1.4	<i>Procesamiento y análisis de los datos</i>	74
2.1.4.1	Asignación de líneas	74
2.1.4.2	Análisis quimiométrico	75
2.1.4.2.1	Pretratamiento de datos	75
2.1.4.2.2	Análisis PCA	75
2.1.4.2.3	Análisis PLS	76
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	77
3.1	ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS LIBS: ASIGNACIÓN DE LÍNEAS	77
3.2	ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO	84
3.2.1	<i>Pretratamiento de datos</i>	84
3.2.2	<i>Análisis por componentes principales (PCA)</i>	85
3.2.3	<i>Análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS)</i>	92
3.2.3.1	Modelo de predicción (PLS) del witherita en las mezclas	93

3.2.3.2	Modelo de predicción (PLS) del porcentaje de calcita en las mezclas	103
3.2.3.3	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de barita en las mezclas.	108
3.2.3.4	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de fluorita en las mezclas.	113
3.2.3.5	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de zincita en las mezclas.	118
3.2.3.6	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de feldespato en las mezclas.....	123
3.2.3.7	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de silvita en las mezclas	127
3.2.3.8	Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de siderita en las mezclas mineralógicas.....	132
CONCLUSIONES		137
RECOMENDACIONES		139
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		140
BIBLIOGRAFÍA		155
ANEXOS		167

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Ventajas y desventajas de LIBS	27
Tabla 2. Minerales utilizados junto con sus principales características ^[57]	53
Tabla 3. Láseres usados en LIBS ^[63]	59
Tabla 4. Muestras totales usadas en el proyecto.	68
Tabla 5. Parámetros del láser utilizado en el estudio.	70
Tabla 6. Líneas espectrales del calcio presente en la calcita para el estudio de la relación de intensidades	79
Tabla 7. Líneas espectrales LIBS experimentales y teóricas de los elementos presentes en las muestras junto con el respectivo porcentaje de error	82
Tabla 8. Análisis expiatorio de los diferentes tipos de normalización aplicados a los espectros LIBS de las muestras.	84
Tabla 9. Varianza explicada por los componentes principales para las mezclas mineralógicas.....	86
Tabla 10. Parámetros estadísticos utilizados para el modelo PLS en la predicción de porcentaje de witherita en las muestras mineralógicas.....	101
Tabla 11. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de witherita en las mezclas mineralógicas	102
Tabla 12. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de calcita en las muestras mineralógicas.....	107
Tabla 13. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de calcita en las mezclas mineralógicas	107
Tabla 14. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de barita en las muestras mineralógicas.	112
Tabla 15. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de barita en las mezclas mineralógicas.....	112
Tabla 16. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de fluorita en las muestras mineralógicas.	117

Tabla 17. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de fluorita en las mezclas mineralógicas	117
Tabla 18. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de zincita en las muestras mineralógicas.	121
Tabla 19. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de zincita en las mezclas mineralógicas	122
Tabla 20. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de feldespato en las muestras mineralógicas.	126
Tabla 21. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de feldespato en las mezclas mineralógicas.	126
Tabla 22. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de silvita en las muestras mineralógicas.	131
Tabla 23. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación de silvita en las mezclas mineralógicas	131
Tabla 24. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de siderita en las muestras mineralógicas.	135
Tabla 25. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación de siderita en las mezclas mineralógicas	135

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Representación esquemática del proceso de interacción de la muestra con la radiación láser en LIBS ^[22, 23]	26
Figura 2. Esquema de un láser ^[29]	30
Figura 3. Evolución del espectro LIBS en función del tiempo ^[40]	36
Figura 4. Esquema equipo LIBS, utilizado en el proyecto ^[41]	36
Figura 5. Esquema de funcionamiento de un intensificador de imagen ^[44]	40
Figura 6 Representación geométrica del análisis por componentes principales (PCA)	48
Figura 7. Descripción gráfica del método de regresión PLS ^[49]	49
Figura 8. ^[85] (a) Robot curiosity realizando teledetección química por medio de LIBS y micro-imaging para identificar elementos en las rocas marcianas. (b) Instrumento ChemCam, compuesta por la unidad mástil (primer plano de la imagen) y la unidad de cuerpo (fondo)	62
Figura 9. Instrumento utilizado para la realización de las pastillas (a) Prensa y (b) Troquel.....	68
Figura 10. Imagen del láser Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra physics, Indi) que se utilizó para el proyecto	70
Figura 11. Atenuador de energía usado en el montaje LIBS	71
Figura 12. Espejo usado en el montaje LIBS.	71
Figura 13. (a) y (b). Imágenes en dos vistas de la cámara de ablación utilizada..	72
Figura 14. Imagen del lente de 10 cm de distancia focal utilizado.	72
Figura 15. Espectrógrafo Shamrock 500i, acoplado a un detector ICCD utilizado en este estudio.....	73
Figura 16. Computador utilizando el software Andor Solis para obtener los espectros tomados.....	73
Figura 17. Espectros superpuestos de todas las muestras (minerales puros y mezclas) utilizadas en este estudio.	78

Figura 18. Espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas. Intervalo de 237-280 nm.....	81
Figura 19. (a) Zoom del Intervalo de longitud de onda 254-313 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas (b) Zoom del intervalo 326-366 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas (c) Zoom del intervalo 391-399 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas.	81
Figura 20. Eliminación de variables. (a) Gráfica correlación de pesos en (X) (b) Gráfica de pesos (loadings)	85
Figura 21. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto PC1-PC2	87
Figura 22. Gráfica de influencia para el PC1	87
Figura 23. Gráfica de puntuaciones (score) para PC1-PC2, donde se agrupan las muestras con alto contenido de minerales de calcio y muestras con alto contenido de minerales de bario.	89
Figura 24. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el grupo de componentes PC1-PC2, para las muestras con alto porcentaje de minerales de calcio y bario.	90
Figura 25. Gráfica de puntuaciones (score). a) Para PC1-PC3, donde se agrupan las muestras por su alto contenido de silvita y las muestras por su alto contenido de zincita b) Para PC2-PC4 donde se agrupan las muestras por su alto contenido de feldespato	91
Figura 26. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia para el PLS inicial.	94
Figura 27. Gráfica de influencia (Varianza Residual X y Y vs Leverage) para reconocer valores atípicos	95
Figura 28. Grafica de varianza residual Y para el reconocimiento de valores atípicos.	95
Figura 29. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración y validación en la predicción de witherita.	96
Figura 30. Gráfica de puntuaciones (Score) del PLS para la determinación del porcentaje de witherita.....	97

Figura 31. Gráfica de errores RMSEC y RMSECV calculados en función de los factores principales utilizados en el modelo.....	98
Figura 32. Coeficientes de regresión para el primer factor del PLS para la determinación de porcentaje de witherita	99
Figura 33. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de witherita	100
Figura 34. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración en la predicción de calcita.	104
Figura 35. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de calcita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	105
Figura 36. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración en la predicción de barita.	109
Figura 37. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de barita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	110
Figura 38. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de fluorita.	114
Figura 39. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de fluorita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	115
Figura 40. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de zincita.	119
Figura 41. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de zincita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	120

Figura 42. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de feldespató.....	123
Figura 43. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de feldespató en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	124
Figura 44. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de silvita.	128
Figura 45. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de silvita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	129
Figura 46. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de siderita.....	133
Figura 47. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de siderita en las mezclas. (a) Gráfica de puntuaciones o score. (b) Gráfica de RMSE. (c) Gráfica de coeficientes de regresión. (d) Gráfica de predicción vs referencia	133

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A. Espectro de calcita con asignación de líneas	167
Anexo B. Espectro de fluorita con asignación de líneas	167
Anexo C. Espectro de witherita con asignación de líneas.....	168
Anexo D. Espectro de barita con asignación de líneas	168
Anexo E. Espectro de feldespato con asignación de líneas.....	169
Anexo F. Espectro de zincita con asignación de líneas	169
Anexo G. Espectro de silvita con asignación de líneas.....	170
Anexo H. Espectros superpuestos de las 10 mezclas	170
Anexo I. Espectros petratados de todas las muestras.	171
Anexo J. Gráfica de varianz a explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de witherita en las mezclas mineralógicas.	171
Anexo K. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de calcita en las mezclas mineralógicas	172
Anexo L. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de calcita en las mezclas mineralógicas.	172
Anexo M. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de barita en las mezclas mineralógicas	173
Anexo N. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de barita en las mezclas mineralógicas.	173
Anexo O. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de fluorita en las mezclas mineralógicas	174
Anexo P. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de fluorita en las mezclas mineralógicas.	174

Anexo Q. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de zincita en las mezclas mineralógicas	175
Anexo R. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de zincita en las mezclas mineralógicas.....	175
Anexo S. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de feldespatos en las mezclas mineralógicas.....	176
Anexo T. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de feldespatos en las mezclas mineralógicas.....	176
Anexo U. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de silvita en las mezclas mineralógicas	177
Anexo V. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de silvita en las mezclas mineralógicas.	177
Anexo W. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de siderita en las mezclas mineralógicas.....	178
Anexo X. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de siderita en las mezclas mineralógicas.....	178

RESUMEN

TÍTULO: PREDICCIÓN COMPOSICIONAL DE MUESTRAS MINERALES EMPLEANDO LA TÉCNICA ESPECTROPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.*

AUTOR: ANGELLI STEPHANIE PÉREZ CABEZA. **

PALABRAS CLAVES: LIBS, MUESTRAS MINERALES, PCA, PLS.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se combinó la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser con métodos estadísticos para el tratamiento de espectros, llamados métodos quimiométricos, con el fin de hacer un análisis cualitativo de diez muestras mineralógicas, preparadas a partir de ocho minerales puros (calcita, witherita, barita, fluorita, zincita, feldespato, silvita y siderita) que fueron mezclados en diferentes proporciones para cada muestra, así como una predicción cuantitativa del porcentaje de cada uno de los minerales mencionados anteriormente en las diferentes mezclas preparadas.

En cuanto a la técnica espectroscópica usada, se utilizó un láser Nd:YAG (granate de itrio y aluminio, dopado de neodimio, este último como medio activo), que se disparó usando un solo pulso láser en cada toma de espectro. Se hizo un barrido en la región 200-780 nm (excluyendo los rangos de longitudes de onda: 480-540 y 615-755 nm), empleando la rejilla de 1200 líneas/mm. Otros parámetros instrumentales se aplicaron según los datos proporcionados por un estudio LIBS hecho anteriormente, donde se utilizaron también muestras mineralógicas y que fue realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

Se usaron métodos quimiométricos para la reducción de variables como el análisis por componentes principales (PCA) y el análisis cuantitativo por mínimos cuadrados parciales (PLS) que se aplicaron a los espectros previamente pretratados. Con PCA, se pudo realizar un análisis cualitativo expiatorio de las muestras a partir de la descomposición de las miles de variables obtenidas en los datos espectrales en unos pocos componentes principales que contienen la mayor variabilidad posible de los datos. En PLS, se obtuvieron modelos para la predicción del porcentaje de los minerales puros en las muestras, con errores estándar de validación (RSEC V) de menos de 1.72 y coeficientes de correlación (R^2) entre valores de referencia y predichos mayor de 0.95 en todos los modelos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Químicas. Director: Enrique Mejía Ospino.

ABSTRACT

TITLE: COMPOSITIONAL PREDICTION OF MINERAL SAMPLES USING THE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY TECHNIQUE AND CHEMOMETRIC METHODS *

AUTHOR: ANGELLI STEPHANIE PÉREZ CABEZA. **

KEYWORDS: LIBS, MINERAL SAMPLES, PCA, PLS.

DESCRIPTION: In this work was combined the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy technique with statistical methods for the treatment of spectra, called chemometric methods, in order to make a qualitative analysis of ten mineralogical samples prepared from eight pure minerals (calcite, witherite, barite, fluorite, zincite, feldspar, silvite and siderite) that were mixed in different proportions for each sample, as well as a quantitative prediction of the percentage of each of the minerals mentioned above, in the different mixtures prepared.

In regard to the spectroscopic technique used, was used a laser Nd:YAG (yttrium aluminum garnet, neodymium doped, the latter as active medium), which was shot using a single pulse laser in each spectrum. The scan was done in the 200-780 nm region (excluding the ranges of wavelengths: 480-540 and 615-755 nm), using the grid 1200 lines/mm. Other instrumental parameters were applied according to the data provided by a study LIBS done previously, where they used mineralogical samples too and that was done in the Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy.

Chemometric methods to reduce variables were used as Principal Components Analysis (PCA) and quantitative analysis by partial least squares (PLS) that were applied to the pretreated spectra previously. With PCA, unable to perform a qualitative analysis of a scapegoat for the samples from the decomposition of the thousands of variables obtained in the spectral data in a few principal components that contain the greatest variability of the data. In PLS, models were obtained for the prediction of percentage of the minerals in pure samples, with standard errors of validation (RSECV) of less than 1.72 and correlation coefficients (R²) between reference values and predicted values greater of 0.95 in all models.

* Work Degree

** Science Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de avanzar en el estudio y caracterización de sustancias en una muestra ha llevado a estudiar a fondo técnicas para este fin. Es necesario encontrar una técnica fácil y cómoda de usar, con mínimos tratamientos de muestra, rápida y en general que tenga una alta eficiencia a bajo costo.

La espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS), es una herramienta analítica elemental que se ha extendido a una amplia gama de aplicaciones. Una aplicación que ha llamado mucho la atención en los últimos tiempos en el trabajo con LIBS, es la misión espacial “Curiosity”, en donde uno de los equipos contenidos en el robot de exploración de Marte, funciona bajo los fundamentos de la espectroscopia de ablación láser^[1, 2, 3].

LIBS, se basa en la generación de un plasma inducido por un láser en muestras líquidas, sólidas y gaseosas, que emite radiación característica de las especies que componen dicho material, permitiendo de esta manera realizar análisis elemental, cualitativo y/o cuantitativo.

Un gran número de técnicas de análisis elemental están bien establecidas en el campo de la ciencia de los minerales y los materiales en general, y, ciertamente, un buen número de ellos han gozado de reconocimiento en campos como la arqueometría y análisis de obras de arte, como también en gran parte de los estudios de la exploración lunar, ya que proporciona información cualitativa y / o cuantitativa útil sobre composición. Algunas de estas técnicas de análisis son: Difracción de Rayos X (XRD), Fluorescencia de Rayos X (XRF), ICP-MS, espectroscopia de absorción atómica (AAS), entre otras.

Dada esta amplia gama de técnicas de gran alcance, surge una clara pregunta: ¿Por qué LIBS es una técnica que puede proporcionar ventajas por encima de las técnicas anteriores? Pues bien, LIBS es, en principio, una técnica analítica sencilla y simple que puede ser empleada incluso por usuarios no especializados. Es una técnica rápida y portátil de medición, con resultados prácticamente de forma instantánea tras el análisis. Además, es aplicable in situ, es decir, en el objeto en sí mismo, y bajo ciertas condiciones, es casi no destructiva. En el contexto del análisis relacionado con los objetos del patrimonio cultural, las características anteriores se consideran muy importantes. La simplicidad de la técnica y su velocidad permiten el análisis de un número relativamente grande de objetos en un corto período de tiempo. La posibilidad de utilizar la técnica in situ elimina la necesidad de muestreo, un proceso que consume mucho tiempo y, a veces, es perjudicial para el objeto de estudio. Esto es importante debido a que la sensibilidad y el valor de la mayoría de obras de arte y objetos arqueológicos a menudo impiden el muestreo, por ende no permiten el uso de técnicas analíticas como la espectrometría de absorción atómica (AAS) e ICP-MS que requieren una cierta cantidad de muestra que se consume durante la medición^[4].

Por otro lado, el análisis composicional en los minerales se ha implementado básicamente por DRX^[5-8]. Sin embargo, esta técnica analítica tiene una gran limitación y es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases. En algunos casos, los rayos X pueden romper los enlaces químicos que mantienen la integridad estructural, lo que resulta en un modelo distorsionado de la molécula estudiada. Este problema afecta especialmente a los materiales de interés biológico. Esta técnica produce errores de orientación y requiere entonces una trituración hasta polvo fino de la muestra^[9,10].

El proceso de análisis mediante LIBS se realiza en dos partes. La primera consiste en la generación de un plasma al incidir la luz de un láser pulsado sobre la muestra. A continuación, ocurren una serie de procesos físico-químicos, entre los que destaca la emisión de radiación de longitud de onda característica del material en estudio. La segunda parte es la recolección de la luz emitida por el plasma, el procesado de la señal y la interpretación de resultados. La información que aporta la técnica es un espectro basado en las señales de emisión recibidas por el detector. Este espectro es una huella dactilar del material que se está analizando, una señal única para cada muestra, perfectamente reproducible ^[11].

Por otro lado, la necesidad de trabajar de manera más sencilla y eficaz los datos adquiridos utilizando técnicas espectroscópicas, ha aumentado la popularidad el uso de los métodos de análisis multivariable (quimiometría), los cuales se muestran como una herramienta potencial en la interpretación y análisis espectral.

La quimiometría es la mezcla de los métodos basados en la lógica matemática y la estadística, para la interpretación de datos derivados de procesos químicos. Por un lado tenemos PCA, técnica de modelado y análisis multivariable utilizada ampliamente en quimiometría, representa una herramienta poderosa para el análisis exploratorio de datos y para la fabricación de los modelos de predicción ^[12]. Los modelos lineales multivariantes PCA se desarrollan utilizando vectores ortogonales básicos (vectores propios), que se llaman componentes principales, lo que reduce la alta dimensión. Por otro lado, en los últimos años, PLS se ha convertido en un método utilizado en la quimiometría para el análisis cuantitativo de muestras. Se trata de un método supervisado de análisis que se basa en la regresión de mínimos cuadrados parciales ^[13]. El resultado de la regresión

son valores Y (variables dependientes) cercanos a los datos previamente por el analista, usando para dicho proceso variables dependientes X, que en este caso, son los datos obtenidos mediante los espectros LIBS.

En este proyecto se trabajaron 10 muestras minerales que fueron caracterizadas por la técnica espectroscópica LIBS, y tratadas por métodos quimiométricos como PCA y PLS utilizando como medio el software Unscrambler 10.3. Esto, con el fin de hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de dichas muestras.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)

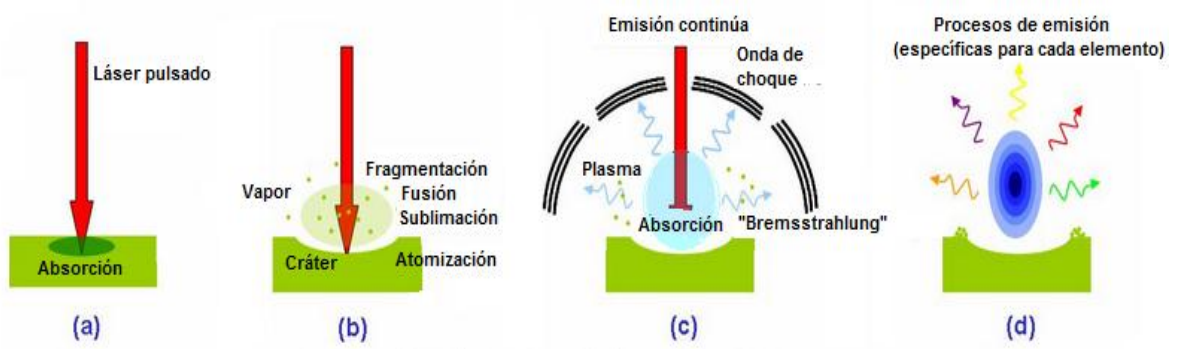
LIBS es una forma de espectroscopia de emisión atómica que es capaz de determinar en tiempo real la composición elemental de sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso ^[3, 14-15]. Por ende, hay muchas aplicaciones de LIBS para mediciones elementales tanto cualitativas como cuantitativas en una amplia gama de muestras tales como muestras metalúrgicas y sólidos, muestras ambientales, coloidal, muestras líquidas, partículas, gases, y materiales avanzados. Mientras que el análisis cualitativo de una muestra es más bien una tarea sencilla, los resultados cuantitativos sobre composiciones elementales en mediciones LIBS requieren mucho más esfuerzo ^[16].

Se trata de un haz laser de baja energía (~ cientos de mJ por pulso), enfocado y pulsado sobre una matriz en una pequeña área (~ μm^2), donde la absorción de energía láser y la ablación del material resultante produce un microplasma de alta temperatura (10000-20000 K) en la superficie de la muestra ^[17-20]. El material del plasma es atomizado y se libera luz que corresponde a una longitud de onda única para cada elemento ^[20,21]. Estas longitudes de onda proveen información en la identificación de elementos que componen la muestra, mientras que las intensidades de las mismas reflejan la abundancia relativa de estos componentes en dicha muestra. El resultado de estos datos, es decir, las longitudes de onda con sus respectivas intensidades nombradas anteriormente son mostradas por medio de un espectro LIBS.

Para entender el proceso LIBS de una manera más de tallada, se puede mostrar, en la figura 1, una representación esquemática de los fenómenos ocurridos al irradiar la muestra con el láser. En (a), el proceso se inicia con la absorción de la energía por parte el sólido a partir de un campo de radiación pulsada. Las

duraciones de pulso típicos son del orden de nano-segundos, pero LIBS se ha realizado con pulsos de láser pico- y femto-segundos. En (b), la energía absorbida se convierte rápidamente en calefacción, resultando en la vaporización de la muestra (ablación) cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición del material. La eliminación de partículas de la superficie conduce a la formación de un vapor por encima de la superficie. En (c), el pulso de láser continúa para iluminar el penacho de vapor. El vapor tiende a condensarse en gotitas sub-micrométricas que conducen a la absorción y dispersión del haz de láser, induciendo un fuerte calentamiento, la ionización y la formación de plasma. La alta temperatura de electrones de tales plasmas láser requiere el uso de la espectroscopia resuelta en el tiempo. Durante las primeras etapas del plasma, la densidad de electrones es particularmente alta y los espectros se caracterizan por una emisión continua no específica debido a las interacciones de iones de electrones (recombinación y “bremsstrahlung”, o radiación de frenado, término conocido para la radiación que se crea por las partículas cargadas que están libres tanto antes como después de la deflexión (aceleración) que causó la emisión). En (d), la evolución dinámica de la estela de plasma se caracteriza entonces por una rápida expansión y el enfriamiento subsiguiente. Aproximadamente un microsegundo después del pulso de la ablación, las emisiones atómicas / iónicas espectroscópicamente estrechas se pueden identificar en el espectro. También es posible identificar transiciones moleculares de larga vida en estos espectros. De esta manera, todos los elementos presentes en el objetivo se observan simultáneamente ^[22].

Figura 1. Representación esquemática del proceso de interacción de la muestra con la radiación láser en LIBS [22, 23].



Un aspecto importante a tenerse debidamente en cuenta la aplicación de LIBS para el análisis de sólidos consiste en la dependencia de la calidad de los resultados analíticos sobre los supuestos teóricos realizados. Esto debido a que las líneas de emisión observados están correlacionados directamente a las distribuciones de energía de las especies en el plasma en expansión y porque la concentración real de las especies en la muestra es bien conocido, y la intensidad de cualquier línea de emisión, I , es proporcional a la población, N_u , del nivel superior [24]:

$$I = \frac{1}{4\pi} A_{iu} h\nu_{iu} N_u G \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde A_{iu} es el coeficiente de Einstein, ν la frecuencia de transición y G el factor instrumental.

Por otra parte, la distribución de población de Boltzmann es dada por

$$N_u = N_0 \frac{g_u}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_u}{kT}\right) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde, N_0 es la densidad de las especies emitidas, g_u la degeneración del nivel más alto, Z , la función de distribución, E_u la energía del nivel más alto, y T la temperatura de excitación. De esta manera, reemplazando N_u de la ecuación (1), por la distribución de Boltzmann de la ecuación (2), la intensidad de la línea de emisión es directamente proporcional a la concentración del elemento ^[24].

LIBS tiene una suficiente cantidad de ventajas, y unas pocas desventajas que igualmente son importantes mencionarlas para tratar de realizar el mejor método posible y utilizar las mejores condiciones para un buen desarrollo de esta técnica. Por ende, en la tabla 1 que se muestra a continuación se hará un breve repaso de las ventajas y desventajas de la técnica espectroscópica LIBS.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de LIBS

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> - Hay poca o ninguna preparación de la muestra, lo que resulta en un mayor rendimiento, una mayor comodidad, menor costo y menos oportunidades de contaminación ^[18, 24-26] - Los análisis pueden hacerse para muestras en cualquiera de los tres estados: sólido, líquido o gaseoso ^[27]. - Se puede trabajar con muestra conductoras o no conductoras ^[26]. - Materiales que son difíciles para realizar digestión o disolver pueden ser analizados ^[26]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Es difícil obtener estándares adecuados a causa de los efecto de matriz (para análisis cuantitativos, la matriz de la muestra debe coincidir estrechamente con la matriz de los estándares) ^[26, 27].

- La cantidad de material utilizado en LIBS normalmente es muy pequeña (mg), y la técnica es prácticamente no destructiva ^[17, 24-26]
- Los análisis en tiempo real son posibles ^[24-26].
- Es posible tomar dato a una distancia considerable, y en cualquier tipo de atmósfera. Esto se debe al desarrollo de sistemas portables de LIBS. Además, LIBS es una técnica óptica, por ende, en este tipo de estudios sólo es necesario tener un buen acceso a material óptico (fibra óptica) ^[15].

El proceso experimental de LIBS es sencillo pero es difícil resolverlo teóricamente ^[30] por varias razones como por ejemplo: Las diferentes interacciones entre el láser y el material, el rápido cambio de temperaturas sobre los 10000 K en un escala de nano o picosegundos, el fenómeno de enfriamiento del plasma que involucra el proceso de recombinación de iones, electrones e iones neutros. Por ende, es necesario escoger los mejores parámetros experimentales para dar un buen desarrollo teórico y se pueda obtener una sustanciosa información cuantitativa de la muestra en cuestión ^[21].

A continuación se tratará, los fundamentos teóricos del LASER, ya que es el componente principal usado en la técnica espectroscópica LIBS.

1.1.1 El láser

LASER es el acrónimo en inglés de las palabras Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. La radiación láser se caracteriza por su monocromaticidad, direccionalidad y coherencia. Estas tres propiedades hacen de un rayo láser una fuente de radiación muy intensa y por esta razón se habla de amplificación de la luz por medio de la emisión estimulada de la radiación ^[29-32].

Monocromaticidad. Monocromático significa de un solo color, en el caso del láser la monocromaticidad se refiere a que la radiación que emite el elemento activo es de una sola longitud de onda ^[29].

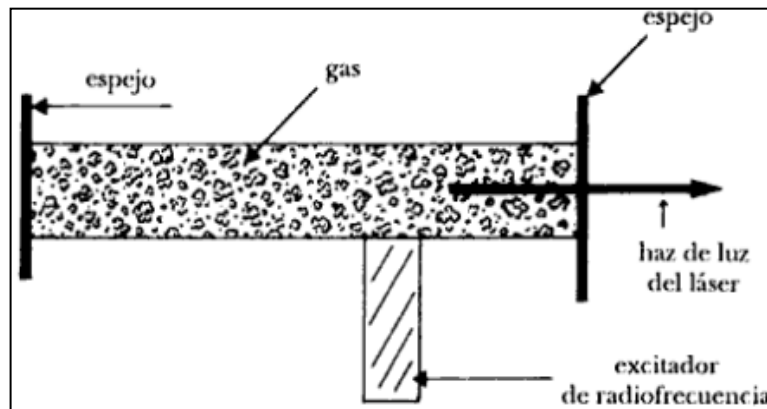
Direccionalidad. Las fuentes de la luz corrientes como un bombillo o el sol emiten radiación en todas las direcciones, en un haz láser la radiación es colimada y viaja en una sección de área transversal reducida ^[29].

Coherencia. Todas las ondas de radiación de un láser entran en interferencia pero lo hacen en fase, este fenómeno es en últimas el que causa la alta intensidad del haz ^[29].

1.1.1.1 Generación de un haz láser.

En la figura 1 se muestra el esquema de un láser. El tubo contiene el medio activo. Este se escoge de manera que sus niveles de energía proporcionen radiación en la frecuencia de interés. La inversión de población, se logra por medio de una descarga de radiofrecuencia, proporcionada por el excitador externo ^[29].

Figura 2.Esquema de un láser ^[29].



Para lograr fotones con la misma fase se hace lo siguiente: en cada extremo del tubo se coloca un espejo, si hay dos fotones que tengan una diferencia de fase no nula, cuando interfieren dan lugar a una radiación de intensidad menor. A medida que se va reflejando, esta radiación va interfiriendo una con otra, también desfasada, hasta que después de cierto tiempo su intensidad es prácticamente nula. Así quedan sólo aquellos fotones que están precisamente en fase ^[29].

Una vez que los átomos empiezan a emitir por inducción, la intensidad de la radiación aumenta porque únicamente interfieren fotones que tienen la misma fase. Además, los espejos reflejan la luz de regreso a la muestra con el fin de que la intensidad de radiación presente sea grande y así aumente la probabilidad de la emisión estimulada por otros átomos excitados en la sustancia. De hecho, este es un mecanismo de retroalimentación. De esta manera, la luz así generada alcanza intensidades muy altas ^[29].

1.1.1.2 Efecto del haz láser sobre la muestra

Cuando la radiación electromagnética emitida por un láser pulsado incide sobre la superficie de un material se producen diversos fenómenos, entre ellos reflexión, transmisión, dispersión o scattering y absorción. La energía absorbida por el

material puede a su vez dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia, fosforescencia), calentar el material, fundirlo, producir vaporización desencadenar reacciones químicas, generar un plasma. La presencia y eficiencia de uno u otro fenómeno dependerá de las propiedades del material, de la irradiancia del láser (definida como la potencia por unidad de área, medida en W/cm^2) y de su longitud de onda. La duración del pulso láser puede variar típicamente entre unas decenas de microsegundos (10^{-6} s) a unos pocos femtosegundos (10^{-15} s). En general, se denomina láseres de pulsos largos a aquellos cuya duración es del orden de los microsegundos o superiores ^[33].

Láseres de pulsos cortos a aquellos cuya duración es del orden de los nanosegundos y láseres de pulsos ultracortos a aquellos cuya longitud temporal de pulso es del orden de los picosegundos o femtosegundos.

En el caso de materiales sólidos no transparentes si la irradiancia es menor a 10^4 W/cm^2 la superficie del material absorberá parte de la luz (el resto es reflejado o dispersado por la superficie), en una región que puede variar entre 1 a 100 μm dependiendo del material y de la longitud de onda del láser. La energía absorbida interactúa con los electrones de las especies que constituyen el material (átomos, moléculas), excitándolos, por ejemplo aumentando la energía cinética de los electrones libres en metales, o generando vibraciones en dieléctricos ^[33].

La desactivación de estas especies puede dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia o fosforescencia) o generar calor. Con estos valores de irradiancia cualquier cambio a nivel molecular o atómico que pueda presentarse en la muestra será reversible, siempre y cuando no se produzca algún tipo de reacción química irreversible.

Si se aumenta la irradiancia entre 10^5 y 10^8 W/cm^2 , la luz absorbida puede generar cambios de fase en el material. Por ejemplo si el tiempo de duración del pulso

láser es menor que el tiempo de difusión del calor en el material, la región donde impacta el láser se puede derretir y fundir. El tiempo en el que la energía absorbida se transforma en calor depende del tipo de material, pero típicamente para metales es del orden de 10-13 s, y en el caso de no metales entre 10^{-6} s y 10^{-12} s. Con estos valores de irradiancias se pueden realizar soldaduras, texturado y amortizado de superficies ^[33].

Si la irradiancia es superior a los 10^9 W/cm² el material se vaporiza violentamente y se produce el fenómeno de ablación el cual se describe en detalle a continuación.

1.1.1.3 Ablación láser

El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia. En general el proceso de ablación está acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido ^[33].

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma. Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ μ s) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 10⁸ Pa, generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica LAIP (Photoacoustic Induced by Laser Ablation), que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser ^[33].

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material, y de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza y su tensión de evaporación. Cuando se trabaja con láseres de pulsos cortos es común determinar los umbrales de ablación en términos de fluencia láser, la que se define como la energía del pulso por unidad de área y puede estar expresada como J/cm^2 [33].

1.1.2 Plasma

Un plasma se puede definir como un conglomerado de partículas móviles cargadas positiva y negativamente, no siendo la misma densidad de cargas positivas como negativas. De hecho, los dos grupos de cargas no necesariamente deben ser móviles para que tengan características de plasma; puede haber un grupo estacionario, como por ejemplo la red de iones positivos de un sólido metálico [34].

El plasma es el cuarto estado de la materia. La secuencia "sólido-gas-líquido-plasma" corresponde al aumento de la energía media de los constituyentes, siendo el plasma el estado con la mayor energía. Por lo tanto, si la energía media de los electrones alcanza de 5 a 10% del nivel de energía de ionización de los átomos (moléculas), se forma un gas ionizado, pero sólo parcialmente; cuando la energía media está cerca o excede de la energía de ionización, el gas se acerca a la ionización completa. En el laboratorio, este "calentamiento" se obtiene por medio de un campo eléctrico, o por medio de fotones. De esta manera, un plasma es un sistema termodinámico que, además de partículas cargadas y átomos

eléctricamente neutros (en el caso de un gas ionizado), contiene fotones que son emitidos y absorbidos por las partículas ^[35].

El término plasma fue introducido por primera vez en la literatura por Tonks y Langmuir en 1929 para describir la "columna positiva" de determinadas descargas eléctricas en gases ^[35].

1.1.2.1 Formación del plasma en LIBS

El dispositivo LIBS consiste en un láser que incide sobre la superficie de una muestra que será el objeto de estudio. La absorción de la radiación incidente provoca un aumento en la temperatura y por ende su posterior fusión y evaporación. Estos procesos se dan de forma casi instantánea.

El primer proceso que ocurre después de la interacción del láser con el material es la emisión de electrones libres y el inicio de los procesos de evaporación. Cuando la densidad de estos electrones es suficientemente elevada, son capaces de absorber la radiación incidente del láser mediante la absorción de un fotón por parte de cada electrón libre, lo que repercute en un considerable aumento de la energía de los electrones. Estos electrones cargados de energía colisionan con átomos neutros e iones presentes en el plasma produciendo la ionización de las especies neutras, y a su vez, incrementando la cantidad de electrones en el plasma ^[36]. Este proceso ocurre entre 10^{-9} s y 10^{-8} s.

Una vez formado el plasma, éste comienza rápidamente a expandirse, proceso que comprime el gas ambiental creando una onda de choque caracterizada por su sonoridad. Durante el proceso de expansión la energía del plasma se transmite al ambiente con el consecuente enfriamiento del plasma, lo que ocurre en un período de tiempo entre 10^{-9} s y 10^{-4} s.

El resultado final de todo proceso, es la formación de un cráter. La forma del mismo depende de los parámetros del láser (energía del láser, rata de repetición, duración de pulso, entre otros) ^[37].

1.1.2.2 Emisión del plasma

La emisión de radiación por parte del plasma se da en algunos microsegundos después de que finaliza el pulso láser, esto puede ser debido a:

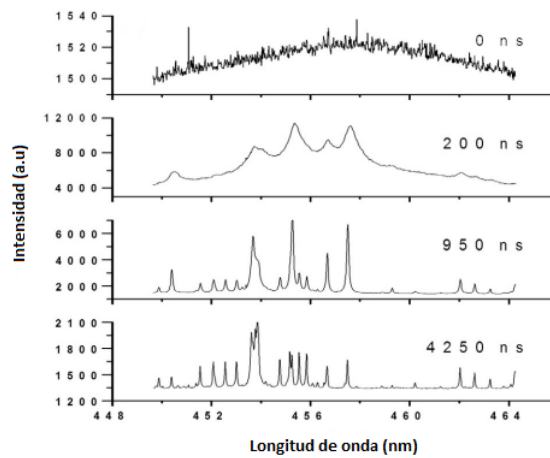
-Transiciones radiativas entre estados ligados de los átomos: Estas transformaciones producen líneas bien definidas a longitudes de ondas específicas. Éstas serán las líneas objeto de análisis por medio de LIBS.

-Transiciones entre estados libres

-Transiciones entre estados libres-ligados: Los estados libres producen un continuo en radiación a lo largo del amplio rango de longitudes de onda. La intensidad debida a esta emisión decae rápidamente con el tiempo. Para no detectar en el espectro esta contribución es necesario tomar la medidas con un cierto retardo ppreviamente definido respecto al disparo láser ^[38].

En la figura 2 se muestra un ejemplo de cómo varía el espectro con respecto al tiempo. Al principio, el plasma emite predominantemente un espectro continuo debido a las transiciones entre los estados no ligados. A un tiempo posterior, el plasma se habrá enfriado y la intensidad de las líneas de emisión se ha incrementado notablemente. Y finalmente, la temperatura del plasma ha disminuido tanto, y con ello las intensidades de emisión ^[39].

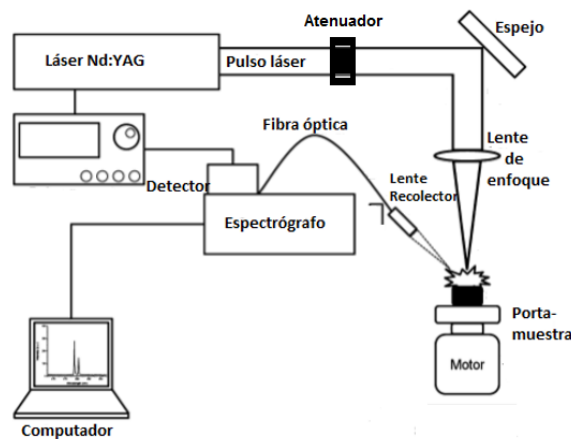
Figura 3. Evolución del espectro LIBS en función del tiempo ^[40].



1.1.3 Equipo LIBS

En la figura 3 se muestra un esquema del equipo LIBS que se utilizó en el desarrollo de este proyecto.

Figura 4. Esquema equipo LIBS, utilizado en el proyecto ^[41]



1.1.3.1 El láser

Como fuente de excitación se emplea un láser pulsado de Nd:YAG, perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido. El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de itrio y aluminio dopado con aluminio. El láser comprende en sí el

medio activo y un resonador que emite un pulso láser cada vez que la lámpara se dispara. Sin embargo, la duración del pulso puede ser larga, casi igual que la duración del flash de la lámpara, causando una baja potencia del haz, cuando se adiciona un interruptor (Q-switch) al resonador para cortar el pulso, la potencia del pico de salida se aumenta drásticamente ^[30].

1.1.3.2 Atenuador

Algunas veces, como en el caso de este proyecto, se utiliza un atenuador dentro del montaje LIBS. El atenuador, es un dispositivo que permite reducir la energía del haz Láser. Se puede variar la energía en un rango de 5-95% de la energía del pulso sin atenuar. Este instrumento permite controlar la irradiancia con la que se focaliza el haz. La manera como este dispositivo funciona, se basa en el cambio de polarización de la luz incidente que provoca un cambio en la intensidad del haz dado por la ley de Malus, ^[42]

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad \text{Ecuación (3)}$$

Siendo θ el ángulo formado entre el ángulo de polarización de la radiación incidente y el eje de un polarizador. Funciona rotando una lámina de $\frac{1}{2}$ onda, lo que produce un cambio en la dirección de polarización de la luz incidente

1.1.3.3 Espejo

El espejo es utilizado para direccionar el haz. Es un espejo diseñado para láser Nd:YAG de alta energía, que permite fluencias (cantidad de energía que pasa por unidad de área) de hasta $10\text{J}/\text{cm}^2$. El soporte es un cubo que permite la rotación del espejo ^[42].

1.1.3.4 Cámara de ablación.

Es un contenedor fabricado en aluminio conformado por tres ventanas de cuarzo (T) que permiten el paso de la radiación y la observación radial del plasma.

La cámara posee un tornillo al cual se ajusta el porta muestra, lo que permite ubicar la muestra de frente al haz láser. Acoplado al tornillo se encuentra un motor que permite rotar la muestra y un sistema de traslación horizontal, que evita fragmentaciones del material, con lo cual se logra irradiar todo el material y aumentar la reproducibilidad del experimento.

1.1.3.5 Montaje óptico: Lentes y fibra óptica.

El haz láser se hace incidir sobre la muestra empleando una lente de enfoque, fabricado de cuarzo de una determinada distancia focal. Igualmente se emplea una segunda lente (de captura) para recolectar la radiación directamente desde la cámara de ablación para ser focalizada hacia la fibra óptica.

1.1.3.6 Espectrógrafo y detector.

El espectrógrafo utilizado es el Shamrock 500 i (producido por Andor Technology), acoplado a un detector ICCD (por sus siglas en inglés, Intensified charge-coupled device).

Para llevar a cabo mediciones en tiempo real o en los modos de disparo único se requiere detectores espectrales de banda ancha. Desde el advenimiento de la técnica LIBS, se han empleado una variedad de tipos de detectores. Las opciones de detectores para LIBS dependen de muchos factores, incluyendo tasas de adquisición de datos y el tipo de tratamiento de la señal, la sensibilidad del analito requerida, el ancho de banda espectral, campo de despliegue, y el costo total del sistema. De esta manera, ICCD ha sido probablemente el más estudiado para

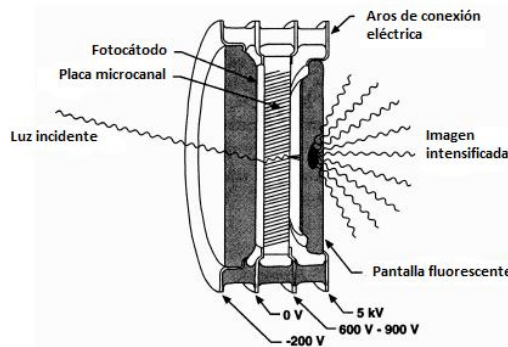
aplicaciones LIBS, incluyendo recientes investigaciones sobre la sensibilidad y las variaciones de disparo a disparo. El ICCD ha servido para una gran variedad de aplicaciones de LIBS, entre ellos algunos de los estudios más recientes en análisis cuantitativo de sólidos ^[43].

Un dispositivo de carga acoplada (CCD) es un conjunto de fotodiodos (píxeles sensibles a la luz) que son eléctricamente sesgados para que se generen electrones (carga eléctrica) cuando se exponen a la luz (funcionamiento basado en el efecto fotoeléctrico). La cantidad de carga atrapada debajo de cada pixel se relaciona directamente con el número de fotones que iluminan el pixel. Esta carga es entonces "read out" cambiando la polarización eléctrica de un píxel adyacente, de manera que la carga se desplaza fuera del sensor, se convierte en una tensión y es digitalizada a continuación, en un valor numérico. Esta acción se realiza para cada pixel para crear una imagen electrónica de la escena. La electrónica dentro de la cámara es la que controla el proceso de lectura ^[44].

En una cámara intensificada (ICCD), un intensificador de imagen se coloca en frente del chip CCD para mejorar su capacidad de detección de luz. Es decir, permite no sólo recibir una señal óptica, sino amplificarla; pudiendo amplificarse en un factor de hasta 10^4 . Estos dispositivos son una evolución mejorada de los anteriores y presentan una mayor sensibilidad, pudiendo procesar y trabajar con señales de menor intensidad. Estos multiplicadores de fotones comprenden típicamente tres componentes principales: un fotocátodo, una placa de microcanal (MCP) y una pantalla de fósforo, como se muestra en la Figura 4. Las respectivas funciones de estos dispositivos son para convertir los fotones incidentes en electrones que luego se multiplican para un número que depende de la ganancia de tensión (600-900V normalmente) aplicada a la MCP, y finalmente convertida (por la pantalla de fósforo) de nuevo en fotones listos para ser detectados por el CCD. La pantalla de fósforo está generalmente acoplado al CCD por un haz de

fibra óptica. Algunos fabricantes utilizan lentes de alta apertura numérica de acoplamiento [44].

Figura 5. Esquema de funcionamiento de un intensificador de imagen [44].



1.1.3.7 Computador

El computador utilizado, contiene un software para la adquisición de datos en forma de imagen o datos numéricos. En este caso, se utiliza el Andor Solis. Para aplicaciones de espectroscopia, Andor Solis es la plataforma de software apropiado. Se ha diseñado específicamente para poder configurar rápidamente la adquisición, la captura de los datos y la visualización de procesos y resultados de una manera fácil de usar. Con este programa también se puede controlar los parámetros de los espectrógrafos de una manera directa y sensible [45]

1.2 QUIMIOMETRÍA

La quimiometría es la mezcla de métodos basados en la lógica matemática, estadística entre otras, con el fin de manejar e interpretar eficientemente datos derivados químicamente [17, 46]. Ofrece herramientas útiles para procesar enormes datos espectrales (compuesto por más de 2.000 variables). Estos análisis pueden ser útiles para la identificación de sustancias, es decir realizar análisis cualitativos como también para realizar análisis cuantitativos.

Uno de los principales campos de acción de la quimiometría es el desarrollo y aplicación de nuevos métodos de calibración multivariable que permiten extraer la máxima información química del análisis de muestras a partir de señales o respuestas instrumentales con muy poca selectividad ^[47].

Pueden ser métodos sin supervisión como el análisis de componentes principales (PCA), o supervisados, es decir, con conocimiento previo de los datos que se buscan predecir como en el análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS). ^[48]

1.2.1 Calibración multivariable.

La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x” de manera que se cumpla la ecuación 1:

$$y = g(x) \qquad \text{Ecuación (4)}$$

La variable “y” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que presenta una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “x” contiene información relevante de la muestra determinada por el número de variables en la matriz “x” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “y” y “x”. La forma de la función $g(x)$ dependerá del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajustar los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos ^[49].

La construcción de modelos de calibración multivariable puede desarrollarse de la siguiente manera: [plan proyecto]

- *Selección de muestras para la calibración:* se debe contar con muestras altamente representativas que contengan la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.
- *Caracterización de muestras de calibración:* la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual será altamente confiable.
- *Toma de espectros:* incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.
- *Cálculo del modelamiento matemático:* se debe realizar pretratamiento a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.
- *Validación del modelo de calibración:* esta se desarrolla aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente con los valores de referencia. Si se emplean muestras diferentes a las utilizadas en la calibración del modelo se tiene el *método de validación externa*. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de *validación cruzada*.
- *Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas:* en esta etapa final el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño

1.2.2 Técnicas de pretratamiento de datos.

Para la aplicación de los métodos quimiométricos en el análisis de los datos, se requiere del pretratamiento de datos, el cual es una etapa fundamental antes de llevar a cabo cualquier otro cálculo. En este se busca minimizar contribuciones de variables físicas que incorporan información relevante en los espectros, de manera que se puedan construir modelos más simples y robustos. Algunos de los pretratamientos más comunes y utilizados son: Suavizado espectral, normalización, corrección de la línea base, centralización y derivación ^[50].

- Suavizado espectral: Se aplica en aquellos casos en donde la relación señal/ruido es pequeña, y por medio de algoritmos matemáticos aplicados al espectro se reduce el ruido suavizando la señal. Los métodos de suavizado empleados habitualmente son los basados en filtros de SavitzkyGolay y transformadas de Fourier ^[50].
- Normalización: Se emplea para ajustar los datos aproximadamente a la misma escala, y puede ser por:
 - ✓ *Normalización por rangos:* en esta transformación se normaliza un espectro X_i calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.
 - ✓ *La media de normalización:* este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos ^[50].

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

Las propiedades de un máximo de muestras normalizadas:

- Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1.
- Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1.
- Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.

- Corrección de línea base: La corrección de la línea base es un tipo de pretratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal. Existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir. Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales ^[50].
- Centralización: La centralización evita que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo. Consiste en calcular el valor medio de cada variable (X_m) del conjunto de calibración (de cada columna de la matriz), y restar este valor a cada punto ($X_{i,m}$):

$$X'_{i,m} = X_{i,m} - X_m \quad \text{Ecuación (5)}$$

Siendo $X'_{i,m}$ el dato centrado, $X_{i,m}$ el dato de la fila i y la columna m antes del centrado, X_m , la media de la columna m . La propiedad fundamental de los datos centrados es que el valor medio de cada una de las variables es igual a cero ^[50].

- Derivación: La derivada tiene como función extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal y esta puede ser de diferente orden: primera y segunda.

La diferenciación o cálculo de derivadas permite acentuar las diferencias existentes en los datos espectrales. Tanto la primera como la segunda derivada se utilizan a menudo para el tratamiento de los datos. Los primeros algoritmos de diferenciación son el de Savitzky-Golay y el de Norris. El primero de ellos permite calcular derivadas de primer orden o mayor incluyendo un factor de suavizado que determina el número de variables adyacentes que se usarán en la estimación de la aproximación polinómica utilizada en la derivación. El algoritmo de Norris, a diferencia del anterior, solo permite el cálculo de derivadas de primer orden ^[50].

Una de las desventajas del uso de las derivadas es que disminuyen el valor de la relación señal/ruido, por lo que se recomienda realizar un suavizado de la señal antes de la diferenciación de los datos. Igualmente puede ser que los modelos de calibración obtenidos mediante datos espectrales tratados con primera y segunda derivada, son menos robustos frente a cambios instrumentales, como por ejemplo derivas de la longitud de onda, que ocurren a lo largo del tiempo, por lo que habría que revisar las calibraciones ^[50].

1.2.3 Métodos basados en reducción de variables.

Estos se métodos se fundamentan en base a la información contenida en las variables de la señal que pueden estar contenidas en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. El proceso de calibración se lleva a cabo, no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados. Los

métodos basados en la reducción de variables son: el análisis por componentes principales (PCA), y el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) ^[50].

1.2.3.1 Análisis por componentes principales (PCA)

El Análisis de componentes principales (PCA), inventado en 1901 por Karl Pearson, como una técnica de reducción de datos, descubre la interrelación entre muchas variables mediante la creación de combinaciones lineales de las muchas variables originales en un par de nuevas variables de tal manera que la mayor parte de la variación es retenida por las pocas nuevas variables no correlacionadas ^[51, 52], llamadas componentes principales

¿Cuál es el gran problema con una gran cantidad de variables?

El uso de muchas variables complica el trabajo con los datos de dos formas ^[51]:

1. Trabajando con muchas variables se toma más tiempo y espacio.
2. Al modelar la variable dependiente Y e incluir muchas variables predictorias produce muchos coeficientes y hace que la predicción de Y tenga un error de varianza alto, mientras que con pocos coeficientes la predicción de Y es adecuada.

1.2.3.1.1 Conceptos básicos de PCA

PCA transforma un conjunto de variables p , X_1 , X_2 , ..., X_p en variables de combinación p lineales PC_1 , PC_2 , ..., PC_p (PC de componentes principales) de tal manera que la mayor parte de la información (variación) en el conjunto original de las variables pueden ser representados en un conjunto más pequeño de las nuevas variables, que no están correlacionados entre sí. Es decir,

$$\begin{aligned}
PC1 &= a_{11} * X_1 + a_{12} * X_2 + \dots + a_{1j} * X_j + \dots + a_{1p} * X_p && \text{Ecuación (6)} \\
PC2 &= a_{21} * X_1 + a_{22} * X_2 + \dots + a_{2j} * X_j + \dots + a_{2p} * X_p \\
&\dots \dots \dots \\
PC_i &= a_{i1} * X_1 + a_{i2} * X_2 + \dots + a_{ij} * X_j + \dots + a_{ip} * X_p \\
&\dots \dots \dots \\
PC_p &= a_{p1} * X_1 + a_{p2} * X_2 + \dots + a_{pj} * X_j + \dots + a_{pp} * X_p
\end{aligned}$$

Donde los a_{ij} 's son constantes llamados coeficientes PC. Además, los PCs y los a_{ij} 's tienen muchas propiedades algebraicas e interpretativas.

Casi siempre PCA se realiza en una matriz de correlación; es decir, para facilitar y mejorar los resultados del PCA, las X 's deben estar previamente estandarizados [51].

Cuando se trabaja con métodos espectroscópicos, como en este caso, cada muestra genera respuestas en cientos o miles de longitudes de onda. A partir de la matriz "X", construida de la información espectral obtenida para N muestras medidas a L longitudes de onda, se realiza una descomposición por componentes principales que proporciona una aproximación a la matriz X como un producto de dos matrices, como se muestra en la ecuación; la matriz de puntuaciones (scores), T, y la matriz de cargas (loading), P.

$$X = TPT + E \quad \text{Ecuación (7)}$$

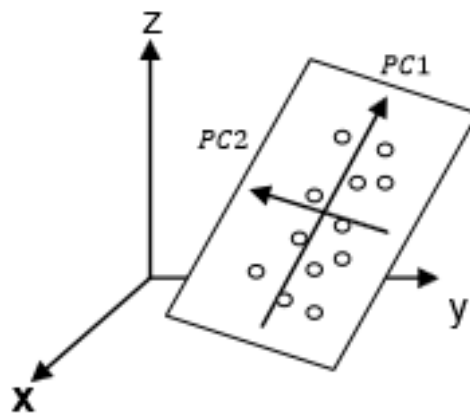
Donde E es la matriz de residuos de dimensiones N x L

1.2.3.1.2 Geometría del PCA

Geoméricamente, el PCA es un cambio de dirección y dimensionalidad de los ejes. En la Figura 5 se muestra una representación del desarrollo geométrico del PCA.

Busca las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad de las muestras y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas (PC) para representarlas. Los componentes principales se determinan con base en el criterio de varianza máxima. El primer componente principal es la dirección de máxima variabilidad de la matriz de datos originales; el segundo se escoge de tal manera que sea perpendicular al primero y que explique la máxima variabilidad de la matriz original que no está contenida en el primer componente y de esta forma funciona para los demás componentes principales. Así, unas pocas variables explican con un porcentaje suficientemente alto como para prescindir de la gran cantidad de variables de la matriz original y trabajar con las nuevas variables. Esto reducirá en gran medida la dimensión de los datos para posteriores análisis ^[50].

Figura 6 Representación geométrica del análisis por componentes principales (PCA)



1.2.3.2 Análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS)

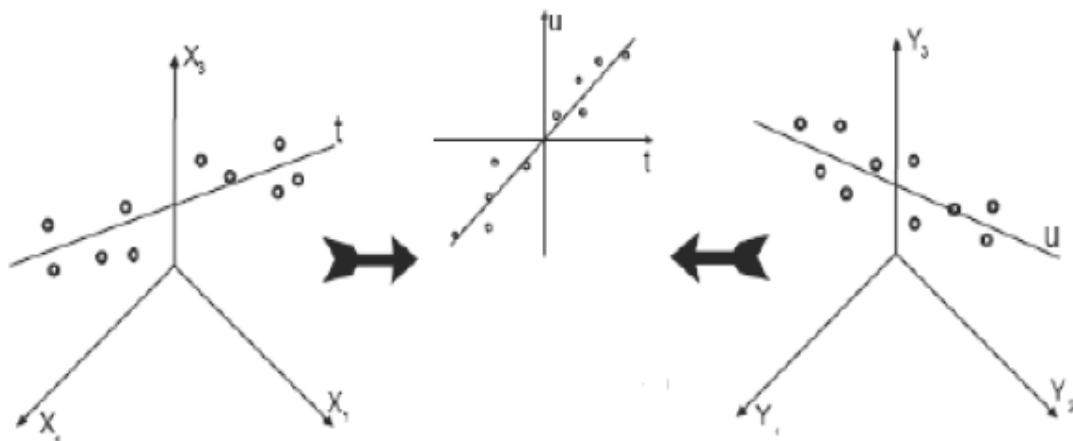
Es uno de los métodos empleados para la reducción de variables, basándose en que la información contenida en las variables de la señal puede estar contenida en

un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. El proceso de calibración se realiza no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados.

PLS permite generalizar y combinar características del Análisis por Componentes Principales y Análisis de Regresión Múltiple. Además permite predecir un conjunto de variables dependientes a partir de un conjunto grande de variables independientes basado en el estudio de la estructura de covarianza entre los espacios correspondientes a dos matrices X y Y . Cada dirección de estos espacios es representada por un componente principal o variable latente, ya que la suposición básica de todos los modelos PLS, indican que el sistema o proceso estudiado depende de un número pequeño de variables latentes (V.L). La descripción gráfica se muestra en la figura 6.

Así, al finalizar los cálculos de PLS, se obtendrán loadings y scores (puntuaciones) para cada uno de los espacios X y Y [50, 53].

Figura 7. Descripción gráfica del método de regresión PLS [49].



De esta manera PLS es una herramienta versátil con muchas propiedades deseables ^[54]:

- (i) Es capaz de hacer frente a datos altamente colineales y de bajo rango, que no es el caso de la regresión lineal múltiple.
- (ii) PLS permite analizar los datos con más variables que observaciones
- (iii) PLS proporciona modelos con alta estabilidad de las predicciones porque el riesgo de “overfitting” (cuando un modelo estadístico describe el error aleatorio o ruido en lugar de la relación subyacente) se reduce al mínimo
- (iv) PLS es muy eficiente en el manejo de datos y por lo tanto proporciona modelos inferenciales extremadamente robustos.
- (v) Por último, con la ayuda de un cuidadoso análisis de datos y gráficos fáciles de usar, PLS es capaz de detectar valores atípicos, lo que mejora la calidad de los modelos de ajuste y reduce el riesgo de extrapolación cuando nuevas observaciones se proyectan sobre el modelo. Todo esto se puede conseguir con los requisitos computacionales bajas.

PLS es un método de proyección para modelos donde se hace una relación entre una matriz de respuesta Y y una matriz predictoría X. Ambas matrices se descomponen en otras más pequeñas como se muestra a continuación ^[54, 55]:

$$X = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E = TP^t + E \quad \text{Ecuación (8)}$$

$$Y = \sum_{a=1}^A u_a c_a^t + F = UC^t + F \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde T y U son las matrices de puntuación (score), P y C son las matrices de carga (loading), y E y F son las matrices residuales para X e Y, respectivamente, para un modelo con variables latentes determinados por la validación cruzada. Los x-score t_a son combinaciones lineales de la matriz X (en la primera variable latente PLS) o la matriz X-residual (X_a) (en la a-ésima variable latente)

$$t_a = X_{a-1}w_a \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$X_a = X_{a-1} - t_a p_a^T \quad \text{Ecuación (11)}$$

Siendo w_a el vector de peso para la a -ésima variable latente.

Esto se lleva a cabo en una manera de maximizar la covarianza entre T y U, ambos relacionados por la relación interna:

$$U = TB + H$$

Ecuación (12)

Donde B es una matriz diagonal y H es una matriz residual. Esto permite al PLS ser expresado como un modelo predictivo

$$Y = TBC^T + F^* \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde F^* es una matriz residual ^[54, 56].

1.2.3.3 Relación entre PCA y PLS

El método de mínimos cuadrados parciales (PLS) se construye a partir del concepto de PCA. Al igual que con PCA, en PLS los análisis de datos son simplificados mediante la proyección de los datos en un espacio de pocas dimensiones " variable latente " (las siglas PLS también se han definido como "proyección a la estructura latente"). Los componentes en PLS se construyen para maximizar la covarianza entre la variable dependiente "y" y las variables originales independientes "x". Sin embargo, (a diferencia de PCA) el análisis PLS también calcula simultáneamente las variables latentes para los dos matrices: la matriz de las variables independientes (x) y la matriz de las variables dependientes (y), así

como la relación entre ellos. Así, por PLS el nuevo conjunto de "variables latentes" es un conjunto de vectores de gradientes conjugados a la matriz de correlación, en lugar de un conjunto de direcciones ortogonales sucesivas que explican la mayor variación en los datos como en la PCA ^[48]. Es decir, PCA se descompone X con el fin de obtener componentes que mejor explica X. Por el contrario, la regresión PLS encuentra componentes de X que mejor predican Y.

1.3. MINERALES

Los minerales es un sólido homogéneo por naturaleza con una composición química definida (pero generalmente no fija) y una disposición atómica ordenada. Normalmente se forma mediante un proceso inorgánico. La identificación mineral de una roca provee información relevante sobre la historia de la roca tal como la presión, temperatura y la formación química.

Más de 3.800 especies minerales diferentes se han identificado en la Tierra. Debido a la correcta identificación de los minerales y el conocimiento acerca de su composición química es fundamental para una comprensión de la génesis y la historia de cualquier cuerpo de roca en particular ^[3].

El uso de minerales ha sido fundamental en la elevación del nivel de vida de la humanidad

Como se mencionó anteriormente, se dio la necesidad de buscar una técnica para tomar datos en tiempo real y en cualquier atmósfera, ya que otras técnicas utilizadas para este fin habían tenido limitaciones de rendimiento. En cambio, LIBS tiene el potencial para medir todos los elementos de rocas, minerales y suelos en tiempo real, y mejor aún, sin preparación de la muestra. Debido a la capacidad portable de LIBS, esta técnica podría ser muy útil para estudios mineralógicos, y por eso es muy importante los estudios e investigaciones que se hagan al

respecto. LIBS es una de las tecnologías analíticas previstas para la próxima generación de exploradores de Marte, además se ampliará el estudio en el área que se puede analizar químicamente ^[14].

Los minerales, previamente extraídos y purificados por el laboratorio de difracción de rayos x de la Universidad Industrial de Santander, que se utilizaron para ese estudio fueron: calcita, witherita, barita, fluorita, zincita, feldespato, silvita y siderita. A continuación, en la tabla 2, se muestran las principales características de cada uno de los minerales mencionados anteriormente.

Tabla 2. Minerales utilizados junto con sus principales características ^[57].

Mineral	Características
Calcita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece al grupo de los carbonatos. ❖ Color generalmente de blanco a incoloro ❖ La mayor parte de las calcitas tienen una composición relativamente próxima al CaCO_3 (carbonato de calcio) puro con CaO 56% y CO_2 44%. El manganeso, el hierro y el magnesio pueden sustituir al calcio. ❖ Yacimiento: Como mineral formador de rocas, la calcita es uno de los minerales más corrientes. Aparece entre otras, como enormes y extensas rocas sedimentarias, en el cual la calcita es el mineral más importante, siendo el único mineral presente en ciertas calizas. ❖ Uso: Se usa para la fabricación de cemento y cal para confección de morteros.
Witherita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece al grupo de los carbonatos ❖ Es incoloro, blanco o gris ❖ El carbonato de bario (BaCO_3), es el mineral del que está compuesto en su mayoría la witherita con BaO 77.7% y CO_2 22,3%. El bario puede estar sustituido por pequeñas

	<p>cantidades de estroncio y calcio.</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Yacimiento: La witherita es un mineral relativamente raro, asociado frecuentemente a la galena. Se puede encontrar en algunas partes de Inglaterra y junto a la fluorita en E.E.U.U. ❖ Uso: Es una rica fuente de bario
Barita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece al grupo de los sulfatos. ❖ Incoloro, blanco y tonos pálidos azulados, amarillentos o rojizos. Transparente a traslúcido. ❖ Compuesto principalmente de $BaSO_4$ (sulfato de bario). BaO 65,7% y SO_3 34,3%. El estroncio (Sr) puede sustituir al bario (Ba). Tambipen puede estar sustituido en una pequeña cantidad de plomo (Pb). ❖ Yacimiento: Es un mineral común, generalmente como ganga en los filones metálicos, asociado especialmente a las menas de plata, plomo, cobre, cobalto, manganeso y antimonio. También en filones que arman en calizas junto a la calcita o como masas residuales en las arcillas que recubren ciertas calizas. También en areniscas con menas de cobre. Los países principales de barita cristalizada son : Inglaterra, Rumania y E.E.U.U ❖ Uso: Más del 80% de la barita producida se emplea en perforación de pozos. También es una fuente principal de bario para obtener productos químicos. El uso más importante del bario es en forma de litopón, que es una combinación de sulfuros de bario y sulfato de zinc que se combinan para formar una mezcla íntima de sulfuro de zinc y sulfato de bario. Este litopón se emplea en la industria de pintura y para recubrir suelos y tejidos. ❖ Dexter perkins, Mineralogy, nueva Jersey, Prentice hall 2nd edición 301 F, 378 S, 387 B. ISBN 0-13-062099-8
Fluorita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece a los minerales de haluros.

	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Su color puede variar ampliamente: verde claro, amarillo, verde azulado o púrpura: también incoloro, blanco, rosa, azull y castaño. El color de algunas fluoritas se debe a la presencia de hidrocarburos. ❖ Su nombre se debe a que algunas variedades de fluorita presentan fluorescencia ❖ El principal compuesto que contiene es el CaF_2 con Ca 51,3% y F 48,7%. Las tierras raras, en especial el itrio y cesio, puede sustituir al calcio. ❖ Yacimiento: Es un mineral corriente muy distribuido. Se encuentra generalmente en filones hidrotermales, en los que puede ser el mineral principal. Es común en dolomitas y calizas. Se halla en abundancia en Inglaterra. También es común en las minas de Sajonia en Alemania. Los mayores productores de fluorita comercial es Mongolia, República de Sudáfrica, China, España, Tailandia y en menor medida E.E.U.U ❖ Uso: Se utiliza especialmente en la industria química, sobretudo en la fabricación de ácido fluorhídrico, y como fundente en la producción de acero. También se utiliza para hacer vidrios, fibra de vidrio, cerámicas y esmaltes. Además ha sido utilizada en la producción de materiales ópticos como lentes y prismas.
Zincita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece a los minerales de óxido ❖ Sus cristales pueden ser de color rojo fuerte o amarillo naranja ❖ Su composición es muy cercana al ZnO (óxido de zinc) puro con Zn 80,3% y O 19,7%. Es común encontrar manganeso, que probablemente es el responsable de la coloración ya que el ZnO puro es blanco. ❖ Yacimiento: Su origen es metamórfico, asociado con willemita y franklinita. Forma cristales muy raros de hasta 40 mm en

	<p>yacimientos de zinc metamorfoseado en Nueva Jersey, E.E.U.U.</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Uso: Los cristales de zincita, tanto naturales como sintéticos, tienen importancia por su uso como detectores de galena semiconductores en el desarrollo de las primeras radios a galena, antes de la utilización de los tubos de vacío. La zincita se utilizó junto a otro mineral, la calcopirita, en una combinación conocida como detector Perikon. Raramente se utiliza como mineral de zinc.
Feldespatos	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Los feldespatos son silicatos de aluminio con potasio, sodio, calcio y a veces bario. ❖ Los feldespatos potásicos están compuesto principalmente de $KAlSi_3O_8$ (silicato aluminico potásico) con K_2O 16,9%, Al_2O_3 18,4% y SiO_2 64,7%. El sodio, calcio y bario pueden sustituir al potasio. ❖ Yacimiento: La ortosa es uno de los minerales más comunes, Se formó durante la cristalización de las rocas ígneas, y por la acción hidrotermal en las vetas de pegmatita y drusas en las rocas. Ampliamente extendida como constituyente principal de las rocas, en muchos tipos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. También en grandes cristales y masas exfoliables en las vetas de pegmatitas, asociada, principalmente, al cuarzo, moscovita y albita. ❖ Uso: Se emplea principalmente en la fabricación de porcelana. Se mezcla con caolín, arcilla y cuarzo, y cuando se calienta a alta temperatura, el feldespato se funde y actúa como un cemento para mantener todos los materiales juntos, y también como esmalte para la porcelana.
Silvita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece al grupo de los haluros ❖ Transparente si es puro. También con tonalidades azuladas, amarillentas o rojizas por las impurezas. ❖ El compuesto principal de este mineral es el KCl con K 52,4%

	<p>y Cl 47,6%. Puede contener cloruro sódico en la mezcla.</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Yacimiento: Queda en las aguas madres después de la precipitación de la halita y es una de las últimas sales en separarse. <p>Se halla en cantidad y frecuentemente bien cristalizada, asociada a los depósitos de sal de Stassfurt, Alemania. En depósitos estadounidenses se encuentran en grandes cantidades. Las más importantes reservas del mundo se encuentran en Canadá, donde se han encontrado extensos depósitos a más de 900 metros de profundidad. España también posee importantes depósitos de este mineral.</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Uso: Fuente primaria de los compuestos de potasio utilizados ampliamente como fertilizantes
Siderita	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Pertenece al grupo de los carbonatos ❖ Color generalmente de castaño oscuro a claro. ❖ Su composición está cerca al FeCO_3 (carbonato de hierro), con FeO 62,1% y CO_2 37,9%. El manganeso (Mn) y el magnesio (Mg) pueden sustituir al hierro. Puede estar presente el calcio pero en pequeñas cantidades. ❖ Yacimiento: Se halla frecuentemente como siderita arcillosa, impura por mezcla con materiales de arcilla, en concreciones concéntricas. Se halla también como hierro litoide, contaminado con materiales carbonosos, asociado a yacimientos de carbón. Gran Bretaña se ha constituido como unas de las fuentes principales de hierro. La Siderita arcillosa es frecuente en Pennsylvania y en Ohio, pero no se utiliza como mena de hierro. La siderita se forma también por la acción de las soluciones ferrosas sobre las calizas, y, en el caso que tales depósitos sean extensos, pueden tener valor económico. Los yacimientos más importantes de este tipo se encuentran en Austria, donde la siderita aparece en gran cantidad.

	❖ Usos: Mineral de importancia económica para la extracción de hierro.
--	--

1.4 ANTECEDENTES

1.4.1 Antecedentes de LIBS

Alrededor del comienzo del siglo XIX, los primeros químicos experimentales, desde Lavoisier en 1789, a través de Dalton, Avogadro y Davy sacaron conclusiones de sus experimentos químicos que sugerían una teoría atómica. Los años 1900 vieron la llegada de la teoría cuántica de la luz, los átomos y las moléculas. Planck y Einstein ^[58] proporcionan una base teórica para los sorprendentes resultados de los experimentos anteriores con respecto a la radiación del cuerpo negro y el efecto fotoeléctrico. Sus explicaciones teóricas se basan en el concepto de los cuantos de luz, seguido de Bohr con una teoría cuántica temprana del átomo que condujo a una comprensión del origen del espectro de hidrógeno. Rutherford, Geiger, y Marsden solidificaron el modelo nuclear del átomo alrededor del año 1911 con sus experimentos sobre la dispersión de partículas alfa de una lámina de oro. A continuación, las teorías cuánticas más sofisticadas de Sommerfeld, Heisenberg y otros sentaron una buena base para la teoría de la estructura atómica. Esto fue hábilmente introducido y se amplió en 1935 el volumen de Condon y Shortley titulado "La Teoría de Espectros atómicos", que durante mucho tiempo fue la obra integral estándar sobre el tema ^[59].

En mayo de 1960, Maiman ^[60] construyó el primer láser de trabajo, utilizando un cilindro de rubí como medio activo. Los niveles de energía son el resultado de los campos eléctricos que rodean el cristal de iones Cr^{3+} , que de vez en cuando sustituye a la de iones de Al^{3+} en la varilla de rubí. Los extremos del cristal de rubí fueron recubiertos de plata para hacer una cavidad Fabry- Perot. La emisión fue a

través de dos líneas en la región del rojo alrededor de 694 nm. En 1960, Sorokin y Stevenson ^[61] publicaron su logro de la acción de un láser en un sistema de cuatro niveles, usando uranio dopado de cristales de fluoruro de calcio a baja temperatura. En 1961, se desarrollaron láseres de neodimio, entre ellos, el láser más utilizado hoy en día para formar el plasma, el láser Nd-YAG de 1064 nm, cuyo funcionamiento fue publicado inicialmente por Geusic, Marcos, y Van Uitert en 1964 ^[62]. El original no era Q-pulsado; esta característica se añadió más tarde. Otros láseres que aún son utilizados actualmente se mencionan en la tabla 3 junto con las fechas en las que fueron introducidos.

Tabla 3. Láseres usados en LIBS ^[63].

Tipo	Longitud de onda (nm)	Ancho de pulso (ns)	Rata de repetición (HZ)	Año de introducción
Nd:YAG (sólido)	Fundamental: 1064 Harmónicos: 532,355,266	6-15 4-8	ss a 20	1964
Excimer (gaseoso)	XeCl: 308 KrF:248 ArF:194	20	ss a 200	1975
CO ₂ (gaseoso)	10600	200	ss a 200	1964
Microchip (sólido)	1064	<1	1-0 k	1999
Ti:zafiro:femtosegundo (sólido)	~ 800 (λ ~ 10nm)	20-200 fs	10-10 ³	1998
Láser de fibra (sólido)	Nd ⁺³ : 900 Pr ⁺³ : 1060 Er ⁺³ : 1540	<50	25-500 k	1990

Poco tiempo después de que el láser de rubí fuera inventado, se observó por fin, el plasma inducido por un láser. De esta manera, la primera publicación en que

fue mencionado el plasma como fuente espectral fue un trabajo realizado por Brech y Cross ^[64]. En 1963 se publicó por primera vez el uso analítico para estudios espectroscópicos de superficies. Y un año después en un trabajo de Runge et al ^[65] se usó el láser de rubí q-switched pulsado para estudios directos en metales. Se obtuvo curvas de calibración para el níquel, cromo e hierro con precisiones de 5 %, 3% y 3.5% respectivamente.

Por los años 60, Zel'dovich y Raizer trabajaron en el estudio de los procesos activos en la iniciación del plasma inducido por láser y el desarrollo del plasma en el aire. Ellos consideraron en sus estudios, la dinámica de choque del plasma en evolución, la temperatura del plasma en el proceso y su efecto en los espectros ^[66].

Más tarde, en 1971, la primera monografía completa fue publicada por Ready que resume tanto las investigaciones teóricas y experimentales de LIBS ^[67].

A pesar que en cierto tiempo LIBS bajo su popularidad debido a que su instrumentación era costosa y no podía competir con otras técnicas analíticas modernas del momento, en los años 80's, el interés renació gracias a los avances en la construcción de láseres fiables, pero pequeños y de bajo costo, pero sobre todo en la construcción de detectores como el dispositivo de aumento acoplado de carga (ICCD). Estos espectros permiten medir espectros de resolución en el tiempo y en una ventana espectral amplia, perfectamente adaptable a las necesidades del análisis espectroquímico LIBS. En este tiempo se mostró a LIBS como una técnica ventajosa que da la posibilidad de realizar análisis in situ y análisis multielemental de cualquier tipo de muestra sin previa preparación de la misma ^[63, 68]. En cuanto a la instrumentación LIBS, esta materia en pro de la investigación de esta técnica espectroscópica ha logrado gran avance, incluso a construir un equipo que es utilizado en la exploración de marte, objetivo principal de la astronomía actualmente.

Hay variables que afectan la precisión de LIBS, este importante estudio en la investigaciones de LIBS se inició en los 80's con Wachter y Cremers quienes utilizaron LIBS para determinar la concentración de uranio de minas en solución y simultáneamente analizaron los efectos en la tasa de repetición del láser, los parámetros temporales del detector, y la precisión en el número de pulsos promediados. Ellos encontraron un aumento de la precisión (disminución en la desviación estándar relativa) con el aumento de la tasa de repetición del láser. Esto se atribuyó por el aumento de la estabilidad del material en el aire por encima de la superficie del líquido. También determinaron la desviación estándar relativa (RSD) como una función de parámetros de temporización del detector, incluyendo retardo de tiempo después del pulso láser (td) y la anchura de puerta (tw). Encontraron que la RSD fue independiente de los parámetros de temporización. También estudiaron la RSD como una función del promedio del número total de pulsos de láser. Para las señales netas, el RSD se redujo de 13,3% para 50 disparos de láser a 1,8% para 1600 disparos de láser ^[69]. Otros estudios sobre cómo influyen los diferentes parámetros en la precisión de LIBS se realizaron a través de los años ^[37, 70-74].

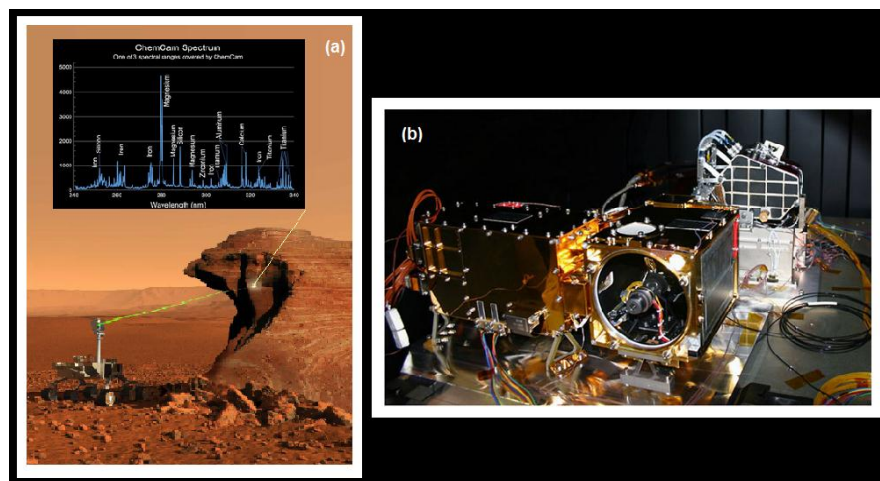
Ya que en los 90's se clasificó a LIBS como una técnica de teledetección indirecta, por su efectividad en mediciones al aire libre, realizándose a varios metros del objeto de estudio; en 1995, se realizó el análisis de la composición elemental de rocas lunares, en la expedición Apolo 11, donde se logró detectar Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P y Cr ^[75].

Para este inicio del siglo XXI también se aumentó los estudios con matrices mineralógicas. De esta manera en el 2001 se dieron a conocer estudios realizados por la Asociación Nacional de Mineralogía de los Estados Unidos, con el fin de desarrollar un método de cuantificación en tiempo real de minerales de fosfato, donde las concentraciones de sus componentes eran conocidas. Se realizó la

calibración y posterior análisis de múltiples muestras con una desviación estándar relativa de 2.4% para la mayoría de los elementos presentes en cada muestra (P, Ca, Mg, Al y Si), con una mínima preparación de muestra (pastillas), mostrando ser una técnica bastante efectiva en el análisis de los procesos de explotación minera [76]. De esta manera fueron muchos otros los estudios para muestras minerales que se hicieron desde esos tiempos, hasta ahora [77-81].

LIBS aumentó tanto su popularidad y desarrollo que en el 2004, la NASA decidió crear un robot llamado Curiosity con un equipo de teledetección llamado ChemCam (figura 7 (a) y (b), respectivamente), programado para ser enviado a Marte con el fin de proporcionar información elemental de las rocas de dicho planeta a una distancia de 2-9 metros de la fuente láser [82,84]. De esta manera, se realizó la misión espacial “Mars Science Laboratory Mission”, en el año 2011. La estación lleva incorporada, entre otros, un sistema LIBS que permite realizar análisis in situ en rocas del planeta.

Figura 8. [85] **(a)** Robot Curiosity realizando teledetección química por medio de LIBS y micro-imaging para identificar elementos en las rocas marcianas. **(b)** Instrumento ChemCam, compuesta por la unidad mástil (primer plano de la imagen) y la unidad de cuerpo (fondo)



En el 2012, se abrió las puertas a un congreso para la socialización de las investigaciones realizadas en LIBS, donde se tocaron temas como: fundamentos LIBS, técnicas e instrumentación, aplicaciones biomédicas, aplicaciones de seguridad del medio ambiente, su uso en el patrimonio cultural, el modelado y análisis de datos, y aplicaciones industriales. También se tocaron temas como LIBS bajo el agua, inclusive en el mar a alta presión. En cuanto a aplicaciones más nuevas en dicho momento, se habló de las misiones espaciales a cuerpos del sistema solar con atmósferas delgadas y ausentes, LIBS en proteómica de plantas, y la detección temprana del cáncer de ovario epitelial ^[63].

En cuanto a los estudios realizados en la UIS, más específicamente, en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), con la dirección del PhD Enrique Mejía, se han hecho importantes investigaciones utilizando la técnica espectroscópica LIBS, trabajando con muestras líquidas, fondos de vacío de crudos colombianos, microfósiles, asfaltenos, zeolitas, entre otros ^[86-89]. En el estudio de minerales, en el LEAM se ha realizado un trabajo donde se tomaron espectros LIBS de muestras minerales similares a las de este trabajo, haciendo un análisis cualitativo de las muestras, mediante el método quimiométrico PCA (análisis por componentes principales) ^[90].

1.4.2 Antecedentes de los métodos quimiométricos

La quimiometría implica el uso de principios estadísticos, así como modelos matemáticos para derivar los resultados de la química analítica. Se utiliza para extraer la mayor información posible a partir de datos espectroquímicos a través de análisis multivariado. Aunque el campo se inició a principios de 1970 el primer uso en LIBS se registra en Wisbrun et al., 1994. Desde entonces el número total de artículos de revistas que describen análisis quimiométrico de datos LIBS ha crecido hasta alrededor del 40 por año. Algo más de la mitad de esos documentos

describen su uso en el análisis cualitativo, en contraposición a un análisis cuantitativo ^[63].

Las primeras descripciones de la técnica ahora conocida como PCA fueron dadas por Pearson en 1901 y Hotelling en 1933. Los dos documentos adoptaron diferentes enfoques, la derivación algebraica estándar fue introducida por Hotelling. Pearson, por el contrario, estaba preocupado con la búsqueda de líneas y planos que mejor se adapten a un conjunto de puntos en el espacio p-dimensional, y los problemas de optimización geométricas que consideraba también conducen a los PC.

Este enfoque se está utilizando cada vez más para el tratamiento de análisis de datos espectroscópicos ^[91-93] y, recientemente, fue utilizado con un éxito considerable en el tratamiento de los datos obtenidos LIBS a partir del análisis de los minerales de rocas ^[94].

La técnica lineal parcial de mínimos cuadrados se ha consolidado como una alternativa sólida propuesta por Wold en 1966, este método se ha aplicado para analizar los datos en una variedad de disciplinas, como las ciencias, las ciencias sociales, ingeniería y medicina. ^[95]. Luego, una descripción en forma de tutorial de PLS, junto con un ejemplo sencillo, fue proporcionada por Geladi y Kowalski en 1986. Manne en 1987 y Hoskuldsson en 1988, proporcionaron excelente análisis de las propiedades matemáticas del algoritmo. La sección sobre PLS en química describe la introducción y el uso de un subconjunto de los modelos PLS, que comprende principalmente el modelo de regresión a partir de 1980. Las ideas de modelado PLS están estrechamente relacionadas con la evolución de Quimiometría como disciplina ^[96].

La regresión PLS requiere cálculos sofisticados y por lo tanto su aplicación depende de la disponibilidad de software. Para la química, se utilizan dos

programas principales: la primera llamada Simca-P que fue desarrollado originalmente por Wold, el segundo llamado Unscrambler que fue desarrollado por primera vez por Martens ^[97]

En el LEAM, con la dirección del ph.D Enrique Mejía, se han realizado varios trabajos en el campo de la quimiometría, inclusive, el grupo de investigación obtuvo un reconocimiento en un congreso latinoamericano de química, por uno de sus trabajos utilizando estos métodos estadísticos. Los objetos de estudio utilizando quimiometría en especial donde se trabajó PCA y PLS han sido: predicción de la curva de destilación de los crudos colombianos usando espectroscopia fotoacústica y otros trabajos con fondos de vacío; predicción de la gravedad específica en asfaltenos por espectroscopia de fluorescencia; predicciones en naftas colombianas, entre otros trabajos ^[98-101]. En cuanto a LIBS sólo se ha realizado un trabajo con métodos quimiométricos y fue justamente con muestras minerales como las de este estudio pero donde sólo se trabajó con PCA [motta], así que este trabajo sería el primero en utilizar PLS con datos espectroscópicos LIBS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental se realizó con el fin de analizar cualitativa y cuantitativamente diferentes mezclas minerales que fueron previamente preparadas a partir de compuestos minerales puros. Este análisis se realizó por medio de la técnica espectroscópica LIBS seguido de un tratamiento de los datos utilizando métodos quimiométricos (PCA y PLS). Para un mejor desarrollo de estos métodos quimiométricos se hizo el respectivo pretratamiento de los datos adquiridos.

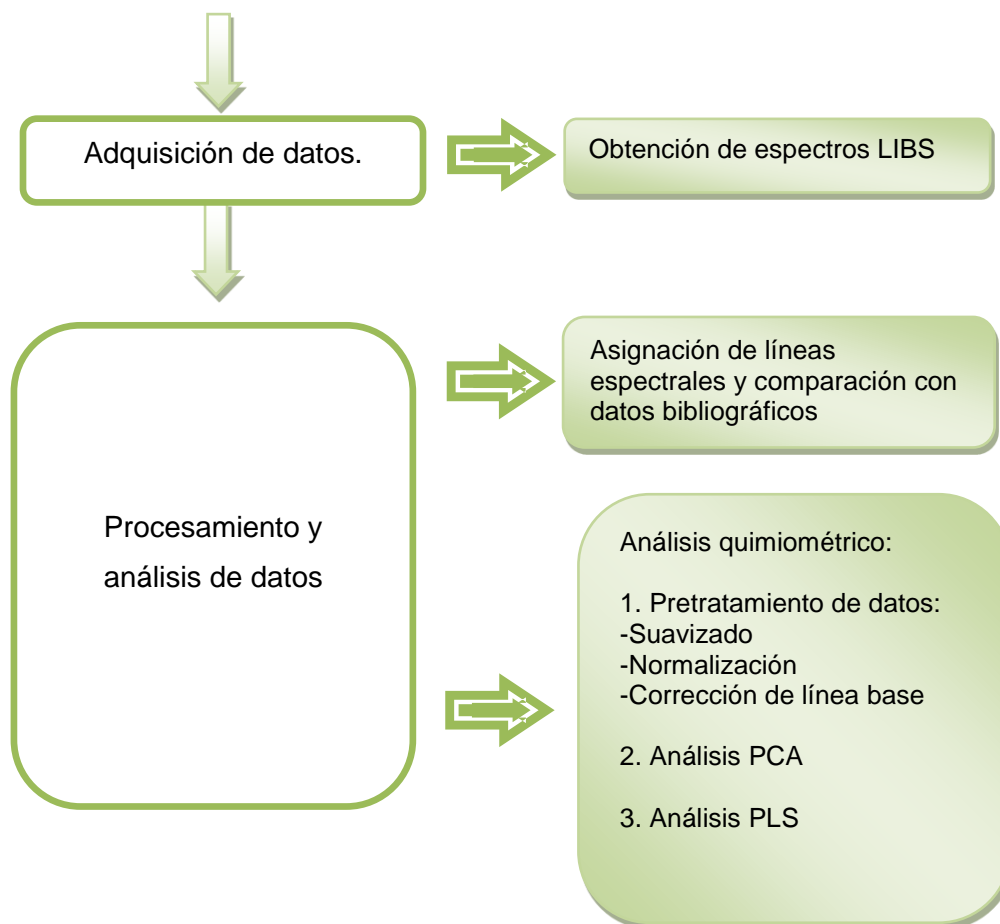
Estas muestras minerales puras fueron donadas por el laboratorio de difracción de rayos X.

Para mostrar en detalle el proceso experimental realizado en este proyecto, a continuación se presenta en el esquema 1 la metodología que se llevó a cabo, seguido por una explicación más detallada de cada paso.

2.1 METODOLOGÍA

Esquema 1. Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto. Le ayudo





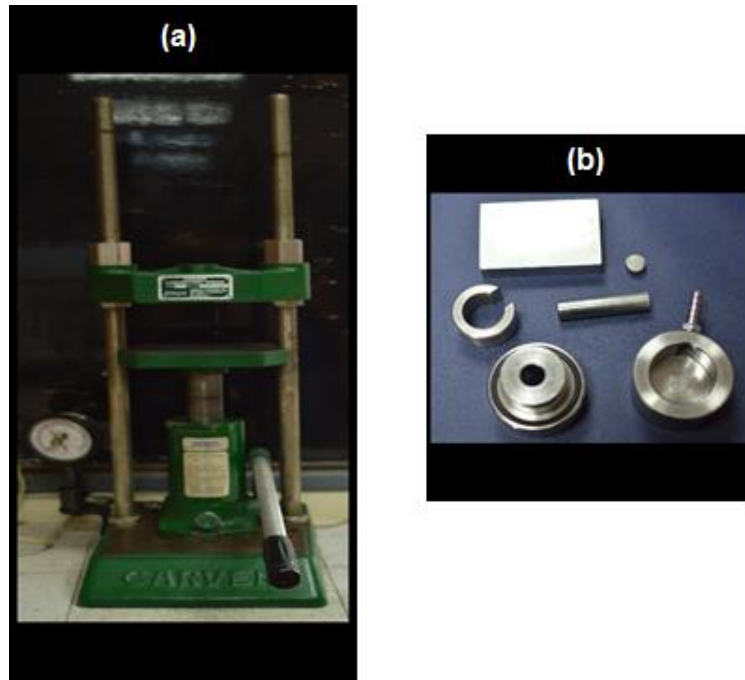
2.1.1 Preparación de muestras

Se trabajó con 8 muestras minerales otorgadas por el laboratorio de difracción de rayos X, que posteriormente fueron mezcladas con el fin de preparar 10 muestras más, controlando el porcentaje en peso de cada muestra pura en las diferentes mezclas.

Seguidamente, se llevó a cabo la preparación de pastillas de un diámetro aproximado de 3mm (0.4 gramos de muestra), empleando un troquel de acero inoxidable para el molde y una prensa para formar la pastilla a presión, las cuales son mostrados en la figura 8 (a) y (b). A la prensa se le aplicó una presión de 10000 lbs/in² por un período de 10 minutos para lograr que las muestras se

compactaran, y se obtuviera un material homogéneo, resistente y de tamaño apto para ser fácilmente ubicado en la porta muestra

Figura 9. Instrumento utilizado para la realización de las pastillas (a) Prensa y (b) Troquel



A continuación, en la tabla 4, se muestran las 18 muestras totales que se usaron en la realización de este proyecto.

Tabla 4. Muestras totales usadas en el proyecto.

Muestras	Calcita (%p/p)	Siderita (%p/p)	Barita (%p/p)	Zincita (%p/p)	Feldespató (%p/p)	Silvita (%p/p)	Witherita (%p/p)	Fluorita (%p/p)
1	11	18,5	15	2,5	5	28	7,7	12,3
2	18,5	11	2,5	15	28	5	12,3	7,7
3	15	12,3	18,5	11	2,5	7,7	28	5
4	2,5	7,7	12,3	18,5	11	15	5	28

5	5	28	7,7	12,3	18,5	2,5	15	11
6	28	5	11	7,7	12,3	18,5	2,5	15
7	12	15	28	5	8	11	18,5	2,5
8	7,7	3	5	28	15	12	11	18,5
9	49	19,6	5,4	1,1	0,4	7,8	3,9	12,6
10	1	50	2	8	13	5,5	20	0,5
11	100	0	0	0	0	0	0	0
12	0	100	0	0	0	0	0	0
13	0	0	100	0	0	0	0	0
14	0	0	0	100	0	0	0	0
15	0	0	0	0	100	0	0	0
16	0	0	0	0	0	100	0	0
17	0	0	0	0	0	0	100	0
18	0	0	0	0	0	0	0	100

Las muestras de los minerales puros (muestras 11-18), sólo se utilizaron como patrones a la hora de hacer el pretratamiento de muestras en el análisis quimiométrico.

2.1.2 Montaje experimental LIBS

El montaje que fue usado con el fin de tomar los espectros LIBS, está compuesto de los siguientes instrumentos:

2.1.2.1 El láser

El tipo de láser utilizado fue el Nd:YAG (figura 9) en modo pulsado (Q-switch). Los parámetros que se usaron para el láser se especifican en la tabla 5.

Figura 10. Imagen del láser Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra physics, Indi) que se utilizó para el proyecto

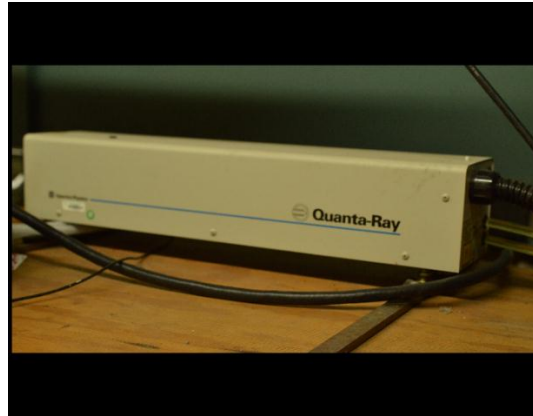


Tabla 5. Parámetros del láser utilizado en el estudio.

PARÁMETRO	VALOR PARÁMETRO
Longitud de onda	532 nm (segundo armónico)
Energía	180 mJ por pulso
Frecuencia	10Hz
Ancho temporal	10ns
Temperatura	-10°C

2.1.2.2 Atenuador

Se utilizó un atenuador (figura 10) dentro del montaje LIBS que permitió reducir la energía del haz láser.

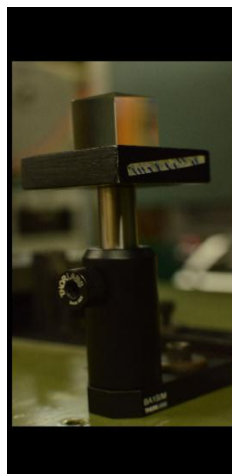
Figura 11. Atenuador de energía usado en el montaje LIBS



2.1.2.3 Espejo

Se utilizó un espejo para direccionar el haz de láser, como el que se muestra en la figura 11. El haz láser con ayuda del espejo cambio su dirección 90° de tal manera que quedó incidiendo directamente hacia la cámara de ablación.

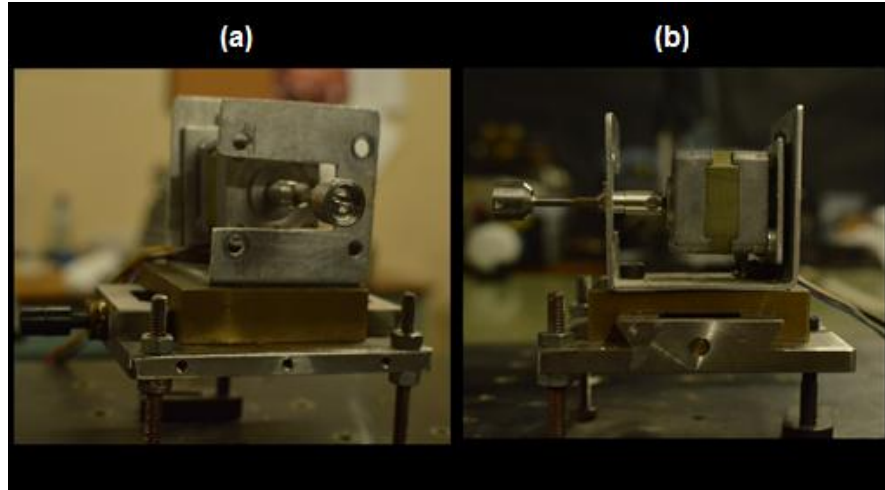
Figura 12. Espejo usado en el montaje LIBS.



2.1.2.4 Cámara de ablación

La cámara utilizada se muestra en la figura 12 y cuenta con las características explicada en la sección teórica. Las pruebas se realizaron al aire, rotando la muestra para cada pulso láser.

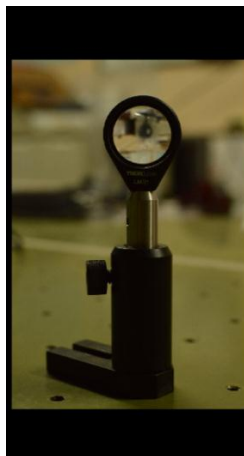
Figura 13. (a) y (b). Imágenes en dos vistas de la cámara de ablación utilizada



2.1.2.5 Montajes ópticos: Lentes y fibra óptica

Se utilizaron dos lentes como el de la figura 13. Un lente de enfoque y otro lente recolector de la señal que viene de la cámara de ablación que se focalizó hacia la fibra óptica. Ambos lentes se ubicaron a una distancia focal de 10 cm.

Figura 14. Imagen del lente de 10 cm de distancia focal utilizado.



2.1.2.6 Espectrógrafo

El espectrógrafo que se utilizó fue Shamrock 500i, acoplado a un detector ICCD (por las siglas intensified charge-coupled device), que se muestra en la figura 14.

Figura 15. Espectrógrafo Shamrock 500i, acoplado a un detector ICCD utilizado en este estudio



2.1.2.7 PC

Se utilizó un computador que mediante un software (Andor Solis) mostraba las señales obtenidas representadas por medio de un espectro LIBS o datos numéricos (figura 15).

Figura 16. Computador utilizando el software Andor Solis para obtener los espectros tomados



2.1.3 Adquisición de datos

La adquisición de los datos se llevó a cabo empleando el software Andor Solis, el cual procesó las tensiones eléctricas producidas por las señales físicas de las muestras y dio los resultados en forma de espectros y datos numéricos.

Para cada muestra, la toma de espectros se realizó mediante un solo disparo láser realizando 5 repeticiones (que luego fueron promediadas) por cada intervalo de longitudes de ondas, haciendo un barrido en el intervalo de 260-780 nm (excluyendo de este rango los siguientes intervalos de longitudes de onda: 480-540, 575-585, y 615-755).

El total de espectros adquiridos fue 1260.

2.1.4 Procesamiento y análisis de los datos

Para iniciar los primeros análisis de resultados se trabajó con los datos tal cual como los arrojó la técnica espectroscópica. Para ellos, se calculó los promedios para las 5 repeticiones en cada intervalo de longitudes de onda de cada muestra y se unieron todos los intervalos tomados para formar un solo espectro para cada muestra.

2.1.4.1 Asignación de líneas

En esta etapa, se asignaron las correspondientes líneas de emisión a todas las especies atómicas observadas en todas las muestras (minerales puros y mezclas). Se hizo haciendo una comparación de las longitudes de onda y la relación cualitativa de las intensidades, con respecto a lo mencionado en la bibliografía, utilizando como fuente la base de datos virtual de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology) ^[102]. Se utilizaron tres líneas

fuerzas confirmatorias para cada elemento, ya que es difícil encontrar dos elementos con las tres mismas líneas fuertes de emisión.

2.1.4.2 Análisis quimiométrico

2.1.4.2.1 Pretratamiento de datos

El pretratamiento de los datos adquiridos por medio de los espectros de las 18 muestras tuvo tres etapas:

- ❖ Suavizado
- ❖ Corrección de línea base
- ❖ Normalización

Para el análisis PLS no se hizo la etapa de suavizado con el fin de mantener la mayor cantidad de información posible.

2.1.4.2.2 Análisis PCA

Después del correspondiente pretratamiento, se le aplicó PCA al grupo de muestras 1-10 de la tabla**, con el fin de analizar cualitativamente dicho grupo y así corroborar la calidad de las mediciones tomadas antes de utilizarlas en otras etapas del estudio, como el análisis PLS. En este proceso, se pudo observar mediante una gráfica de puntuaciones o score, las agrupaciones de las muestras (debido a su naturaleza) en función de los componentes principales encontrados. También se pudo analizar la importancia relativa de las variables y encontrar las posibles muestras atípicas u outliers con el fin de tenerlo en cuenta en los siguientes análisis quimiométricos realizados.

2.1.4.2.3 Análisis PLS

Teniendo en cuenta, los resultados obtenidos del análisis PCA, se le realizó al mismo grupo de muestras un análisis PLS con el fin de evaluar el potencial del LIBS para predecir la cantidad en forma de %p/p de los diferentes compuestos contenidos en las mezclas. Ya que todas las mezclas estaban compuestas por ocho minerales puros, se realizaron ocho modelos PLS, en donde cada PLS predijo el porcentaje de uno de los minerales.

El desarrollo de los modelos de predicción comprendió dos grandes etapas: calibración y validación. Como era pequeño el número de muestras a estudiar, se usaron las mismas muestras de la etapa de calibración para la etapa de validación. A este proceso se le conoce como validación cruzada.

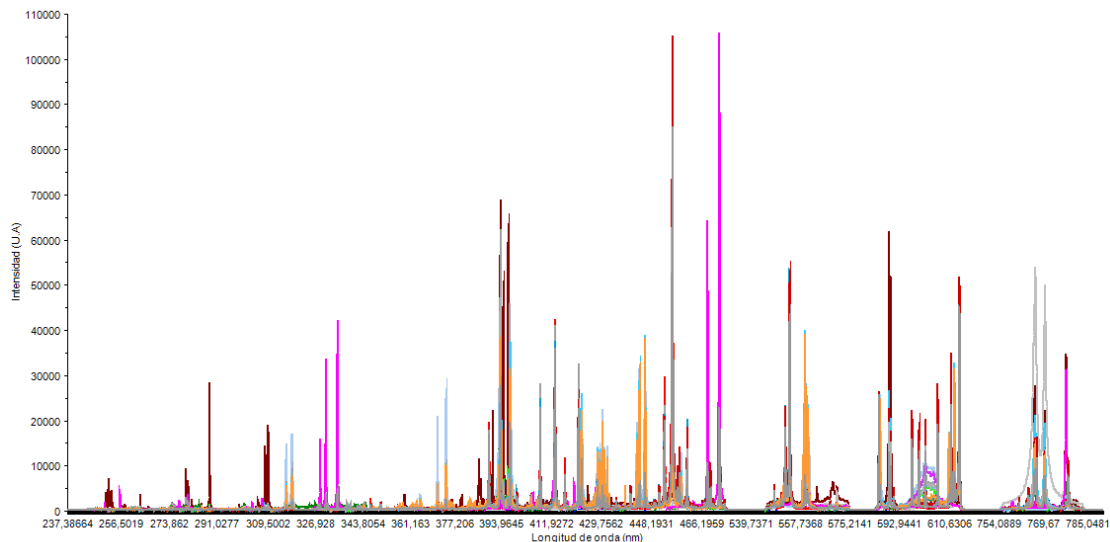
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS LIBS: ASIGNACIÓN DE LÍNEAS

Con la técnica espectroscópica LIBS se pudo analizar muestras con diferentes microestructuras. Esto se logró en cuestión de segundos, donde los espectros mostraron la información del contenido elemental por medio de líneas espectrales características de cada muestra. Estas líneas espectrales generalmente se utilizan para reconocer los elementos metálicos como se hizo en este estudio.

De esta manera, se tomaron espectros de 8 compuestos minerales que fueron usados como patrones para el análisis quimiométrico PCA; y de 10 muestras que fueron las matrices analizadas tanto cualitativa (PCA) como cuantitativamente (PLS), donde en cada muestra se mezclaron todos los 8 compuestos puros mencionados anteriormente pero en diferentes proporciones para cada una de las mezclas. Como se mencionó en la sección experimental, se focalizó la atención en el rango de 250-780 nm, ya que en este rango aparecen las líneas espectrales características de todos los elementos metálicos de las muestras que se usaron para dicho análisis. En la figura 17 Se muestran los espectros superpuestos de todas las muestras (puras y mezclas).

Figura 17. Espectros superpuestos de todas las muestras (minerales puros y mezclas) utilizadas en este estudio.



Esta superposición de espectros muestra claramente la afinidad entre las muestras puras y las diferentes mezclas.

Al comparar las líneas espectrales experimentales con líneas espectrales encontradas en la literatura, se puede observar gran cercanía entre la información experimental y la teórica. En el caso de las muestras puras (dónde se encuentra en una considerable mayor proporción uno o dos elementos metálicos), no sólo se observa que las líneas espectrales de los elementos metálicos que aparecen en los espectros tomados, ciertamente concuerdan con los mostrados en la base de datos escogida, sino que también por lo general concuerdan en proporción las intensidades de las diferentes líneas espectrales. En la tabla 6, se muestran las líneas más representativas para el elemento metálico Ca^+ en el espectro experimental del calcita (ya que este mineral mostró que el elemento metálico de calcio se presenta en una gran proporción, a comparación de otros elementos presentes en esta muestra), como también sus intensidades. Asimismo, se muestra las líneas espectrales y las intensidades para calcio reportadas por la

NIST, con el fin de observar lo dicho anteriormente. El espectro de calcita experimental, con la respectiva asignación de líneas se muestra en el anexo 1

Tabla 6. Líneas espectrales del calcio presente en la calcita para el estudio de la relación de intensidades

Muestras	Líneas espectrales experimentales			Líneas espectrales reportadas en la NIST ^[102]		
	Longitud de onda (nm)	Intensidad (U.A)	Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (U.A)	Elemento
Calcita (Ca⁺)	316.55	12750.8	Ca(II)	315.89	700	Ca(II)
	318.59	15626.4	Ca(II)	317.93	800	Ca(II)
	371.24	13610	Ca(II)	370.6	700	Ca(II)
	374.33	20486	Ca(II)	373.6	800	Ca(II)
	393.92	55000	Ca(II)	393.36	1000	Ca(II)
	397.3	39712	Ca(II)	396.85	1000	Ca(II)
	423.25	18896	Ca(I)	422.37	1000	Ca(I)

Algo que se observó en la mayoría de espectros de los minerales puros, es que mostraban líneas en longitudes de onda que confirmaban la presencia de calcio y bario en proporciones considerables. En los anexos 1-7 se muestran los espectros de los minerales puros con la respectiva asignación de líneas para observar que elementos se presentan en cada una de estas muestras puras. El espectro del mineral siderita no se agregó debido a que al irradiar el láser en la pastilla (que de hecho se mostraba poco consistente debido a la naturaleza del mineral), se produjo daños considerables en la muestra, lo que presume que se produjeron procesos fisicoquímicos que ayudaron en la formación del plasma y por ende se presentaron gran cantidad de picos, algunos superpuestos, que no permiten diferenciar claramente los picos provocados por los átomos metálicos del mineral. Igualmente, la siderita hizo parte de las mezclas, las cuales presentaron en sus espectros los picos correspondientes al elemento metálico hierro (Fe),

característico de los espectros de siderita por su alto contenido de hierro en su composición química.

En el caso de las mezclas, es decir de la muestra 1 a la muestra 10 de la tabla 4, todas las líneas espectrales concuerdan en todos los espectros (como se muestra en el anexo 8, donde todos los espectros de las mezclas están superpuestos) y coinciden, respecto a la longitud de onda, con las líneas observadas por aparte en el espectros de cada compuesto puro, confirmando que todas las mezclas están compuestas de las mismos componentes, es decir, los 8 compuestos minerales puros ya mencionados.

De esta manera, ya que en todos los espectros de las mezclas se observaron las mismas líneas, y que estas corresponden también a las mismas líneas observadas en cada uno de los espectros de las muestras puras, a continuación, en la figura 18, se muestra el espectro de la mezcla 1, con la asignación de líneas para los respectivos elementos metálicos encontrados. Las pequeñas señales que se encierran en los cuadros de colores y nombrados como (a), (b) y (c), se muestran luego en la figura 19, donde se les hizo un zoom para mostrar de mejor forma la asignaciones de picos en estos intervalos

Figura 18. Espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas. Intervalo de 237-280 nm

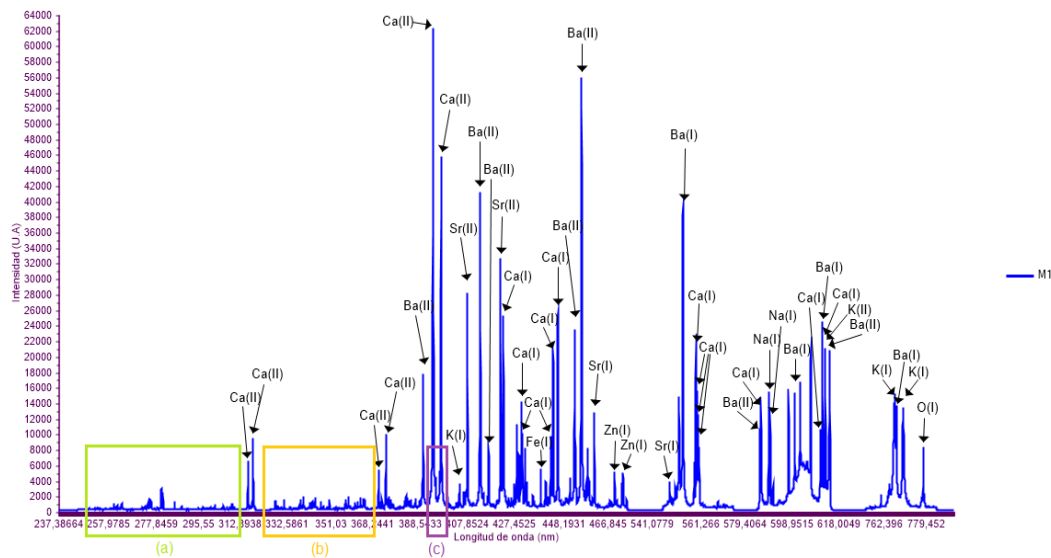
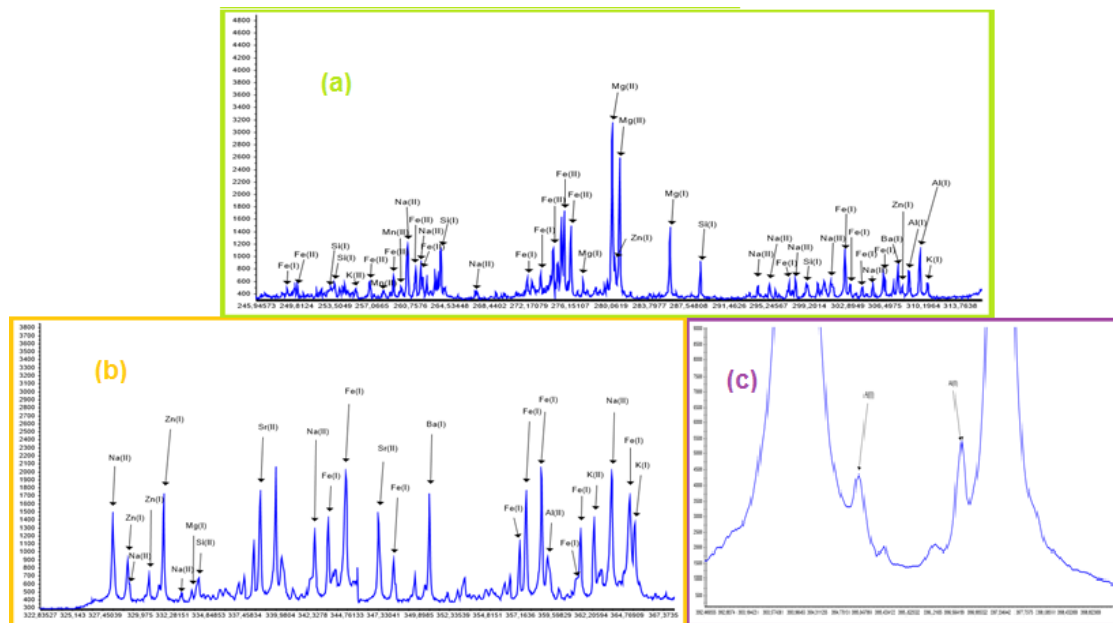


Figura 19. (a) Zoom del Intervalo de longitud de onda 254-313 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas (b) Zoom del intervalo 326-366 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas (c) Zoom del intervalo 391-399 nm del espectro LIBS de la mezcla 1 con asignación de líneas.



Además, se muestra en la tabla 7, tres líneas confirmatorias de cada elemento metálico encontrado en las muestras, ya que es muy difícil que dos elementos tengan tres mismas líneas de emisión de alta intensidad. Las señales de Sr, se debe a que en el carbonato de bario de la witherita y en el sulfato de bario de la barita, el bario puede ser sustituido por ciertas cantidades de estroncio. La presencia de Sodio, se debe a posible contaminación con el medio. También se muestran 3 líneas confirmatorias del oxígeno (O) que es un elemento no metálico; los demás elementos no metálicos que componían las muestras como el azufre (S), el carbono (C) y el flúor (F) muestran líneas intensas en longitudes de onda que no se involucraron en la toma de los espectros. Finalmente en la tabla se da a conocer los porcentajes de error (%Error) de las longitudes de onda de las diferentes líneas espectrales al compararlas con las reportadas en la literatura (Nist), obteniéndose un error máximo de 0.25%, lo que confirma la identificación de este grupo de elementos metálicos en las matrices mineralógicas estudiadas.

Tabla 7. Líneas espectrales LIBS experimentales y teóricas de los elementos presentes en las muestras junto con el respectivo porcentaje de error

Elemento	Especie	Longitud de onda experimental (nm)	Longitud de onda reportada por la NIST (nm) ^[102]	%Error
Ca	(II)	393.96	393.36	0,15
	(II)	397.39	396.85	0,14
	(I)	423.25	422.67	0.14
Ba	(II)	413.62	413.06	0.14
	(II)	455.93	455.40	0.12
	(I)	554.07	553.55	0.09
K	(I)	405.12	404.41	0.18
	(I)	767.12	766.49	0.08
	(I)	770.50	769.90	0.08

Al	(I)	309.94	309.27	0.22
	(I)	395.00	394.40	0.15
	(I)	396.60	396.15	0.11
Mg	(II)	280.24	279.55	0.25
	(II)	280.93	280.27	0.24
	(I)	285.81	285.21	0.21
Si	(I)	252.24	251.61	0,25
	(I)	263.75	263.13	0.24
	(I)	288.77	288.16	0.21
Zn	(I)	330.63	330.25	0.12
	(I)	468.53	468.01	0.11
	(I)	472.72	472.21	0.11
Fe	(I)	358.69	358.12	0.16
	(I)	374.11	373.48	0.17
	(I)	386.63	385.99	0.17
Sr	(II)	408.29	407.77	0.13
	(II)	422.12	421.55	0.14
	(I)	461.26	460.73	0.12
O	(I)	777.75	777.19	0.07
	(I)	777.96	777.42	0.07
	(I)	778.53	777.54	0.13

Las líneas que no se asignaron, pudieron ser emitidas por agregados, diatómicos o poliatómicos, que se pudieron haber formado por especies que se encuentran en el ambiente, por recombinación o en procesos para la formación de plasma como la absorción inversa Bremsstrahlung, la fotoionización (PI) o la fotoionización multifotón.

3.2 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO

3.2.1 Pretratamiento de datos

Para el pretratamiento de los datos para un post análisis PCA, se partió de los espectros de todas las muestras sin ningún tratamiento (Figura 17).

Como primera etapa, se le aplicó a los espectros un suavizado leve mediante el método Savitzky Golay, con el fin de eliminar el ruido o aportes no significativos que contenía los diferentes espectros. También se hizo la respectiva corrección de línea base para eliminar el ruido que pudiera aportar dicha línea. Finalmente, se buscó aplicar la respectiva normalización, y para eso, se realizó un análisis expiatorio con el fin de hallar la normalización que utilizara menos PCs para explicar la mayor varianza posible. Este análisis se plasmó en la tabla 8.

Tabla 8. Análisis expiatorio de los diferentes tipos de normalización aplicados a los espectros LIBS de las muestras.

NORMALIZACIÓN	PCs	Varianza explicada %
Sin normalización	7	97.9
Normalización por área	7	98.9
Normalización por vector unitario	7	98.7
Normalización máxima	7	98.2
Normalización por rangos	7	98.2

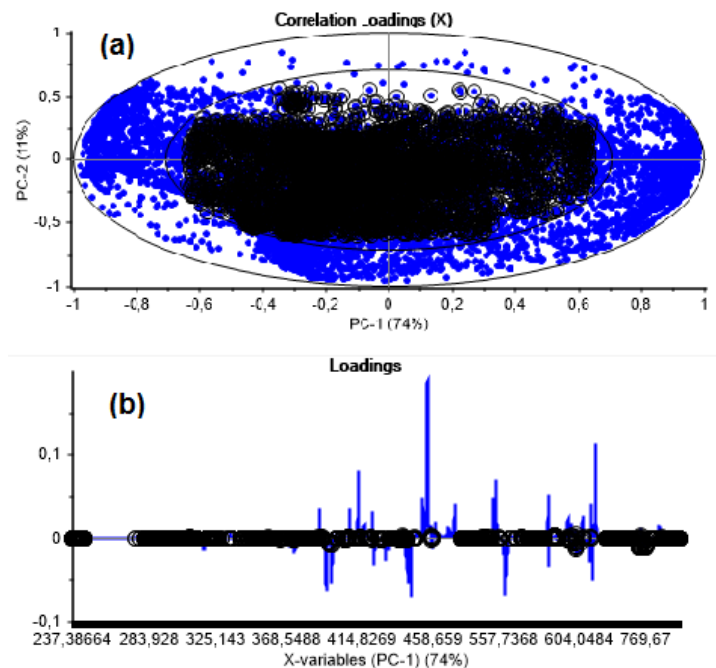
De esta manera, aunque no se vieron grandes cambios entre cada tipo de normalización, aquella que utilizó menos PCs con una mayor varianza explicada fue la normalización por área. De esta manera se utilizó la normalización por área como parte del pretratamiento, para después realizar el respectivo análisis PCA. La gráfica de los espectros pretratados se muestra en el anexo 9.

En el caso del PLS, el pretratamiento se hizo con la corrección de línea base y la normalización, ya que no se quiso usar el suavizado con el fin de no perder ningún tipo de información importante para el mismo.

3.2.2 Análisis por componentes principales (PCA)

Inicialmente se hizo una descomposición en componentes principales del grupo de espectros de mezclas corregidos por el pretratamiento escogido. Después de aplicar el primer PCA, se eliminaron variables que se encontraban en el centro del círculo de la gráfica de correlación de pesos, ya que ellas no contienen suficiente variación estructurada para ser discriminatorio en las muestras (Figura 20 (a)). En la figura 20 (b) se observa que están mismas variables eliminadas corresponden a las variables cerca de la línea base o con poco peso de la gráfica de loadings (lineal).

Figura 20. Eliminación de variables. **(a)** Gráfica correlación de pesos en (X) **(b)** Gráfica de pesos (loadings)



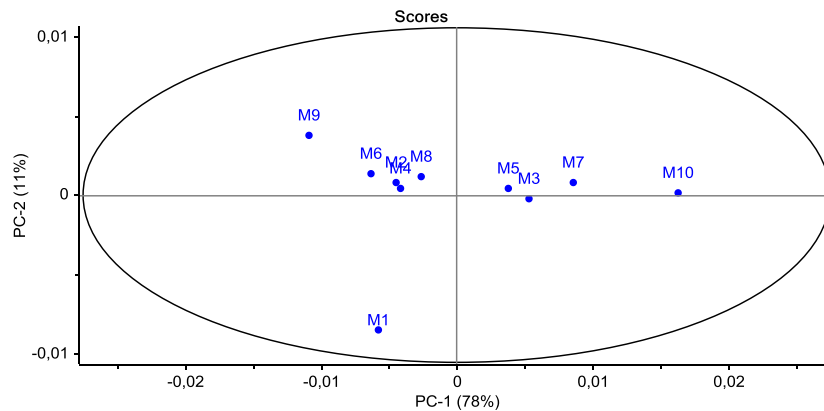
Al hacer la eliminación de dichas variables, el modelo mejoró un poco, aumentando la varianza explicada en cada uno de los PCs. De esta manera, la varianza explicada para los primeros 8 componentes se muestra en la tabla 9, observando que se utiliza 6 PCs para explicar más del 98,7% de los datos. Después de componente 6, la varianza explicada aumenta menos del 1%

Tabla 9. Varianza explicada por los componentes principales para las mezclas mineralógicas.

Componente principal	%Varianza explicada	%Varianza explicada acumulada
1	77.6	77.6
2	88.9	11.3
3	93.2	4.3
4	95.8	2.6
5	97.5	1.7
6	98.7	1.2
7	99.3	0.6
8	99.7	0.4

El gráfico de puntuaciones o score muestra como las muestras se organizan entre dos componentes principales. En la figura 21 se presenta la gráfica de puntuaciones para el par de componentes PC1 y PC2, los cuales presentan mayor variación de los datos (88.9%), y a los que se le aplicó la elipse de Hotelling T^2 , con el fin de reconocer muestras atípicas (outliers).

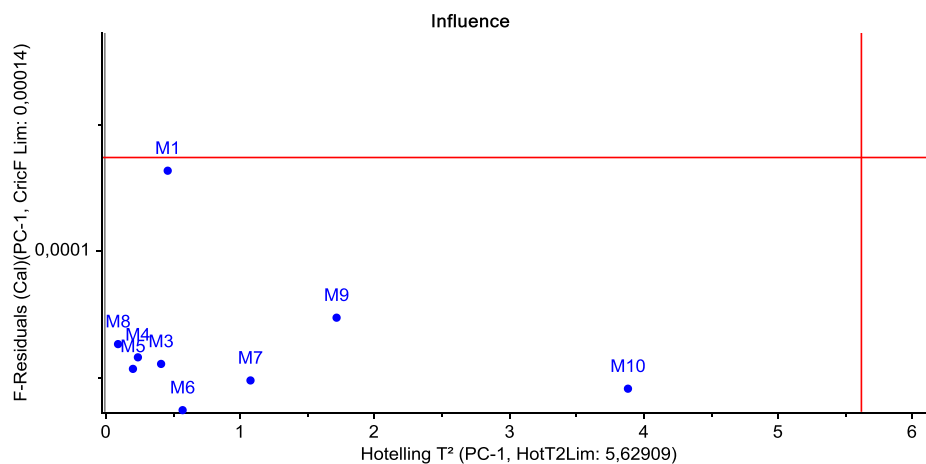
Figura 21. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto PC1-PC2



En el gráfico estadístico de Hotelling T^2 , todas las muestras se encuentran dentro de la elipse, pero se ve claramente que la muestra 1, se separa de las demás muestras, llegando a estar cerca del límite de la elipse, lo que significa, que ésta puede ser una posible muestra atípica (outlier potencial), o que de alguna manera presenta diferencia con las demás muestras.

En el gráfico de influencias que se muestra a continuación en la figura 22 se puede confirmar las posibles muestras atípicas y muestras con alta influencia en el modelo.

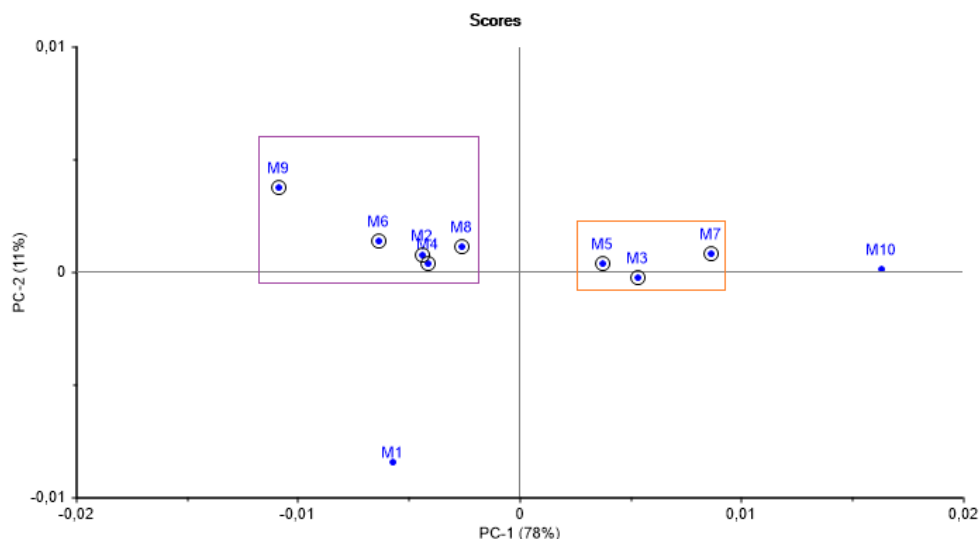
Figura 22. Gráfica de influencia para el PC1



En la gráfica se observa que efectivamente la muestra 1 contiene un alto residual, aunque no pasa la línea límite como para ser considerada una muestra atípica. Además los outliers se reconocen si tienen alto residual y alto leverage, situación que no se presenta en este análisis. También se observa a la muestra 10 con un alto leverage, lo que significa que esta mezcla es influyente en el modelo PCA, o de alguna manera es una muestra diferente a las demás sin la necesidad de ser un outlier. Esto puede suceder ya que la mezcla 10 presenta un valor extremo de porcentaje para la siderita (50%).

Teniendo en cuenta los análisis hechos anteriormente, se hizo el análisis del score, en la gráfica de la figura 23, donde se muestra de qué manera las muestras se relacionaron en los diferentes pares de componentes. Inevitablemente primero se analizó el score con el par de componentes PC1 y PC2, ya que estos dos componentes contienen la mayor varianza de los datos. Se debe tener en cuenta, que estas mezclas difícilmente se iban a organizar en varios grupos ya que todas contienen las mismas muestras puras mezcladas y los valores de las concentraciones no son lejanos entre ciertas muestras puras mezcladas. Además, es importante aportar que las muestras puras fluorita (con alto contenido de CaF_2) y calcita (alto contenido de CaCO_3), presentaron un espectro LIBS muy parecido entre ellas dos, así como la barita (alto contenido de BaSO_4) y la witherita (alto contenido de BaCO_3). Además, en la mayoría de las otras muestras puras, se presentaron líneas medianamente fuertes de calcio y bario. De esta manera, en el score del grupo PC1 y PC2, pareciese que las muestras se organizaron según los porcentajes de minerales con alto contenido de calcio y bario como lo es la fluorita y calcita (con alto contenido de calcio) y por otro lado la barita y witherita (con alto contenido de bario).

Figura 23. Gráfica de puntuaciones (score) para PC1-PC2, donde se agrupan las muestras con alto contenido de minerales de calcio y muestras con alto contenido de minerales de bario.

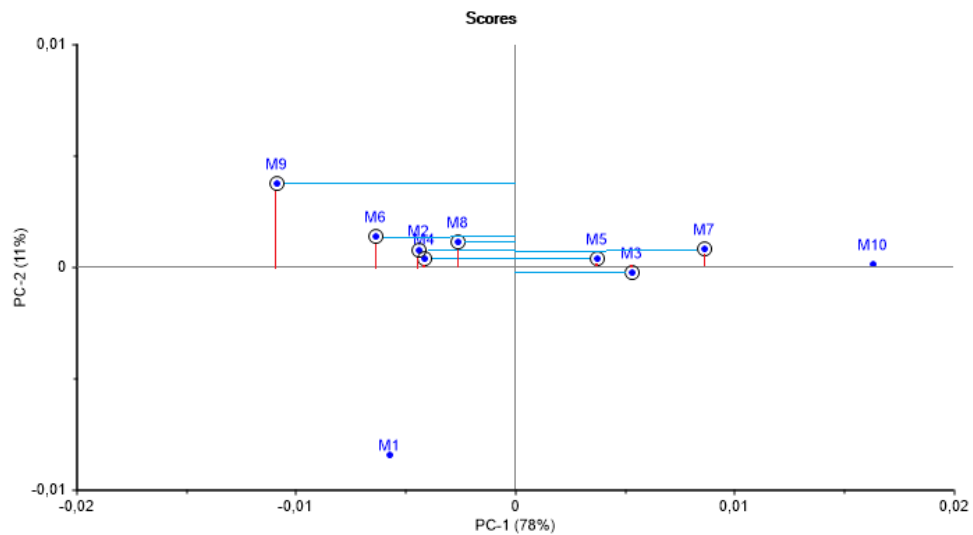


En la gráfica anterior se observan claramente dos grupos donde se clasifican las muestras con alto porcentaje de fluorita y calcita (ambas con alta cantidad de calcio), que se encierran en el cuadro morado, y las muestras con alto porcentaje de barita y witherita (con alta cantidad de bario), que se encierran en el cuadro naranja. En ambos casos, la suma de los porcentajes de los dos minerales superaba el 25%. La muestra 10, a pesar que no se ubica en ninguno de estos dos grupos, presenta una relación coherente en su ubicación, ya que presenta un alto porcentaje de minerales con bario (22%), y un valor extremo bajo de minerales de calcio (1,5%).

En la figura 24 se muestra la misma gráfica de puntuaciones anterior pero donde se trazaron líneas para mirar la influencia en cada PC. La línea roja muestra las distancia hasta el eje del PC1, y la azul la distancia hasta el PC2. Claramente se muestra que las distancias en ambos grupos de muestras es mayor hacia el eje PC1, lo que indica que este componente principal es el que logra mejor describir

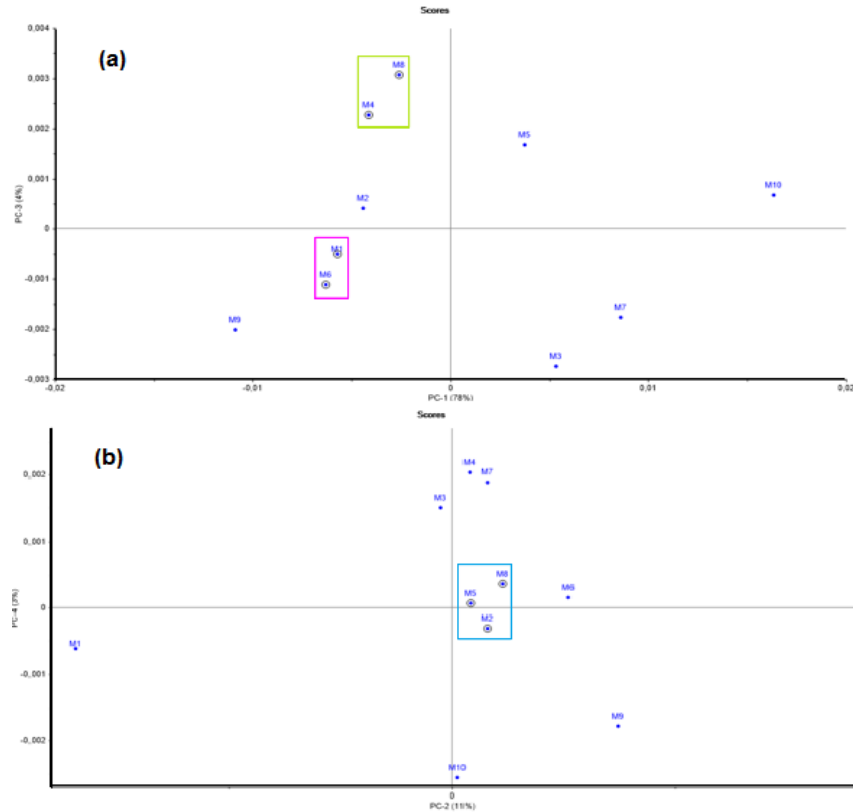
las muestras (mezclas) con alto contenido de minerales de calcio (calcita y fluorita) y las muestras con alto contenido de minerales de bario (barita y witherita)

Figura 24. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el grupo de componentes PC1-PC2, para las muestras con alto porcentaje de minerales de calcio y bario.



Finalmente en la figura 25 se muestran otras agrupaciones de las muestras. En a) se observan dos agrupaciones; en el cuadro verde se encierran las dos muestras con el más alto contenido de silvita, como lo es la muestra 1 (28%) y la muestra 6 (18.5%), y en el cuadro rosado se encierran las muestras con el mayor contenido de zincita, como lo es la muestra 8 (28%) y la muestra 4 (18.5%). Por otro lado, en b) se muestra con un cuadro azul las muestras con el más alto contenido de feldespato, entre estas se encuentran la muestra 2 (28%), la muestra 5 (18.5%) y la muestra 8 (15%)

Figura 25. Gráfica de puntuaciones (score). a) Para PC1-PC3, donde se agrupan las muestras por su alto contenido de silvita y las muestras por su alto contenido de zincita b) Para PC2-PC4 donde se agrupan las muestras por su alto contenido de feldespatos



En esta sección, observando específicamente las gráficas de puntuaciones (o score), las mezclas con alto porcentaje de minerales compuestos en su mayoría por el mismo elemento metálico (por ejemplo la fluorita y la calcita, con alto porcentaje de calcio), debido a que presentaron un espectro relativamente parecido, no se pudieron diferenciar entre ellas por medio de PCA. Pero tomándolos en un solo conjunto como mezclas con alto porcentaje de minerales de calcio, por ejemplo, si mostraron distinción en la gráfica de puntuaciones (PC1-PC2), de esta misma manera pasó con las mezclas que contenían alto porcentaje de minerales de bario. El resto de mezclas también lograron diferenciarse según

su porcentaje de silvita, feldespatos o zincita, utilizando otros conjuntos de componentes diferentes al conjunto (PC1-PC2) de la gráfica de puntuaciones. La siderita, fue la única que no logró hacer una distinción en la gráfica de puntuaciones, ya que sus espectros se mostraron poco claros, debido seguramente a la reacción que provocaba el láser en la muestra, hasta el punto de destruirla justo en la pequeña zona donde incidía el láser.

3.2.3 Análisis por mínimos cuadrados parciales (PLS)

Por medio de la regresión por mínimos cuadrados parciales utilizando el software THE UNSCRAMBLER® 1.3, se estudió la capacidad de LIBS para predecir la concentración de diferentes compuestos minerales en 10 mezclas. La propiedad a predecir en cada PLS fue la concentración en %p/p de cada una de las muestras puras en las diferentes mezclas. Por lo tanto como se trabajó con 8 muestras puras, se realizaron, 8 análisis PLS.

El desarrollo de los modelos de predicción comprende dos etapas; la calibración y la validación. Sin embargo, debido a que el número de muestras disponibles es pequeña (10 muestras), se utilizó el conjunto total de muestras para construir el modelo de calibración, así como la validación cruzada para la determinación de la capacidad predictiva en cada uno de los modelos.

Para ello en cada PLS, se analizaron los resultados que arrojó el software sin ninguna modificación para observar que muestras y variables debían ser eliminadas para mejorar el modelo. Después de esto, se realizó la evaluación del modelo escogido teniendo en cuenta los parámetros estadísticos RMSEC, RMSECV y la varianza explicada. En esta sección se muestra también los coeficientes de regresión que hicieron parte del modelo final después de haber excluido variables que no aportaban de manera influyente en este. Otro punto que se analizó en algunos modelos fue la gráfica de puntuaciones (score) donde se

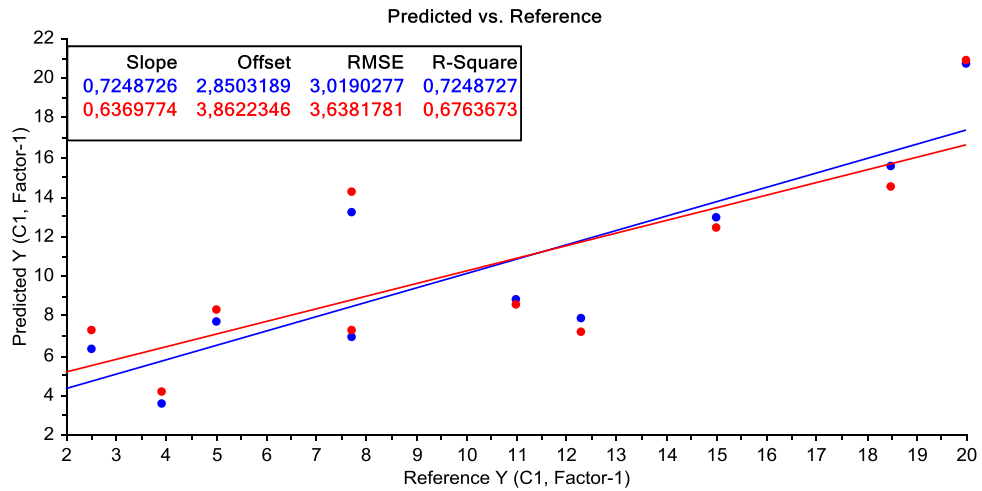
observa cualitativamente de qué manera el programa relaciona las diferentes muestras según la propiedad, en este caso según la concentración de cada una de las muestras puras en las mezclas. Finalmente, en la etapa de validación se muestran las predicciones numéricas que realizó el programa de la propiedad a analizar.

3.2.3.1 Modelo de predicción (PLS) del witherita en las mezclas

A continuación se describirá de una manera detallada el proceso de análisis utilizado en las etapas de calibración y validación en los diferentes modelos de predicción, tomando como ejemplo el PLS para la predicción del porcentaje de witherita en las diferentes muestras. Los demás PLS se realizaron de la misma manera, así que para ellos se mostrarán los resultados más relevantes.

Inicialmente se realizó el análisis PLS de witherita, a los datos pretratados de las 10 mezclas mencionadas en la sección de procedimiento. Este primer PLS, no hizo una buena descripción del porcentaje de witherita ya que mostró una varianza en la calibración que explicó el 99.8% de los datos, utilizando 5 factores principales, pero tan sólo el 24.8% de los datos en la varianza explicada de validación utilizando 7 factores (Anexo 10). Además, en la gráfica de predicción vs referencia de la figura 26, donde el color azul representa los datos de calibración y el color rojo los datos de validación cruzada, se pueden observar resultados de RMSEC y RMSECV de 3.02 y 3.64 respectivamente. El R^2 tampoco arrojó buenos resultados siendo 0.72 para la curva de calibración y 0.68 para la curva de validación.

Figura 26. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia para el PLS inicial.



Estos resultados significaban que existían muestras atípicas que debían ser eliminadas del modelo así como variables que tampoco influían en dicho modelo. En la figura 27 se observa una gráfica de varianza residual X y Y vs leverage (punto de apalancamiento o altamente influyente), que señala a dos muestras con alta varianza residual Y que estarían provocando que el modelo no estuviera bien descrito. En la figura 28 se muestra una gráfica de varianza residual Y donde se reafirma las dos mismas muestras como valores atípicos por su alta varianza residual. Estas muestras son la mezcla 2 y la mezcla 3, las cuales fueron eliminadas junto con cierta cantidad de variables que eran poco influyentes en el modelo. Este paso en efecto ayudó a que el modelo quedara suficientemente mejor descrito.

Figura 27. Gráfica de influencia (Varianza Residual X y Y vs Leverage) para reconocer valores atípicos

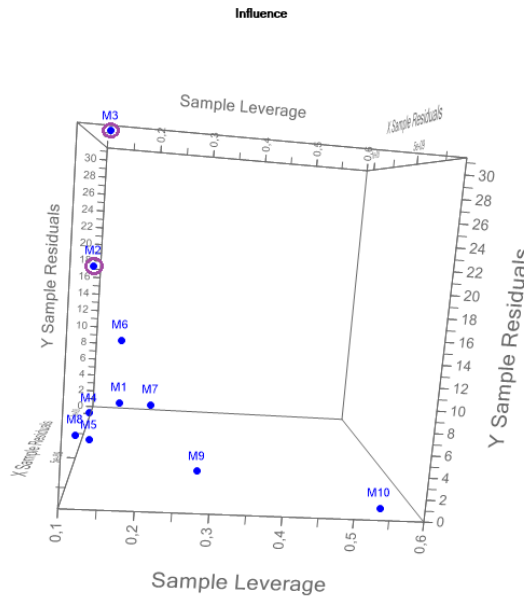
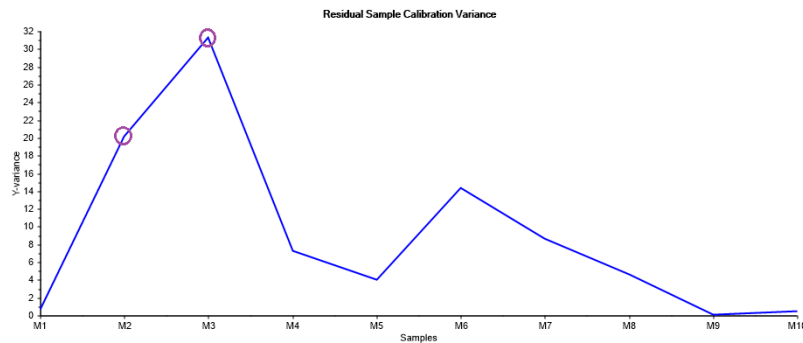


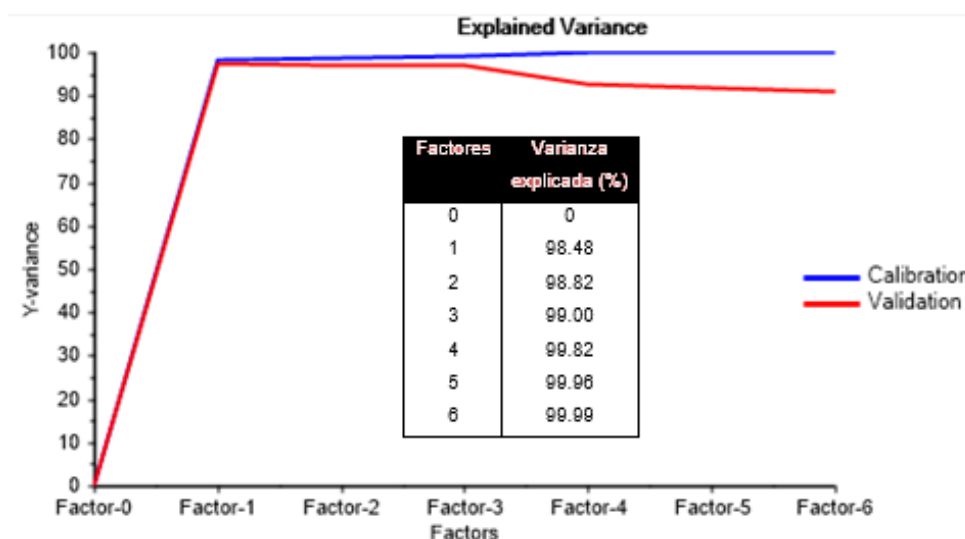
Figura 28. Grafica de varianza residual Y para el reconocimiento de valores atípicos.



Al haber aplicado la respectiva eliminación de muestras y variables, el PLS elegido para la descripción del porcentaje de witherita en las muestras presentó una mayor varianza explicada y donde la mayoría de los datos son explicados tan sólo en el primer factor, como se observa en la figura 29, en la que se presentan las dos curvas de varianza explicada tanto para el modelo de calibración como para el de validación para los primeros 6 factores principales. En la figura también se

muestra una tabla con el porcentaje de varianza explicada según los factores principales usados en la etapa de calibración, en la cual se muestra que el 98,48% de los datos son explicados utilizando tan sólo un factor principal. La varianza explicada de la etapa de validación también mejoró explicándose el 97,57% de los datos con un factor.

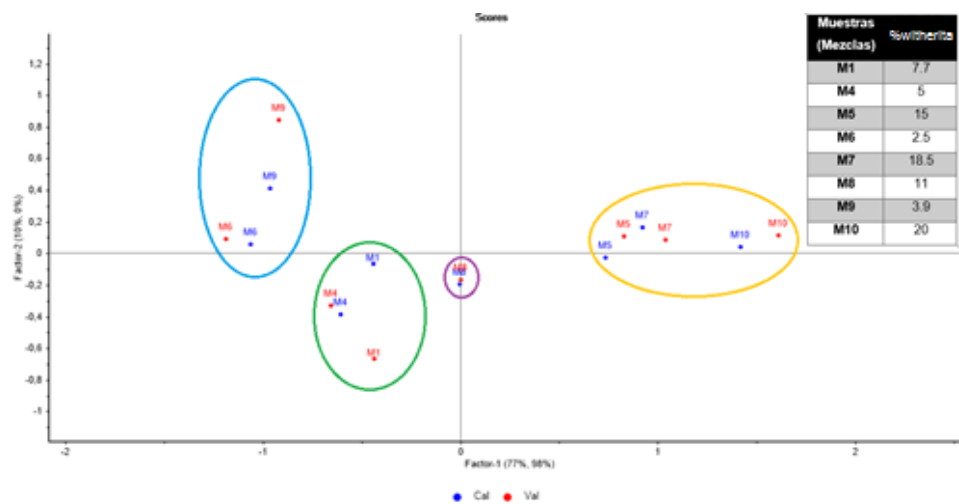
Figura 29. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración y validación en la predicción de witherita.



Una de las gráficas que se pudo observar en el PLS escogido para la predicción de porcentaje de witherita fue la gráfica de puntuaciones (Score), que a pesar que normalmente no es una gráfica a la que le den mucha relevancia en la presentación de resultados del análisis PLS, en este caso en especial se mostrará para observar como el software relaciona las muestras en este espacio. En la gráfica de puntuaciones de la figura 30, se puede ver como las muestras se van desplazando hacia el lado izquierdo dependiendo de la cantidad de witherita en la muestra. De esta manera la muestra con mayor cantidad de witherita (M10), se encuentran en el extremo derecho de la gráfica y asimismo la muestra con menor cantidad de witherita (M6) se posiciona al extremo izquierdo de la misma. Para un

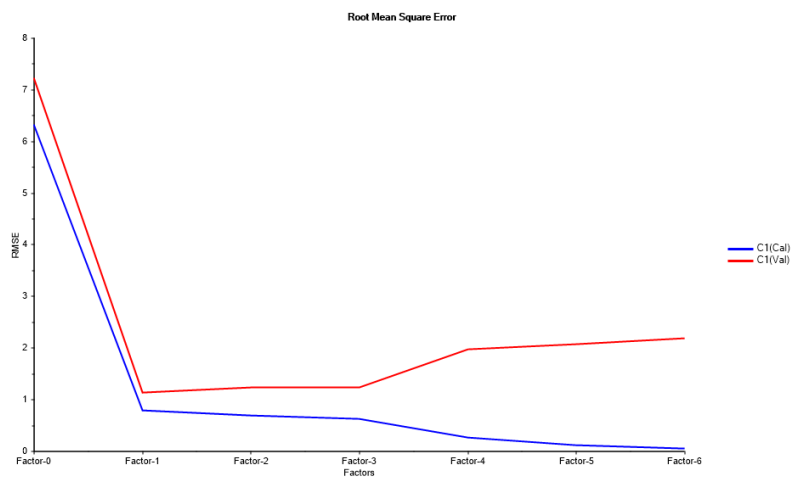
mejor reconocimiento de este hecho, se reunió en un círculo amarillo las 3 muestras con mayor porcentaje de carbonato de bario (M10, M7 y M5); en el círculo azul, las 2 muestras con menor porcentaje de witherita (M6 y M9); en el círculo verde, 2 muestras con porcentajes intermedios bajos y que se encuentran cerca entre sí (M4 y M1); y en un círculo morado la muestra con un porcentaje de witherita intermedio (M8), la cual pareciese que dividiera en la gráfica, las muestras con alto y bajo porcentaje de este mineral. En este caso, en la presentación de los resultados del PLS para la determinación de la concentración de witherita, se muestra la gráfica de puntuaciones tanto para las muestras de calibración como de validación para mostrar que en los PLS escogidos se muestra un comportamiento similar en los dos grupos de muestras, teniendo en cuenta que las muestras que se utilizan en la validación también se usaron en la calibración (validación cruzada). En el resto de modelos PLS para la determinación del porcentaje de otros minerales no se mostrará el grupo de muestras de validación para mostrar más fácilmente el comportamiento de las muestras en este plano bidimensional, sabiendo que ambos grupos tienen un comportamiento parecido en todos los modelos PLS realizados en este estudio.

Figura 30. Gráfica de puntuaciones (Score) del PLS para la determinación del porcentaje de witherita



Otra importante gráfica que arroja el software y que reafirma el número de componentes principales para generar el modelo es el RMSE (Root Mean Square Error), que representa la raíz cuadrada del error de calibración (RMSEC) y la raíz cuadrada del error para el modelo de predicción o validación (RMSEP o RMSECV). Esta gráfica se muestra en la figura 31.

Figura 31. Gráfica de errores RMSEC y RMSECV calculados en función de los factores principales utilizados en el modelo

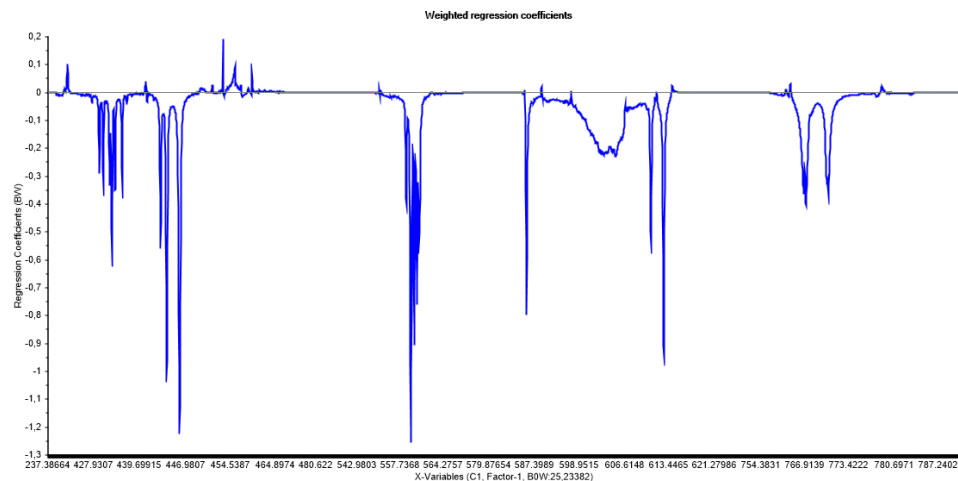


Como se observa en la figura 31, el mínimo de factores principales óptimos para este modelo de predicción de porcentaje de witherita fue 1, donde se presenta el menor RMSECV, en este caso 1.12. A pesar que el RMSEC sigue disminuyendo a partir de dicho factor, el número mínimo de factores a utilizar se determina consultando donde la curva de validación del error estándar (o RMSECV) alcanza un mínimo. Para obtener una mejor aproximación de lo que puede esperar en las predicciones futuras, es necesario observar este parámetro.

En cuanto a los coeficientes de regresión, estos muestran la importancia relativa de las variables y resumen la relación entre todos los predictores y una respuesta dada. Conociendo que cada factor principal es una combinación lineal de las

intensidades medidas en las diferentes longitudes de onda multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso o influencia de tales variables sobre el factor principal; se observaron los coeficientes hallados para cada factor utilizado en el modelo. A continuación se presenta los coeficientes de regresión para el factor 1, que es el que contiene la mayor variabilidad de los datos (figura 32).

Figura 32. Coeficientes de regresión para el primer factor del PLS para la determinación de porcentaje de witherita

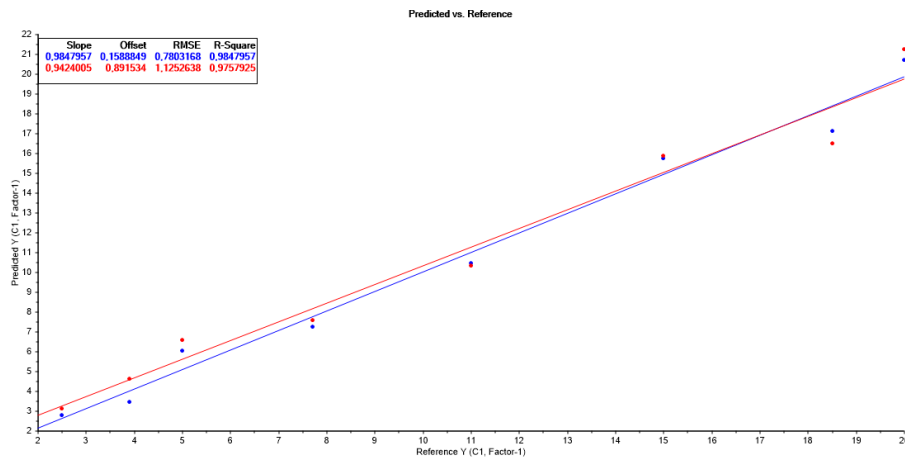


Como se observa en la figura 32, la mayoría de los coeficientes con mayor peso tienen un valor negativo, lo que significa que allí, la relación entre los predictores y la respuesta dada es negativa. También se observa que el rango de longitudes de onda usado es amplio. Las regiones espectrales, en términos de longitud de onda implicados en el PLS escogido son: 411 – 461, 555 – 563, 585 – 614 y 764 – 774 nm.

Por otro lado, es importante volver a mencionar que en la etapa de validación se utilizaron las mismas muestras usadas para la etapa de calibración. Este proceso es llamado validación cruzada.

De esta manera, en la figura 33, se muestran las curvas de predicción vs referencia para la calibración y la validación. El coeficiente de correlación (R^2) entre los valores de referencia y de predicción hallado fue superior a 0.984 para la curva de calibración (azul) y superior a 0,975 para la curva de validación (rojo), como se muestra en la figura. Estos valores de R^2 son cercanos a 1; resultados que se esperaban. Para la curva de calibración se hallaron coeficientes de correlación más altos, pero el modelo fue escogido según los mejores resultados en la validación. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de calibración fue de 0,78 y el de validación (RMSECV) fue de 1,12. Este error es aceptable para el estudio, teniendo en cuenta que la cantidad de muestras es pequeña, y que se habla de resultados estadísticos. En la quimiometría, los modelos mejor presentados se dan cuando la cantidad de muestras es suficientemente grande. Sería importante en futuros estudios trabajar con una cantidad de muestras considerable, si fuera posible, más de 30 muestras.

Figura 33. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de witherita



Se muestra a continuación, en la tabla 10, el resumen de los parámetros estadísticos utilizados en el modelo PLS para la predicción de porcentaje de witherita en las muestras.

Tabla 10. Parámetros estadísticos utilizados para el modelo PLS en la predicción de porcentaje de witherita en las muestras mineralógicas.

Región espectral	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
411 – 461 555 – 563 585 – 614 764 – 774	1	98.48	97,58	0.78	1.12	M2 y M3

Finalmente, en la tabla 11, se muestra la predicción de porcentaje de witherita en las muestras de calibración y validación cruzada para el modelo escogido, que es lo que finalmente se busca en este análisis estadístico. Se muestran también los valores de referencia y los porcentajes de error de los valores de predicción con respecto a los de referencia.

Tabla 11. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de witherita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M1	7,7	7,25	7,58	5,84	1,56
M4	5	5.85	6,25	17	25
M5	15	15,75	15,85	5	5,67
M6	2,5	2,78	3,03	11,2	21,2
M7	18,5	17,13	16,73	7,40	9,57
M8	11	10,44	10,35	5,09	5,91
M9	3,9	3,46	4,61	11,28	18,2
M10	20	20,72	21,24	3,6	6,2

Se puede observar en la tabla que el error máximo en las muestras de calibración fue

17% y en la validación 25%, teniendo en cuenta que la mayoría de porcentajes de error fueron menores al 10%. Estos resultados, en especial para los datos de validación, trabajando con una cantidad de muestras tan pequeña, son valores realmente aceptables. El máximo de error se dio por errores de medida, por efectos fisicoquímicos de la muestra, o simplemente porque es necesario

estadísticamente una mayor cantidad de muestras para proporcionarse resultados con mayor exactitud.

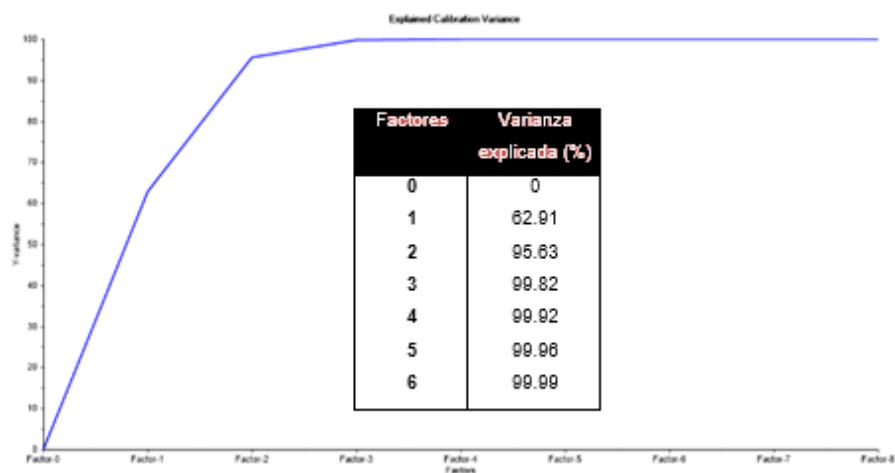
3.2.3.2 Modelo de predicción (PLS) del porcentaje de calcita en las mezclas

Se realizó el análisis PLS del contenido de calcita, a los datos pretratados de las 10 mezclas. Este primer PLS, no hizo una buena descripción del porcentaje de calcita ya que en la gráfica de predicción vs referencia mostró RMSEC y RMSECV con valores 0.29 y 6.09 respectivamente, es decir un error estándar de validación muy alto. El R^2 tampoco arrojó tan buenos resultados para la validación siendo 0.99 para la curva de calibración, pero 0.84 para la curva de validación (anexo 11).

Así que era evidente que se debían eliminar muestras y variables del modelo. La única muestra que se eliminó, fue la muestra 4, ya que a prueba y error, arrojó mejores resultados. Esto se debió tal vez a que el porcentaje de calcita en esta muestra era de los más bajos (2.5%). También se hizo la respectiva eliminación de variables, que no aportaban al modelo.

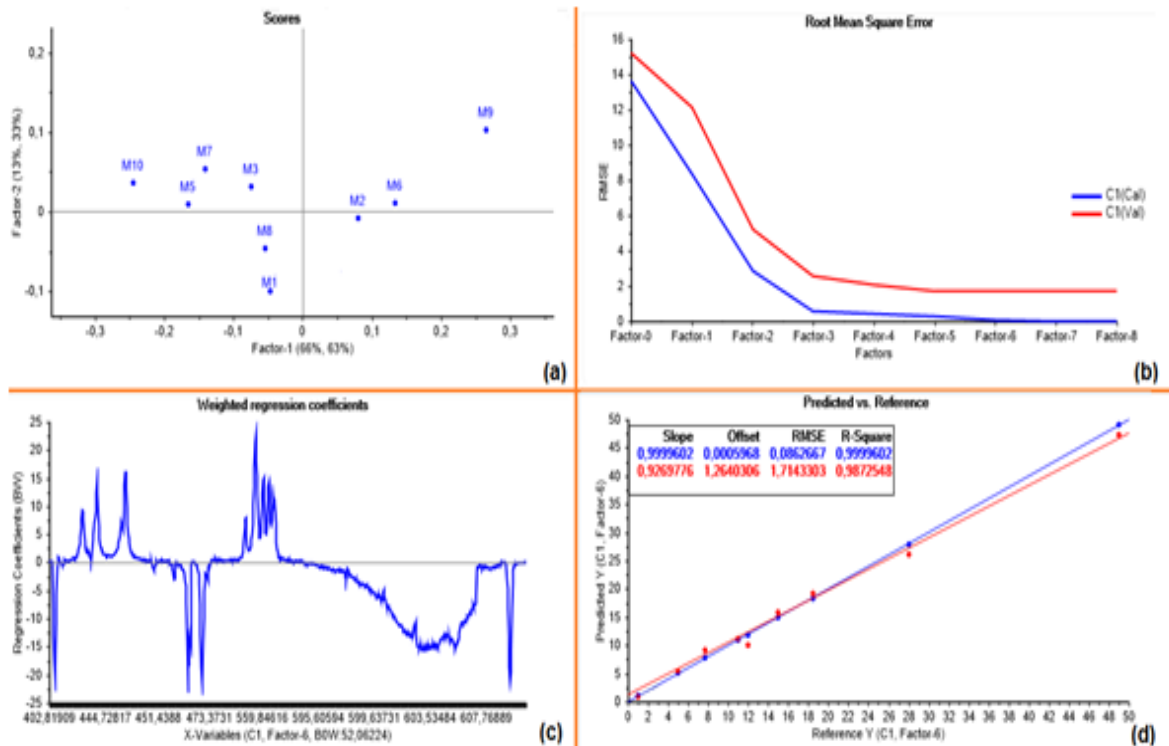
El nuevo PLS elegido para la descripción del porcentaje de calcita en las muestras presentó una mayor varianza explicada, utilizando 4 factores principales para explicar el 99.92%, como se muestra en la figura 34, donde se observa la curva de la varianza explicada para la etapa de calibración junto con una tabla con los valores numéricos de la misma. La varianza explicada de validación también mejoró explicándose el 98.15% en 4 factores como se muestra en el anexo 12.

Figura 34. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración en la predicción de calcita.



Para mostrar los resultados más relevantes en esta sección, en la figura 35 se muestran 4 gráficas que representan el análisis PLS que realizó el software para la determinación de porcentaje en peso de calcita después de haber eliminado las respectivas muestras y variables. En la sección (a), se presenta la gráfica de puntuaciones o Score; en la sección (b) la gráfica de RMSE para la etapa de calibración y validación; en la sección (c), la gráfica de coeficientes de regresión utilizados en el modelos escogido finalmente; y por último en la sección (d) se muestra la gráfica de predicción vs referencia donde se muestran las curvas de calibración y validación con sus respectivos datos estadísticos.

Figura 35. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de calcita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En la gráfica de puntuaciones, mostrada en la primera sección de la figura anterior, se observa a la mezcla 9 y a la mezcla 10 en los dos extremos del plano alrededor del eje del factor 1, confirmando que contienen los dos valores extremos de concentración de calcita (49% y 1%, respectivamente). A la mezcla 9 le sigue de derecha a izquierda la mezcla 6, y después la mezcla 2, ambas al, igual que la mezcla 9 ubicadas en el plano donde los valores para el factor 1 son positivos, y de alguna manera agrupándose como las muestras con mayor cantidad de calcita. En el lado izquierdo de la gráfica de scores se ubican las muestras con menor cantidad de calcita pero también organizadas de una manera coherente según la

cantidad de calcita, pero teniendo en cuenta que la cantidad de fluorita influye en estas ubicación ya que los espectros de la calcita y fluorita son muy parecidos.

En cuanto a los errores estándar, es decir, el RMSEC para la calibración y el RMSECV para la validación, que se muestran en la sección (b) de la figura 35, se observa que el error para la validación, que es el que se tiene en cuenta para la determinación definitiva de los factores a utilizar, tiene un mínimo en el factor 6, con un valor de 1,71. En este mismo factor, el RMSEC tiene un valor de 0,09.

En la sección (c) de la figura 35, donde se muestra la gráfica de los coeficientes de regresión hallados, se observa que los rangos que finalmente se utilizaron en el modelo PLS fue de 430-480 y 555-615 nm, que muestran la mayor variabilidad de los datos.

Por último, en la sección (d), donde se presenta la gráfica de predicción vs referencia, la etapa de validación cruzada, mostró un buen desempeño. Así, la curva de calibración (línea azul) tuvo un coeficiente de correlación (R^2) de 0.999 y la curva de validación (línea roja), un R^2 de 0.987. Ambos resultados estuvieron cercanos a 1, que era lo que se esperaba.

En la tabla 12 se resumen los parámetros estadísticos del PLS que al final fue elegido en la predicción de porcentaje de calcita en las diferentes mezclas, y que ya se mostró anteriormente de forma gráfica.

Tabla 12. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de calcita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
432-480, 555-616	6	99.99	98,73	0,09	1.71	M4

Y finalmente, en la tabla 13, se muestra la predicción de porcentaje de calcita en las muestras de calibración y validación cruzada para el modelo escogido, así como también el porcentaje de error con respecto a los valores de referencia.

Tabla 13. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de calcita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M1	11	11,01	11.09	0,09	0.82
M2	18,5	18,32	19.09	0,97	3.19
M3	15	15,06	15.86	0,4	5.73
M5	5	5,08	5.26	1,6	5.2
M6	28	27,96	26.07	0,14	6.89

M7	12	11,86	10.14	1,17	15.5
M8	7,7	7,71	9.08	0,13	17.92
M9	49	49,08	47.4	0,16	3.26
M10	1	1,04	0.92	4	8

Se puede observar en la tabla que el error máximo en las muestras de calibración fue 4%, aunque la mayoría de porcentajes de error están por debajo de 1%. En la validación, el mayor porcentaje de error fue 17,92%, siendo la mayoría de porcentajes de error menores a 8%. Estos resultados son aceptables, teniendo en cuenta que se eliminó tan sólo una muestra y que aún la cantidad de muestras es muy pequeña, considerando de esta manera, que el modelo predice la concentración de calcita de una manera eficiente.

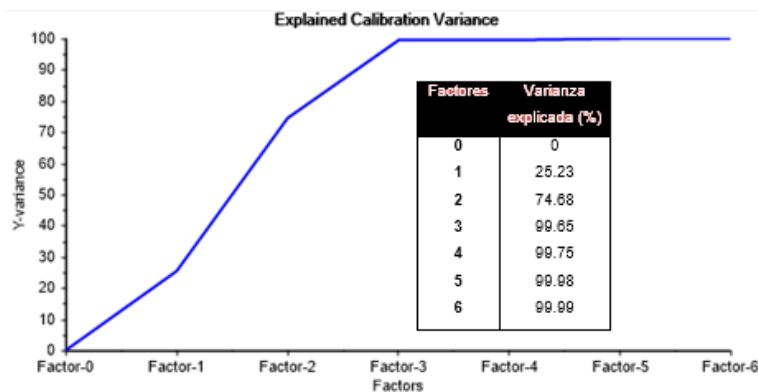
3.2.3.3 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de barita en las mezclas.

Al igual que en los anteriores casos, se realizó el análisis PLS del contenido de barita, a los datos pretratados de las 10 mezclas. Este primer PLS, no hizo una buena descripción del porcentaje de barita ya que en la gráfica de predicción vs referencia a pesar que mostró un RMSEC de 0.29, el RMSECV fue de 5,72. El R^2 obviamente tampoco arrojó buenos resultados para la validación, siendo 0.99 para la curva de calibración, pero 0.11 para la curva de validación (anexo 13). Por esta razón se eliminaron muestras, que en este caso correspondieron a la mezclas 7 y 10 (M7 y M10), como lo predijo una gráfica de detección de outliers, similar a la que se mostró en la figura "", para el análisis PLS de la witherita. Estas muestras no participaron de buena manera en el modelo debido a que las dos tenían valores

extremos de concentración de barita, ya que la muestra 7 contenía el valor más alto (28%) y la muestra 10 el más bajo (2%). También se eliminaron las variables que no aportaban peso al modelo.

Al haber aplicado la respectiva eliminación de muestras y variables, el PLS elegido para la descripción del porcentaje de barita en las muestras presentó una mayor varianza explicada, utilizando 3 factores principales para explicar el 99.65%, como se muestra la figura 36, donde se observa la curva de la varianza explicada para la etapa de calibración junto con una tabla con los respectivos valores numéricos de la misma. La varianza explicada de validación explicó el 95.16% en 4 factores como se muestra en el anexo 14.

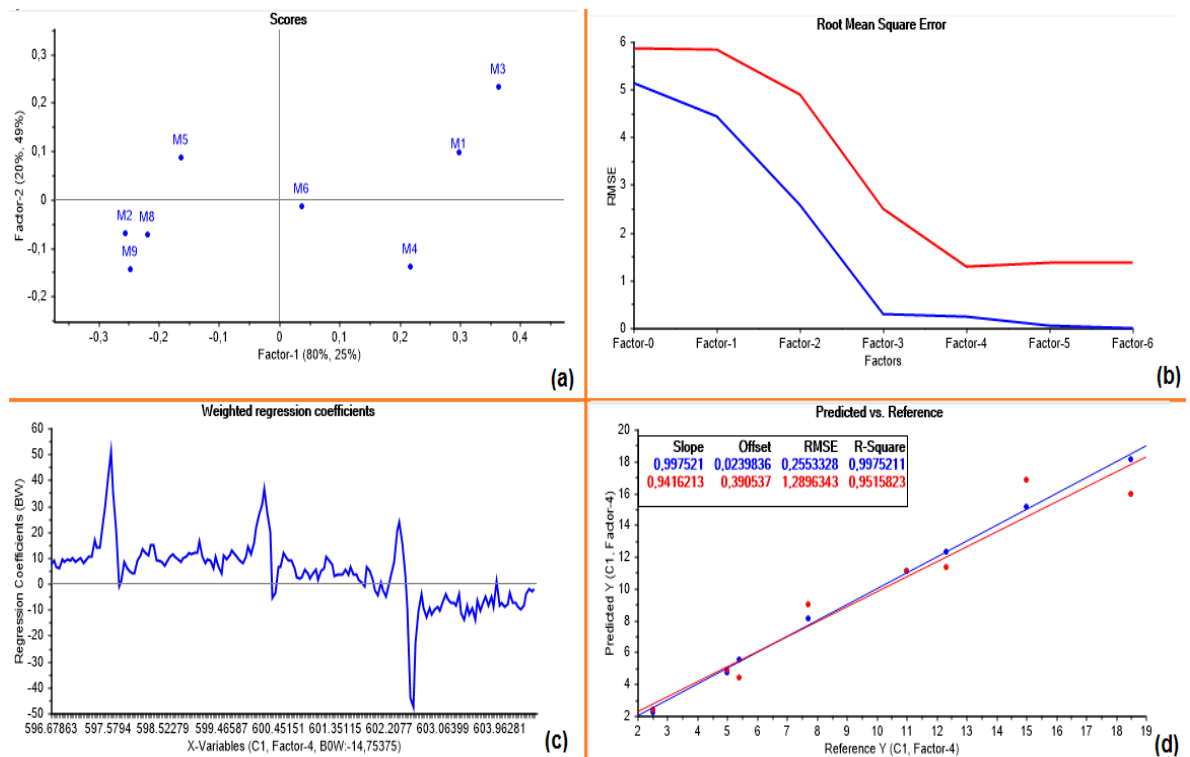
Figura 36. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para los modelos de calibración en la predicción de barita.



La figura 37 muestra la representación gráfica del análisis PLS en la predicción del porcentaje de barita en las mezclas. Al igual que en el caso de la calcita, en (a) se muestra el Score que arrojó el modelo; en (b), se muestran los errores estándar para la calibración y la validación (RMSEC y RMSECV, respectivamente); en (c) se presenta la gráfica de los coeficientes de regresión para las variables que finalmente se utilizaron en el análisis PLS; y por último en (d) se muestra la gráfica

de predicción vs referencia, donde se observa las curvas de calibración y validación del modelo.

Figura 37. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de barita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



La gráfica de puntuaciones de (a) muestra cómo se organizan las muestras según el contenido de barita, y lo hacen desplazándose de derecha a izquierda en forma descendente según la cantidad de este mineral. De esta manera, se observa a la mezcla 3 (M3), en el extremo derecho, indicando efectivamente que es la muestra con mayor cantidad de barita (18.5%). En el lado izquierdo se encuentran las

muestras con menos cantidad de barita (M8, M9 y M2 con un porcentaje de barita de 5, 5,4 y 2,5 respectivamente).

En cuanto a la gráfica de RMSE que se muestra en la sección (b), se observa un valor mínimo para el error estándar de validación o RMSECV en 1,29, en el factor 4, confirmando entonces que 4 son los factores óptimos a utilizar en el modelo. El error estándar de calibración en este mismo factor fue de 0,26.

Justamente para el factor 4, se muestra la gráfica de los coeficientes de regresión (sección (c) de la figura 37), y teniendo en cuenta que ellos muestran la importancia relativa de las variables, se observa que los rangos de longitudes de onda que finalmente aportaron al modelo fue 596-604 nm.

Finalmente, en la sección (d), donde se muestra la gráfica de predicción vs referencia, se observa un buen comportamiento del modelo, arrojando un R^2 para la curva de calibración de más de 0,997 y para la curva de validación de más de 0.951, acercándose de esta manera a 1, que era lo que se esperaba, para indicar que el modelo logró un buen ajuste. También aquí se muestra el RMSEC con un valor 0,26 y el RMSECV con 1,29.

En la tabla 14, se resumen los parámetros utilizados para el PLS final en la predicción de porcentaje de barita en las diferentes mezclas.

Tabla 14. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de barita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
596-604	4	99,75	95,16	0,26	1,29	M7 y M10

Por último, en la tabla 15, se muestra la predicción de porcentaje de barita en las muestras de calibración y validación cruzada para el modelo escogido, junto con el porcentaje de error con respecto a los valores de referencia.

Tabla 15. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de barita en las mezclas mineralógicas.

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M1	15	15,04	16,81	0,27	12,07
M2	2,5	2,21	2,31	11,6	7,6
M3	18,5	18,11	15,95	2,11	13,78
M4	12,3	12,31	11,34	0,08	7,8
M5	7,7	8,16	9,01	5,97	17,01
M6	11	11,17	11,11	1,54	1
M8	5	4,87	5,02	2,6	0,4

M9	5,4	5,43	4,34	0,56	19,63
-----------	-----	------	------	------	-------

La tabla anterior muestra que el mayor porcentaje de error en la predicción del porcentaje de barita en las muestras de calibración es 11,6%, teniendo en cuenta que la mayoría de las predicciones presentan un porcentaje de error menor al 3%. Por otra parte, los porcentajes de error en la predicción del porcentaje de barita en las muestras de validación presentaron un máximo de 19,63%, pero donde la mayoría de los valores de porcentaje de error fueron menores al 10%. Estos valores al ser menores a 20%, se toman como aceptables, teniendo en cuenta la baja cantidad de muestras utilizadas en el modelo.

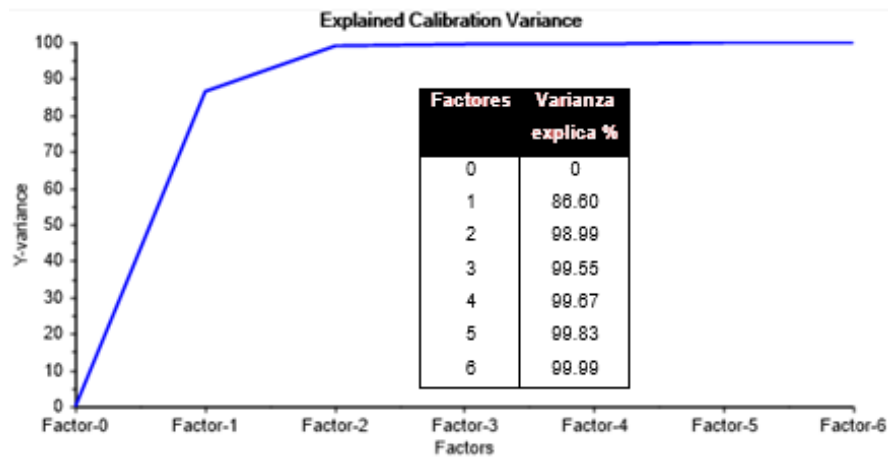
3.2.3.4 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de fluorita en las mezclas.

Al realizar el primer PLS para la determinación del porcentaje de fluorita en las mezclas, al igual que en los anteriores modelos, no se lograron los mejores resultados, ya que debían ser eliminadas muestras atípicas y variables que no aportaba peso al modelo (la gráfica de predicción vs referencia para el primer modelo fallido se muestra en el anexo 15, donde las curva de calibración y validación tienen R^2 de 0,97 y 0,65 respectivamente). Por ende, se eliminaron dos muestras (M1 y M2), que el software mostró como outliers mediante una gráfica de detección de outliers parecida a la que se mostró en el análisis del primer modelo PLS presentado. Por supuesto, también se eliminaron las variables que no aportaban al modelo.

Como ha de suponerse, el modelo mejoró razonablemente después de haber eliminado las respectivas muestras y variables. Así, la varianza explicada para la etapa de calibración mejoró razonablemente, utilizando 2 factores para explicar el 98,99% de los datos, como se muestra en la figura 38. En la etapa de validación,

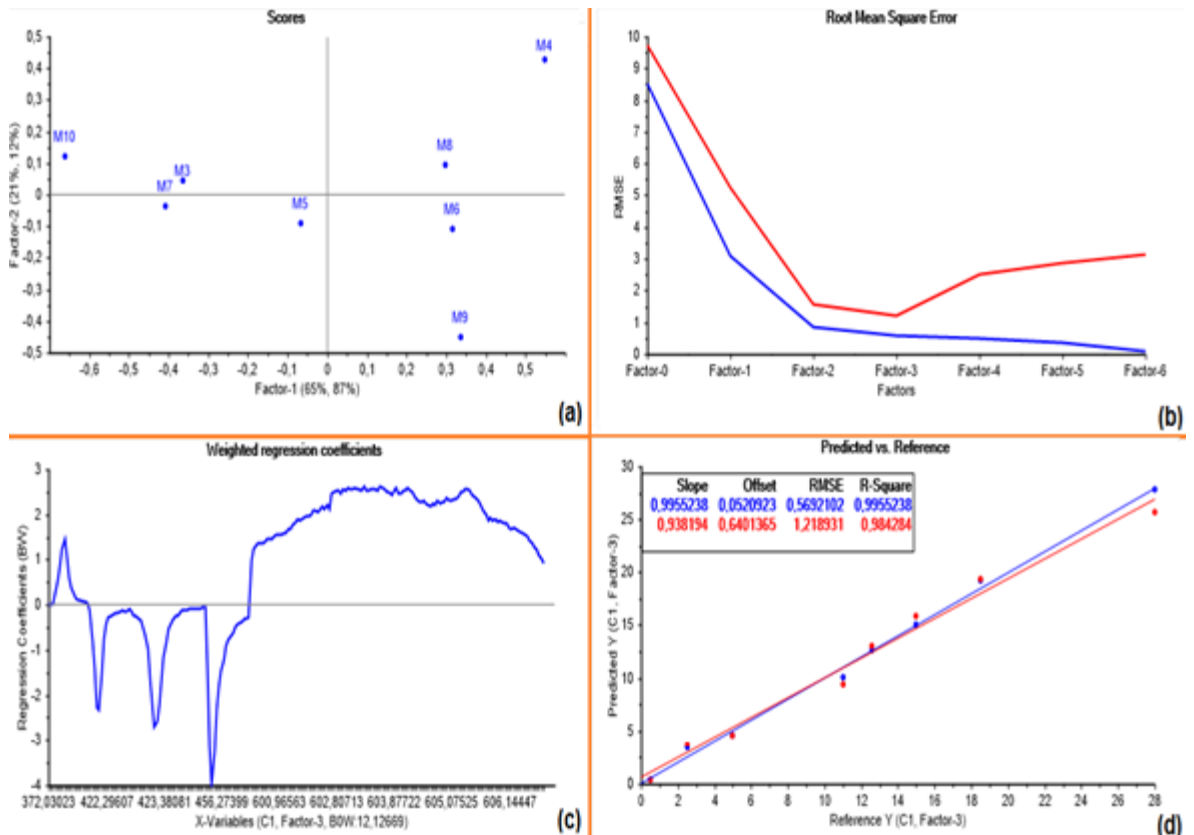
la varianza explicada también tuvo mejores resultados utilizando 3 factores para explicar el 98,43%, como se observa en el anexo 16.

Figura 38. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de fluorita.



Para la presentación de los demás resultados se muestra la figura 39, donde se muestran 4 gráficas que representan el modelo PLS para la determinación de fluorita en las diferentes mezclas.

Figura 39. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de fluorita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En la sección (a), se muestra la gráfica de puntuaciones o score, para observar de qué manera las muestras utilizadas se ubican en el plano bidimensional del grupo de factores 1 y 2, donde se recoge respectivamente el 87 y 12% de la varianza de los datos. En el extremo derecho de la gráfica se ubica como en los casos anteriores, la muestra con mayor cantidad de fluorita, en este caso, la mezcla 4 (M4), con el 28% en peso de fluorita; en el extremo izquierdo se ubica la muestra con el más bajo porcentaje de este mineral, es decir, la mezcla 10 (M10), con un 0,5% de fluorita. Las demás muestras se acomodan de una manera lógica según su porcentaje de la misma, pero teniendo en cuenta que es un mineral de calcio, y

por ende la cantidad de calcita (el otro mineral de calcio presente en las mezclas), influye en dicha ubicación debido a que los espectros (es decir, las variables x), tienen mucha similitud entre estos dos minerales.

En cuanto a la gráfica de RMSE mostrada en la sección (b) de la figura 39, se observa los errores estándar para la etapa de calibración y validación o RMSEC y RMSECV respectivamente. El error estándar de validación es el que realmente toma importancia para conocer cuántos factores principales se requieren para que el modelo sea eficiente. En este caso, se observa que en la curva de validación (línea roja), el error estándar va disminuyendo hasta encontrarse un mínimo en el factor 3 con un valor de 1,21. En este mismo factor, el error estándar de la etapa de calibración es 0,57.

En la sección (c) se muestran la gráfica de coeficientes de regresión, donde se observa que el rango de longitudes de onda que finalmente se utilizó en el modelo fue alrededor de 414-457 nm y de 600-613 nm. Allí se encontraron las variables que aportaban considerablemente en el modelo de predicción de porcentaje de fluorita en las mezclas.

En la última sección de la figura 39, se muestran las curvas de calibración (línea azul) y validación (línea roja) en la respectiva gráfica de predicción vs referencia. Allí se observa que el modelo tiene un buen ajuste ya que arroja un R^2 para la curva de calibración de más de 0,995 y para la curva de validación de 0,984, acercándose ambos valores a 1, que es lo que se buscaba.

La siguiente, es una tabla que resume los parámetros estadísticos del modelo que fue seleccionado para la predicción de la cantidad de fluorita en las diferentes mezclas.

Tabla 16. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de fluorita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
414-457 600-613	3	99,55	98,43	1,21	0,57	M1 y M2

Finalmente en la tabla 16, se muestran los valores predichos y los valores de referencia del porcentaje de fluorita en las diferentes mezclas para las muestras de calibración y validación. Por supuesto, se muestra también el respectivo porcentaje de error para cada valor predicho.

Tabla 17. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de fluorita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M3	5	4,59	4,58	8,2	8,4
M4	28	27,81	25,72	0,68	8,14
M5	11	10,01	9,43	9	14,27
M6	15	15,02	15,93	0,13	6,2
M7	2,5	2,89	3,12	15,6	24,8

M8	18,5	19,18	19,37	3,68	4,7
M9	12,6	12,59	13,1	0,08	3,97
M10	0,5	0,43	0,41	14	18

En la tabla anterior, donde finalmente se presentan los valores de predicción, se observa en el caso de las muestras de calibración, un porcentaje de error máximo con respecto a los valores de referencia de 15,6% para la mezcla 7 (M7), pero teniendo en cuenta que la mayoría de resultados tuvieron un error más bajo de 10%, incluso se observaron porcentajes de error de menos del 0,01%. En el caso de las muestras de validación, se obtuvo un porcentaje de error máximo de 24,8% igualmente para la mezcla 7. Este es un error máximo más alto del máximo esperado que es 20%, pero se debe tener en cuenta que fue para una de las muestras con más bajo contenido de fluorita, lo que permite entender que el modelo no es muy útil para valores bajos de la propiedad predicha. Aun así, la mayoría de los porcentajes de error para las muestras de validación no superaron el 10%.

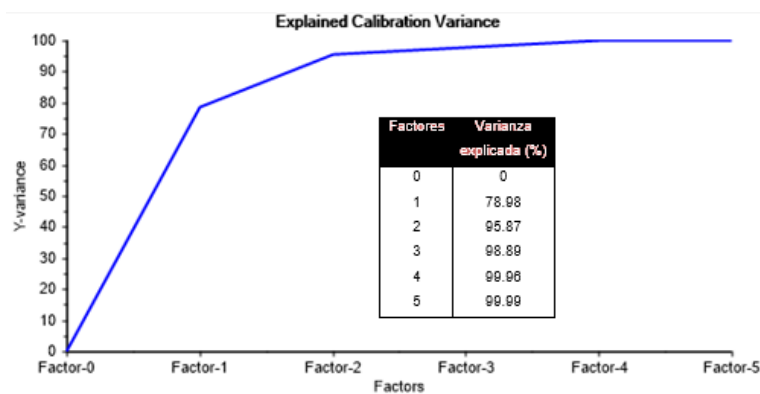
3.2.3.5 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de zincita en las mezclas.

El primer PLS realizado para la predicción del porcentaje de zincita en las mezclas, no arrojó un buen resultado, presentando R^2 de 0,873 y 0,263 para las curva de calibración y validación, respectivamente, como se muestra en la gráfica de predicción vs referencia del anexo 17. Por ende, se realizó la eliminación de muestras y variables con el fin de mejorar el modelo. Para esto, en la eliminación de muestras, se utilizó la gráfica de identificación de outliers, que mostró a la mezcla 9 como atípica, esto, debido a que en M9, se encuentra el valor extremo más pequeño de la propiedad a predecir. La mezclas 1 y 6 también se eliminaron,

ya que al realizar dicho proceso en las pruebas con el software, se mejoró el modelo considerablemente.

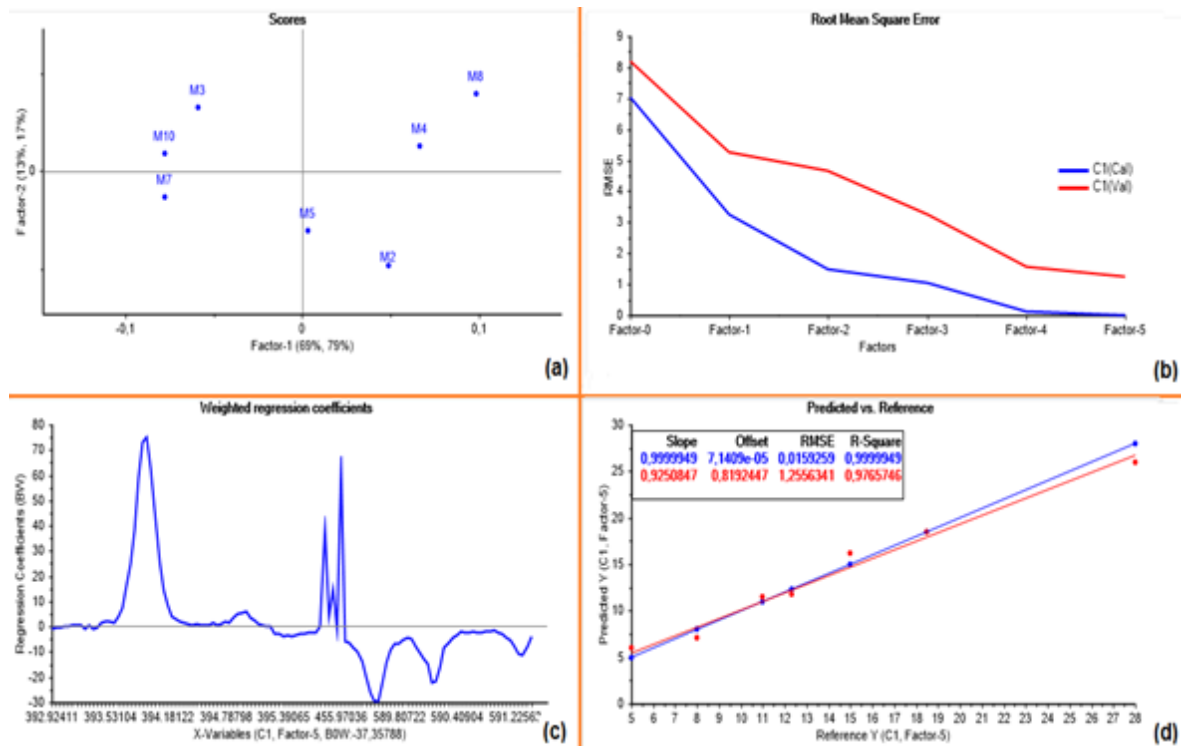
Esta mejor respuesta del modelo se vio reflejada en la gráfica de varianza explicada, como se muestra en la figura 40, donde en el caso de la etapa de calibración, se logró explicar el 99,96% de los datos con 4 factores principales. En la etapa de validación se explica con 5 factores más de 97,58% de los datos (anexo 18).

Figura 40. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de zincita.



Para mostrar algunos de los resultados más relevantes del modelo, se presenta a continuación la figura 41, donde en (a) se muestra la gráfica de puntuaciones o score según la cantidad de zincita en las muestras. En (b) se presenta las curvas de RMSE, es decir el error estándar para la etapa de calibración o RMSEC (línea azul) y para la etapa de validación o RMSECV (línea roja). En (c) se muestra la gráfica de coeficientes de regresión donde se observan los rangos de longitudes de onda que finalmente se utilizaron en el modelo escogido. Y en (d) se muestra la gráfica de predicción vs referencia para las muestras de calibración y validación (línea azul y roja, respectivamente).

Figura 41. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de zincita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En la gráfica de Scores de (a) se observa que las muestras se acomodan de derecha a izquierda de manera descendente según la cantidad de zincita en las muestras, ubicándose la muestra 8 en el extremo derecho con 28% de zincita y la muestra 10 y 7 en el extremo izquierdo con los más bajos porcentajes de zincita (8% y 5%, respectivamente). Las demás muestras se acomodan también según este patrón de derecha a izquierda.

Siguiendo a la sección (b) de la figura 41, se observan las curvas para los errores estándar de calibración y validación (o RMSEC y RMSECV, respectivamente).

Teniendo en cuenta, que el RMSECV es el que realmente interesa en este punto para definir los factores principales a utilizar, se observa, que el mínimo error estándar de validación se consigue en el factor 5 con un valor de 1,26. Allí, el valor del error estándar para la etapa de calibración es 0,02.

Por último en (d) se observa la gráfica de predicción vs referencia para los valores de calibración (línea azul) y los de validación (línea roja). Como lo muestra la gráfica, el modelo presentó un buen ajuste ya que se obtuvo un R^2 de más de 0,999 para la curva de calibración y de más de 0,976 para la curva de validación. Ambos valores cercanos a 1 que era que lo se esperaba.

A continuación, se muestra en la tabla 18, el resumen de los parámetros del PLS que finalmente se eligió para la predicción del porcentaje de zincita en las diferentes muestras.

Tabla 18. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de zincita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
392-396 455-456 589-592	5	99,99	97,58	0,02	1,26	M1, M6 y M9

Finalmente en la tabla 19, se muestra como resultado final, los valores de las predicciones del modelo para las muestras de calibración y validación junto con los valores de referencia y el respectivo porcentaje de error.

Tabla 19. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de zincita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M2	15	15,01	16,14	0,07	7,6
M3	11	11,03	11,49	0,27	4,45
M4	18,5	18,48	18,49	0,11	0,05
M5	12,3	12,31	11,85	0,08	3,66
M7	5	4,98	6,01	0,4	20,2
M8	28	27,99	25,98	0,04	7,21
M10	8	7,99	6,86	0,1	14,25

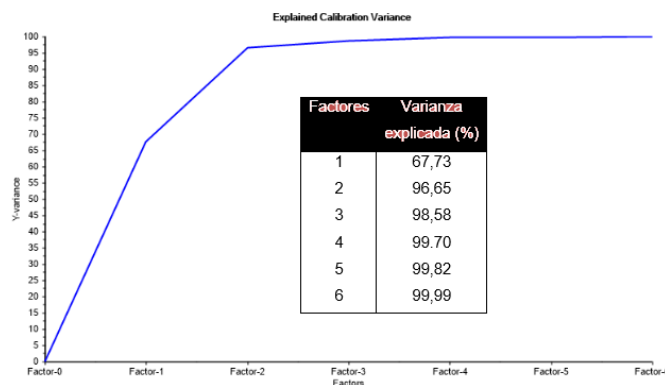
En la tabla anterior, la cual muestra finalmente los valores de la propiedad que se buscaba predecir con el modelo, muestra valores de predicción de porcentaje de zincita para la etapa de calibración muy cercanos a los de referencia, ya que presenta un error máximo de 0,4%. En la etapa de validación se presentan porcentajes de error más altos como era de esperarse, obteniéndose un error máximo de 20,2%, pero teniendo en cuenta que la mayoría de muestras presentan un error menor del 8%. Los valores de %Error observados en la etapa de validación son aceptables ya que son muy pocas las muestras con las que se hizo el estudio, y el valor más alto calculado no supera drásticamente el 20% de error máximo esperado.

3.2.3.6 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de feldespatos en las mezclas

Al realizar el primer PLS para la predicción de la concentración de feldespatos en las mezclas, no se obtuvo buenos resultados, con bajos R^2 y altos errores estándar (anexo 19). Por ello, se hizo la eliminación de las muestras que el programa detectaba como outliers. En ese caso, se debió eliminar dos muestras que no permitían un buen ajuste en el modelo seguramente por tener los valores extremos de concentración de feldespatos. Ellas son: la muestra 2 (M2) con 28% de feldespatos y la muestra (M9) con 0,4%.

El PLS que fue finalmente elegido, mostró un mejor ajuste del modelo. Por ello, a continuación, en la figura 42, se muestra la gráfica de varianza explicada con respecto a los factores principales usados para la etapa de calibración. Se observa que en esta etapa se necesitaron sólo 4 factores principales para explicar el 99,7% de los datos. En la etapa de validación se necesitaron 6 factores principales para explicar el 95,77% de los datos (anexo 20).

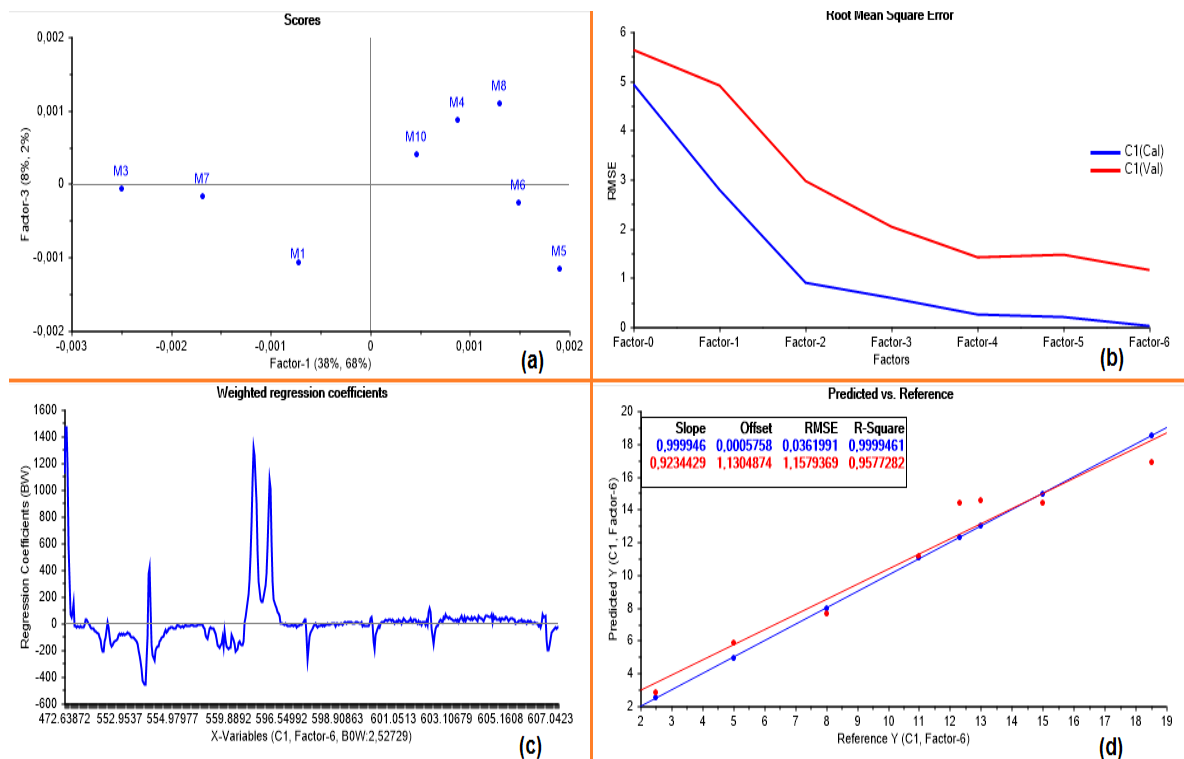
Figura 42. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de feldespatos.



Otras representaciones gráficas de los resultados del modelo PLS elegido se muestran en la siguiente figura (Figura 43). En (a) se muestra la gráfica de

puntuaciones donde se observan como las muestras se ubican a lo largo de cada factor principal en un plano bidimensional (cada uno de los dos ejes pertenece a un factor principal). En (b) se muestra la gráfica de RMSE o error estándar para la etapa de calibración y la de validación. En (c) se presenta la gráfica de coeficientes de regresión, donde se muestran los rangos de longitudes de onda donde se encuentran las variables que aportaron considerablemente en el modelo. Finalmente en (d) se muestra la gráfica de los valores de predicción vs lo valores de referencia, donde se presentan las curvas de calibración y validación del modelo junto con los datos de los parámetros estadísticos: R^2 y RMSE, entre otros.

Figura 43. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de feldespato en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En la gráfica de puntuaciones de (a) en la figura 43, se observa como las muestras mineralógicas se acomodaron en el plano bidimensional del grupo de factores 1 y 3, donde se recoge aproximadamente el 70% de la varianza de los datos. En el extremo derecho de la gráfica se ubica como en los casos anteriores, la muestra con mayor cantidad de feldespatos, en este caso, la mezcla 5 (M5), con el 18,5% en peso de este mineral; en el extremo izquierdo se ubica la muestra con el más bajo porcentaje de feldespatos, es decir, la mezcla 3 (M3), con un 2,5% del mineral de estudio. El resto de muestras se ubicaron según la cantidad de feldespatos pero no siguiendo un patrón complejo de ubicación, sino que sencillamente en el lado derecho del eje del factor 1 se ubicaron las muestras con más alto porcentaje de feldespatos y al lado izquierdo las muestras con menor porcentaje del grupo de muestras utilizadas en el modelo.

En (b), donde se muestran las dos curvas correspondientes a los errores estándar en la etapa de calibración (línea azul) y la etapa de validación (línea roja), se observa que el RMSECV o error estándar en la etapa de validación va disminuyendo al aumentar el valor del factor principal hasta llegar a un mínimo en el factor 6 con un valor de 1,16, indicando de esta manera, que es necesario utilizar 6 factores principales para desarrollar eficientemente el modelo. En el factor 6 el error estándar de calibración o RMSEC es casi 0,04.

En (c), donde se muestra la gráfica de coeficientes de regresión, se observa que los rangos que finalmente se utilizaron en el modelo escogido fue: 472-480 nm y 551-606 nm. Esto, indica que sólo un pequeño grupo de variables a comparación de la cantidad de variables total tuvieron un aporte efectivo en la predicción del porcentaje de feldespatos en las mezclas utilizadas.

En la última sección de la figura 43, donde se presentan las curvas de calibración y validación en la gráfica de predicción vs referencia, se puede concluir que el

modelo tuvo un desempeño favorable ya que se observa un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0,99 en la curva de calibración y superior a 0,987 en la de validación. Ambos valores muy cercanos a 1, como se esperaba.

Para resumir los parámetros estadísticos del modelo que finalmente fue elegido para la predicción del porcentaje de feldespato, se muestra a continuación, en la tabla 20, dichos datos.

Tabla 20. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de feldespato en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
472-480 551-606	6	99,99	95,77	0,04	1,16	M2 y M9

Para concluir esta parte del estudio, en la tabla 21, se muestran los valores predichos por el modelo. También se presenta el porcentaje de error en cada valor predicho para las muestras de calibración y validación con respecto a los valores de referencia también mostrados en la tabla.

Tabla 21. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación del porcentaje de feldespato en las mezclas mineralógicas.

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (calibración) [%p/p]	Valores predichos (validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M1	5	4,96	5,91	0,8	18,2

M3	2,5	2,52	2,81	0,8	12,4
M4	11	11,06	11,12	0,55	1,09
M5	18,5	18,52	16,9	0,11	8,65
M6	12,3	12,31	14,16	0,08	15,12
M7	8	7,99	7,69	0,12	3,88
M8	15	14,94	14,43	0,4	3,8
M10	13	13,01	14,51	0,04	11,62

En la tabla anterior se observa que el modelo fue muy eficiente al predecir la propiedad en la etapa de calibración, ya que se obtuvo un valor máximo de error del 0,8%. Mientras que en la etapa de validación se presentaron errores más altos pero también aceptables debido a la baja cantidad de muestras utilizadas, aun cuando es un proceso estadístico. La etapa de validación presentó un error máximo de 18,2%, pero teniendo en cuenta que la mayoría de muestras presentaron un error más bajo al 10% en la predicción del porcentaje de feldespatos.

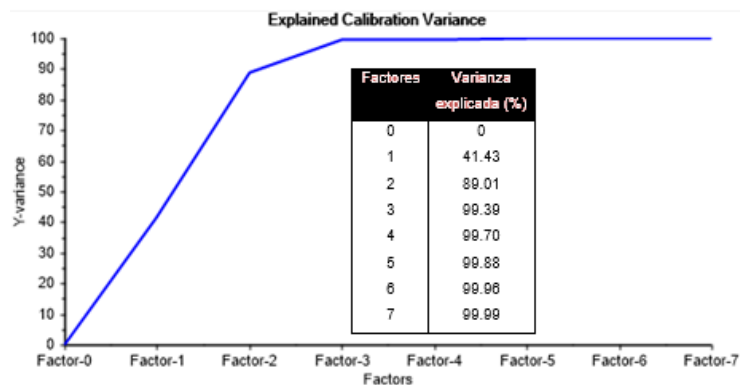
3.2.3.7 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de silvita en las mezclas

Ya que el primer PLS realizado no tuvo buenos resultados (anexo 21), se realizó la respectiva eliminación de muestras y variables que no aportaban positivamente el modelo, según como lo indicó el programa con ayuda de la gráfica de detección de

outliers y pruebas realizadas en las gráficas de peso de variables. En cuanto a las muestras, fue necesario eliminar sólo la muestra 1 (M1), ya que presentó alta varianza residual, además de ser un valor extremo (mayor porcentaje de silvita).

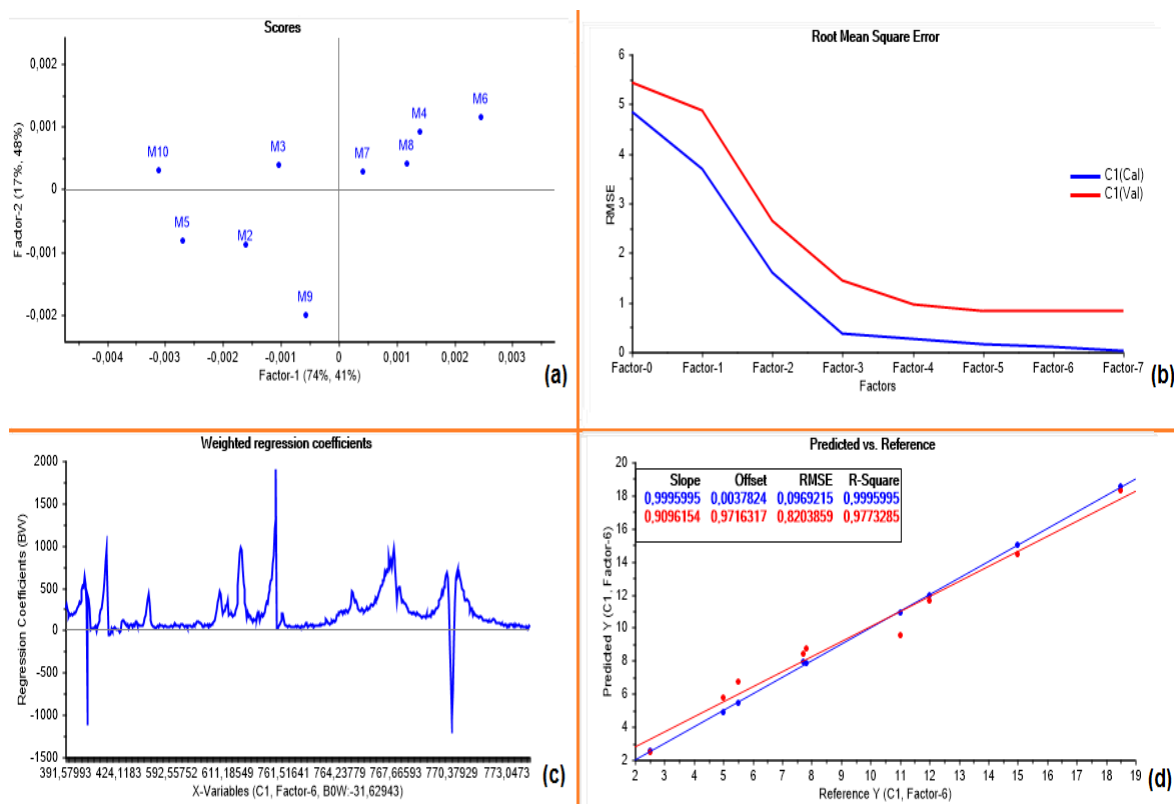
Al haber elegido el modelo PLS indicado, este presentó una gráfica de varianza explicada para la etapa de calibración como la que se muestra a continuación en la figura 44. Allí se observa que en esta etapa, el modelo puede funcionar con 3 factores principales, explicando el 99,39% de los datos. Del 4° factor en adelante, la varianza explicada no es mayor al 0,5%. En la etapa de validación, según la gráfica de varianza explicada (anexo 22), es necesario 6 factores para explicar el 97,73%.

Figura 44. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de silvita.



Otros de los resultados obtenidos con el modelo se representan a continuación en 4 gráficas que contiene la figura 45.

Figura 45. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de silvita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En (a), donde se observa la gráfica de puntuación o score correspondiente, se observan a las muestras ubicadas en un plano bidimensional, el cual sus ejes corresponden a los dos primeros factores principales quienes son los que contienen el mayor porcentaje de varianza de los datos. Al lado derecho del eje perteneciente al factor 1 están ubicadas las muestras con mayor porcentaje de silvita, iniciando de derecha a izquierda, con la muestra 6 (M6), quien es la que contiene la mayor cantidad de este mineral, seguida de la muestras, 4, 8 y 7 (M4, M8 y M7). Al otro extremo con respecto al eje del factor 1 se encuentran las muestras con menor cantidad de silvita: muestras 10, 5 y 2 (M10, M5 y M2). Lo

que supone que la gráfica de puntuaciones permite hacer un análisis cualitativo de dichas muestras según la cantidad de la propiedad a predecir.

En la sección (b), se encuentra la gráfica de RMSE, con las dos curvas para los errores estándar RMSEC (línea azul) y RMSECV (línea roja), La línea roja, que es el error estándar de la etapa de validación (o RMSECV), y es el que va realmente indicar los factores principales a utilizar, muestra un mínimo en el factor 6 con un valor de 0,82. Este es entonces el factor principal a utilizar para la predicción de la propiedad en el modelo. En este mismo factor el error estándar de calibración (o RMSEC) es $9,69E^{-2}$.

En la sección (c), donde se observa la gráfica de coeficientes de regresión, se muestra la importancia relativa de las variables. Los rangos de longitudes de onda donde están contenidas las variables que finalmente aportaron al modelo de predicción son: 391-425 nm, 592-612 nm, y 761-774 nm.

Por último, en la sección (d) de la figura 45, se observa una gráfica que contiene las curvas de valores predichos vs valores de referencia para la etapa de calibración (línea azul) y validación (línea roja). El coeficiente de correlación de las dos curvas nos indica que el modelo tiene un desempeño favorable ya que el R^2 de la curva de calibración es superior a 0,999 y el de validación superior a 0,977.

Los datos de los parámetros más relevantes del modelo PLS elegido para la predicción del porcentaje de silvita en las mezclas y que se mostraron anteriormente de forma gráfica, son resumidos en tabla 22, que se muestra a continuación.

Tabla 22. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de silvita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
391-425 592-612 761-774	6	99,94	97,73	9,69E ⁻²	0,82	M1

Para finalizar esta parte del estudio, se muestra la tabla 23 con los valores predichos por el modelo para las muestras de calibración y validación, junto con los porcentajes de error para cada predicción con respecto a los valores de referencia (también presentados en la tabla).

Tabla 23. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación de silvita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M2	5	4,86	5,67	2,8	13,4
M3	7,7	7,92	8,33	2,86	8,18
M4	15	14,98	14,49	0,13	3,4
M5	2,5	2,53	2,5	1,2	0
M6	18,5	18,51	18,28	0,05	1,19

M7	11	10,9	9,53	0,91	13,36
M8	12	11,98	11,64	0,17	3
M9	7,8	7,84	8,57	0,51	9,87
M10	5,5	5,46	6,6	0,73	20

Se observa en la tabla anterior que los valores predichos para las muestras de calibración son cercanos a los valores de referencia, ya que presentan un error máximo del 2,86. En las muestras de validación se presenta un error más alto, con un máximo de 20% de error. En este último informe hay que tener en cuenta que la mayoría de muestras presentan un porcentaje de error menor al 10%, y que inclusive un valor de validación predicho obtuvo un error de 0% (M5).

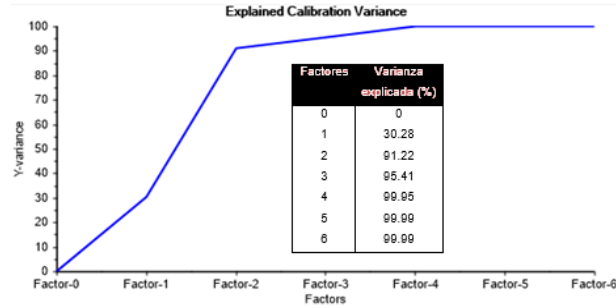
3.2.3.8 Modelo de predicción PLS para la determinación de porcentaje de siderita en las mezclas mineralógicas

El primer análisis PLS realizado con todas las muestras y variables no arrojó buenos resultados como era de esperarse, con bajo coeficiente de correlación y alto error estándar tanto para las muestras de calibración como las de validación (anexo 23). Por tal razón se eliminaron las muestras que según el software se presentaban como outliers. En este caso, se eliminó la muestra 9 y la muestra 10 (M9 y M10, respectivamente). También se realizó la eliminación de variables que no aportaban positivamente al modelo.

La varianza explicada que se logró tras la eliminación de muestras y variables para la etapa de calibración se muestra en la figura 46. Allí, se observa que para

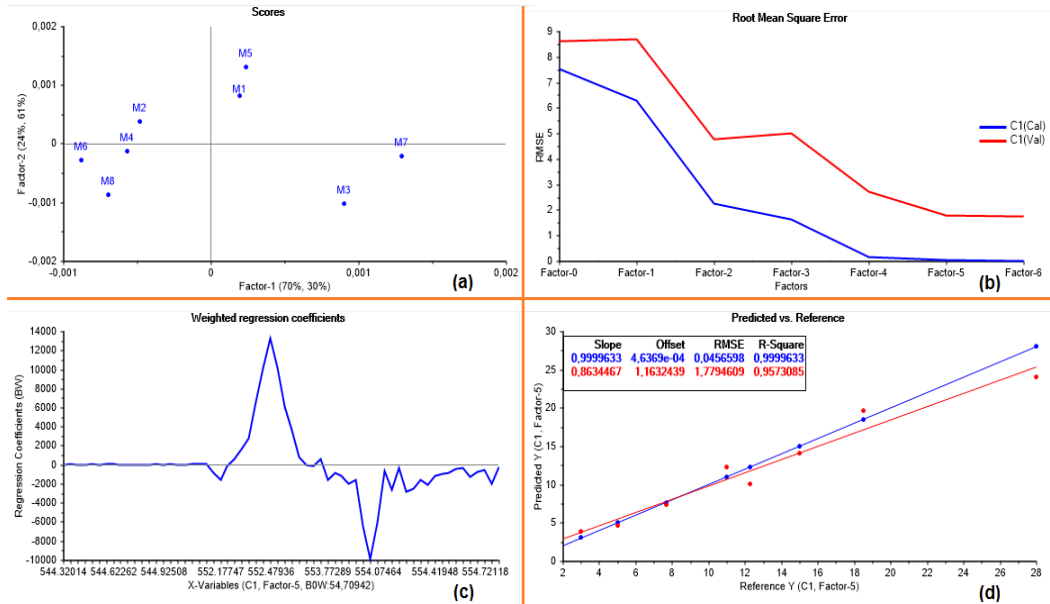
esta etapa son necesarios 4 factores para explicar el 99,95% de los datos. En la etapa de validación, se requieren 6 factores para explicar el 95,92% (anexo 24).

Figura 46. Presentación gráfica y numérica de la varianza explicada para el modelo de calibración en la predicción de siderita.



Para mostrar los demás resultados estadísticos del modelo arrojados por el software, se presentan 4 gráficas contenidas en la figura 47

Figura 47. Representación gráfica del PLS escogido en la predicción del porcentaje en peso de siderita en las mezclas. **(a)** Gráfica de puntuaciones o score. **(b)** Gráfica de RMSE. **(c)** Gráfica de coeficientes de regresión. **(d)** Gráfica de predicción vs referencia



En la gráfica de puntuaciones de (a) en la figura anterior, no se observó relación en la ubicación de las muestras en el plano bidimensional según la cantidad de siderita, tal cual como sucedió al realizar el PCA, donde no se observó alguna relación de las muestras que contenían alto porcentaje de este mineral.

En (b), donde se presentan las curvas correspondientes a los errores estándar de calibración y validación, se observa que en la curva del error estándar de validación (o RMSECV) se logra un mínimo en el factor 6 con un valor de 1,77. Reafirmando de esta manera, que 6 son los factores necesarios para el desarrollo del modelo. En este mismo factor, el error estándar de calibración es 0,05.

En la sección (c) de la figura, se observa la gráfica de coeficientes de regresión, donde se muestra que el rango de longitudes de onda que contienen las variables que aportan positivamente al modelo final es 544-555 nm. El rango de longitud de onda es realmente pequeño, lo que significa que las variables que finalmente se usaron para el desarrollo del modelo son pocas a comparación del número total de variables. Tal vez por esta razón no se observó una relación de las muestras en la gráfica de puntuaciones, ya que esta gráfica describe las principales características de la muestra, en relación a las variables con altas cargas en el mismo factor principal.

Por último, en (d), se presenta las curvas de calibración y validación en la gráfica de predicción vs referencia, se puede concluir que el modelo tuvo un desempeño favorable ya que se observa un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0,999 en la curva de calibración y superior a 0,957 en la de validación. Ambos valores cercanos a 1, que es el valor estadístico esperado.

Para resumir los parámetros estadísticos del modelo que finalmente fue elegido para la predicción del porcentaje de siderita y que ya fueron representados gráficamente, se presenta una tabla que contiene dichos datos (tabla 24).

Tabla 24. Parámetros estadísticos del modelo PLS elegido en la predicción de porcentaje de siderita en las muestras mineralógicas.

Región espectral (nm)	FCs	Varianza explicada (Calibración)	Varianza explicada (Validación)	RMSEC	RMSECV	Muestras excluidas
544-555	6	99,99	95,92	0,05	1,78	M9 y M10

Para finalizar, en la tabla 25, se muestra los valores predichos en el modelo PLS para la predicción del porcentaje de siderita en las mezclas utilizadas junto a los porcentajes de error para cada valor predicho con respecto a los valores de referencia también citados en la tabla.

Tabla 25. Predicción del modelo PLS escogido para la determinación de siderita en las mezclas mineralógicas

Muestras (Mezclas)	Valores de referencia [%p/p]	Valores predichos (Calibración) [%p/p]	Valores predichos (Validación) [%p/p]	%Error (Calibración)	%Error (Validación)
M1	18,5	18,64	19,69	0,76	6,43
M2	11	11,15	11,97	1,36	8,82
M3	12,3	12,35	10,53	0,41	14,39
M4	7,7	7,66	7,73	0,52	0,39

M5	28	27,91	24,75	0,32	18,75
M6	5	4,77	4,67	4,6	6,6
M7	15	14,9	15,49	0,67	3,27
M8	3	3,11	3,57	3,67	19

En la tabla anterior se observa que los valores predichos del porcentaje de siderita en las muestras de calibración, son cercanos a los valores de referencia ya que presentan un error máximo de 4,6%, teniendo en cuenta que la mayoría de muestras presentan un error menor al 1%. En las muestras de validación se presenta un error máximo de 19%, para la muestra 8 (M8), quien contiene el más bajo porcentaje de siderita.

CONCLUSIONES

La espectroscopia de ablación inducida por láser (LIBS) junto con métodos quimiométricos mostró ser una buena herramienta para realizar un eficiente análisis cualitativo y cuantitativo de muestras mineralógicas. De esta manera, se logró hacer un reconocimiento, distinción y clasificación de las muestras como también una predicción del %p/p de diferentes minerales puros que componían 10 mezclas mineralógicas.

Por un lado, la técnica espectroscópica LIBS, mostró ser ventajosa para la identificación de muestras mineralógicas, ya que sin un pretratamiento de muestra, logró en cuestión de segundos dar información de la misma, arrojando así, espectros, que de acuerdo a los datos bibliográficos consultados, efectivamente presentaron las líneas de emisión más importantes de todos los elementos atómicos contenidos en la muestra, especialmente de los elementos metálicos. Para confirmar que las líneas de los espectros eran las indicadas para un determinado elemento, las intensidades jugaron un papel importante, ya que coincidían proporcionalmente con lo registrado en la literatura y con la cantidad del elemento presente en una muestra pura o en una determinada mezcla. Esta parte del trabajo, donde se compararon las longitudes de onda a las que emitían los elementos con las registradas en la literatura, presentó un error máximo del 0,25%, confirmándose un buen desempeño de la técnica para la identificación de muestras mineralógicas.

El análisis por componentes principales permitió reducir la gran cantidad de variables a unos pocos componentes principales explicando más del 99,7% de la variabilidad de los datos. Con ello, logró dar información cualitativa sobre las mezclas mineralógicas, usando gráficas de puntuaciones para hacer distinción entre ellas según su composición, mostrando las variables que aportan

positivamente al modelo, así como las posibles muestras atípicas u outliers. Resultados que se tuvieron en cuenta en el análisis PLS.

La regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), aplicados sobre los espectros LIBS tuvo un desempeño satisfactorio para la predicción del porcentaje de los diferentes minerales puros mezclados en las muestras, mostrando en los mejores modelos, coeficientes de correlación de más de 0,976 y 0,999 para las curvas de calibración y validación, respectivamente, presentadas en la gráfica de valores predichos vs los valores de referencia. Los porcentajes de error en dichos modelos son menores al 1% para las muestras de calibración y en su mayoría menores al 10% para las muestras de validación. Cada modelo PLS, también logró hacer una distinción cualitativa de las muestras según la propiedad predicha. Cada modelo PLS predijo el %p/p de un mineral diferente compuesto en las mezclas estudiadas. La poca cantidad de muestras utilizadas pudo haber tenido consecuencias no favorables a los modelos, ya que la quimiometría se trata de métodos estadísticos.

Para mejores resultados, los espectros tomados debían estar exactamente bajo las mismas condiciones y parámetros instrumentales.

RECOMENDACIONES

Realizar modelos de predicción PLS para datos espectroscópicos LIBS, disponiendo de una mayor cantidad de muestras mineralógicas (mínimo 30 muestras), con el fin de garantizar un mejor desempeño de dichos modelos.

Al tomar los espectros LIBS, tener en cuenta, como un aspecto importante, que las condiciones y parámetros instrumentales para la adquisición de datos de todas las muestras, deben ser en lo posible iguales.

En el análisis PCA realizado en este estudio, se observó en la gráfica de puntuaciones, que no hubo distinción entre mezclas con alto porcentaje de minerales compuestos del mismo elemento metálico, lo que también indica que entre muestras mineralógicas puras, no se lograría distinguir entre minerales con el mismo elemento metálico en su composición. Sería recomendable, realizar más estudios de muestras mineralógicas con grupos de minerales similares en cuanto a su elemento metálico principal, para observar si con métodos quimiométricos se puede lograr una distinción cualitativa entre ellos. Se podría ampliar el rango de longitudes de onda de los espectros para incluir emisiones de todos los elementos presentes en las muestras, incluyendo, los no metálicos. O por otro lado, se podría, en caso similares a los de este estudio, precisar las concentraciones de tal manera que se pueda hacer distinción entre ellos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cousin, A.; Forni, O.; Maurice, S.; Gasnault, O.; Fabre, C.; Sautter, V.; Wiens, R.; Mazoyer, J. Laser induced breakdown spectroscopy library for de martian environment. *Spectrochim. Acta Part B*, **2011**, 66, 805-814.
- [2] Olli-la, A.; Blank, J.; Wiens, R.; Lasue, J.; Newsom, H.; Clegg, S.; Cousin, A.; Maurice, S. Preliminary results on the capabilities of the chemcam laser-induced breakdown spectroscopy (libs) instrument to detect carbon on mars. Lunar and Planetary Science Conference 42nd, 2011.
- [3] McMillan, N. J.; Harmon, R. S.; De lucía, F. C.; Miziolek, A. M. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: carbonates and silicates. *Spectroc. Acta Part B*, **2007**, 62, 1528–1536
- [4] Anzano, J. M.; Villoria, M. A.; Gornushkin, I. B.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material, *Canad. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **2002**, 47, 134.
- [5] Betancourth, D.; Gómez, J. F.; Mosquera, J. C.; Tirado, L. Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica*, **2010**, 16, 257-260
- [6] Maurino, C. *Iniciación Práctica a la mineralogía*. Madrid, 1976; pp 1-2, 69-72, 97-103.
- [7] Yi, L.; Chao, C.; Shih, J. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 523–530.

[8] Guillong, M.; Kuhn, H.; Günther, D. Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 211-220.

[9] Prevey P. Problems with non-destructive surfaces x-ray diffraction residual stress measurement

<http://www.lambdatechs.com/html/resources/209.pdf>

Consultado 2 marzo del 2014

[10] Motta, L. J. Tesis de grado. Estudio de la relación estequiométrica de elementos metálicos y predicción estructural en muestras minerales empleando la técnica espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS) y métodos quimiométricos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2011.

[11] Steiner, J.; Termonia, Y.; Deltour, J. *Anal. Chemometrics*, Vol.44. p. 1906-1972.

[12] Brereton, R. *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant*. [Hoboken/N]. England. 2003

[13] Kumar, A.; Sredhar. S.; Barman, I.; Chari, N.; Venugopal, S.; Prem, P.; Tewari, S.; Kumar, G. Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis. *Talanta*, **2011**, 87, 53-59.

[14] Harmon, R.S.; Remus, J.; McMillan, N.J.; McManus, C.; Collins, L.; Gotfrid, J; De lucía, F. C.; Miziolek, A. M. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical

fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, **2009** 24, 1125–1141

[15] Jaimes, E. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS). Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2005

[16] Lee, W.; Wu, J.; Lee, Y.; Sneddon, J. Recent Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry: A Review of Material Approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2014**, 39:1, 27-97

[17] Yao, S.; Lu, J.; Chen, K.; Pan, S.; Li, J.; Dong, M. Study of laser-induced breakdown spectroscopy to discriminate pearlitic/ferritic from martensitic phases. *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 3103–3110

[18] Liangying, Y.; Jidong, L.; Wen, C.; Ge, W.; Kai, S., Wei, F. Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Plasma Sci. Technol.*, **2005**, 7, 3041–3044.

[19] Ctvrtnickova, T.; Cabalin, L.; Laserna, J.; Kanicky, V.; Nicolas, G., Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 5329–5333.

[20] Munson, C.A.; De Lucia, F.C.; Piehler, T.; McNesby, K.L.; Miziolek, A.W. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectrochimica Acta Part, B*, **2005**, 60, 1217 – 1224

[21] Deguchi, Y. *Industrial Applications of Laser Diagnostics*. Taylor & Francis, 2011, pp 107–138

[22] The Rehse Group of the University of Windsor. What is LIBS?
<http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libb>

Revisado el 28 de julio del 2014

[23] Química Láser: Técnicas Espectroscópicas y Aplicaciones Analíticas. Universidad Complutense de Madrid. LIBS
<http://pendientedemigracion.ucm.es/info/quimicalaser/libb/>

Revisado el 28 de julio del 2014

[24] Senesi, G.S.; Dell' Aglio, M.; Gaudioso, R.; DeGiacomo, A.; Zaccone , C.; DePascale, O.; Miano, T. M.; Capitelli, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. *Environmental Research*, **2009**, 109, 413–420.

[25] Erdem, A.; Cilingiroglu, A.; Giakoumaki, A.; Castanys, M.; Kartsonaki, E.; Fotakis, C.; Anglos, D. Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science*, **2008**, 35, 2486–2494.

[26] Tran, M.; Sun, Q.; Smith, B.; Winefordner, J.W. Direct determination of trace elements in terephthalic acid by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 419, 153–158

[27] Sun, Q.; Tran, M.; Smith, B.; Winefordner, J.W. Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy. *Talanta*, **2000**, 52, 293–300.

- [28] De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Bruno, D.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochimica Acta Part B*, **2008**, 63, 805–816
- [29] Ortiz, H, Blanco, F. Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2005.
- [30] Silfvast, W.T. *Laser Fundamentals. Second Edition*. Cambridge University Press. 2004; Pp 1-5.
- [31] Hecht, J. *The laser Guidebook. Second Edition*. McGraw-Hill, 1992; pp 1-60.
- [32] Dawes, C. *Laser Welding*. Abington Publishing. Cambridge, England. 1992; pp 2-15.
- [33] Alvira, F. Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Escuela de Química, La Plata, 2010.
- [34] Uman, M. *Introduction to plasma physics*. McGraw-hill, New York, 1964; p 16.
- [35] Moisan, M.; Pelletier, J. *Physics of Collisional Plasmas: Introduction to High-Frequency Discharges*. Springer, Montreal, 2012; pp 1, 2.
- [36] Mayo, R. Estudio de iones de Zr, Cd y Ag mediante Espectrometría de Ruptura Inducida por Láser. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias físicas,

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Madrid, 2005.

[37] Tognoni, E.; Palleschi, V.; Corsi, M.; Cristoforetti, G. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B*, **2002**, 57, 1115–1130.

[38] Bengoechea, J.; Aguilera, J.A.; Aragón, C. Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters. *Spectrochimica Acta Part B*, **2006**, 61, 69 – 80.

[39] Hahn, D. W.; Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, **2010**, 64: 12, 335-366.

[40] De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Bruno, D.; Amoruso, S.; De Pascale, O. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, **2012**, 78, 1–19.

[41] Kim, G.; Kwak, J.; Choi, J.; Park, K. Detection of Nutrient Elements and Contamination by Pesticides in Spinach and Rice Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, 60, 718–724

[42] Álvarez, C. Desarrollo instrumental y de metodología analítica para el análisis directo de sólidos mediante LIBS. Tesis de maestría. Universidad de Oviedo. Oviedo, 2012.

[43] Carranza, J.E.; Gibb, E.; Smith, B. W.; Hahn, D.W.; Winefordner, J.D.; Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, **2003**, 42, 6016-6021

[44] Dussault, D.; Hoess, P. Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras. *SPIE*, **2004**, 5563, 195-204.

[45] Andor an Oxford Instruments Company. Scientific software
<http://www.andor.com/scientific-software>

Revisado el 29 de octubre del 2014

[46] Wold, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**, 30, 109-115

[47] Gemperline, P. J. *Introduction of chemometrics*. In *Practical guide to chemometrics, Second Edition*, 2006, 1-6

[48] Katritzky, A.; Kuanar, M. Svetoslav, S.; Hall, C. Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5714–5789.

[49] Meléndez. L.V.; Lache, A. Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopia FTIR-ATR y métodos quimiométrico, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2010.

[50] MILLER, J.C. *Estadística y Quimiometría para química analítica. 4ed.* Prentice Hall: España. 2002; p. 595

[51] Ratner, B. *Statistical and Machine-Learning Data Mining Techniques for Better Predictive Modeling and Analysis of Big Data, Second Edition*, 2011, 73-79

- [52] Shin, E. C.; Craft, B.D.; Pegg, R. B.; Phillips, R. D.; Eitenmiller, R. R. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). *Food Chemistry*, **2010**, 119, 1262–1270
- [53] Geladi, P.; Kowalski, B. Partial Least-Squares Regression: A tutorial, *Analytica Chimica Acta Part B*, **1986**, 186 1-17
- [54] Ferrer, A.; Aguado, D.; Vidal-Puig, S.; Prats, J.M.; Zarzo, M. PLS: A versatile tool for industrial process improvement and optimization. *Appl. Stochastic Models Bus. Ind.*, **2008**, 24, 551–567
- [55] Song, Z.; Ge, Z. Information-Transfer PLS Model for Quality Prediction in Transition Periods of Batch Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 5507–5511
- [56] Wold, S.; Geladi, P.; Esbensen, K.; Ohman, J. Multi-Way Principal Components and PLS-Analysis. *Journal of Chemometrics*, **1987**, 1, 41-56.
- [57] Klein, C.; Hurlbut, C.; Dana, J. D. *Manual de mineralogía: basado en la obra de J. Dana. 4° Edición*. Ed. Reverte, Barcelona, 1997.
- [58] Einstein, A. Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. *Ann. Phys.*, **1905**, 17, 132–148
- [59] Condon, E. U.; Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- [60] Maiman, T. H. Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, **1960**, 187, 493–494.

[61] Sorokin, P.P.; Stevenson, M. J. Stimulated Infrared emission from trivalent uranium,
Phys. Rev. Lett., **1960**, 5, 557–559.

[62] Maker, P. D.; Terhune, R.W.; Savage, C.M. *Optical third harmonic generation, Proc. Third Int. Conf. on Quantum Electronics*, vol. 2, Columbia University Press, New York, 1964; pp. 1559–1579.

[63] Radziemski, L.; Cremers, D. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012 *Spectrochimica, Acta Part B.*, **2013**, 87, 3–10

[64] Brech, F.; Cross, L. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, **1962**, 16, 59.

[65] Runge, E.F.; Minck, E.F.; Bryan, F.R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, *Spectrochim. Acta B*, **1964**, 20, 733–735.

[66] Zel'dovich, Y.; Raizer, Y. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Dover, 2002. (Este libro fue originalmente publicado en Rusia en 1965)

[67] Ready, J. *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York, 1971.

[68] Winerfordner, J; Gornushkin, I; Correl, T.; Gibb, E.; Smith, B.; and Nicolo, O. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special

emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J.Anl.At Spectrum*, **2004**, 1061-1083

[69] Cremers, D. A.; Wachter, J. R.; Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1987**, 41, 1042-1047

[70] Eppler, A. S.; Cremers, D. A.; Hickmott, D. D; Ferris, M. J. Koskelo, A. C. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. . *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 1175-1181.

[71] Pakhomov, A. V.; Nichols, W.; Borysow, J. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in Concrete. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 880-884

[72] Castle, B. C.; Talabardon, K.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements. *Appl. Spectrosc.*, **1998**, 52, 649-657.

[73] Romero, D.; Fernández, J. M.; Laserna, J.J. Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 199–204

[74] Wisbrun, R.; Schechter, I.; Niessner, R.; Schröder, H.; Kompa, K. Detector for Trace Elemental Analysis of Environmental Samples by Laser Plasma Solid Spectroscopy. *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2964-2975

[75] Sallé, B.; Mauchien, P.; Maurice, S. Laser-Breakdown Induced Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62:8, 739–768

- [76] Rosenwasser, S.; Asimellis, G.; Bromley, B.; Hazlett, R.; Martin, J.; Pearce, T.; Zigler, A. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS. *Spectrochim. Part B*, **2001**, 56, 707-714
- [77] Gondal, M, et al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy of geological samples, The 6th Saudi Engineering Conference, KFUPM, Dhahran, december 2002. Vol 5. 337-344
- [78] Panne, U.; Neuhauser, R. E.; Haisch, C.; Fink, H.; Niessner, R. Remote analysis of a mineral melt by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56, 375-380
- [79] Harris, R. et al. LIBS-Based detection of geological samples at low pressure (<0.001 TORR) for moon and asteroids exploration, 36th lunar and planetary *Science Conference* 2005 Houston.
- [80] Fortes, F.; Vadillo, I.; Stoll, H. Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2012**, 27, 868-873
- [81] Harmon, R.; Richard, E.; Hark, R. Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for geochemical and environmental analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, **2013**, 87, 11-26.
- [82] Yuseok, S.; Yong-III, L.; Joseph, S. Recent developments in instrumentation for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 37, 89-117.
- [83] Dell'Aglio, M.; De Giacomo, A.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O.; Longo, S. Laser Induced Breakdown Spectroscopy of meteorites as a probe of the early solar system. *Spectrochimica Acta Part B*, **2014**, 101, 68–75.

[84] Wiens, R. C.; Maurice, S.; Barraclough, B. Saccoccio, M.; Barkley, W. C.; Bell III, J. F.; Bender, S.; Bernardin, J.; Blaney, D.; Blank, J.; Bouyé, M.; Bridges, N.; Bultman, N.; Caïs, P.; Clanton R.C.; Clark, B.; Clegg, S.; Cousin, A.; Cremers, D.; Cros, A.; DeFlores, L.; Delapp, D.; Dingler, R.; D'Uston, C.; Dyar M. D.; Elliott, T.; Enemark, D.; Fabre, C.; Flores, M.; Forni, O.; Gasnault, O.; Hale, T.; Hays, C.; Herkenhoff, K.; Kan, E.; Kirkland, L.; Kouach, D.; Landis, D.; Langevin, Y.; Lanza, N.; LaRocca, F.; Lasue, J.; Latino, J.; Limonadi, D.; Lindensmith, C.; Little, C.; Mangold, N.; Manhes, G.; Mauchien, P.; McKay, C.; Miller, E.; Mooney, J.; Morris, R. V. ; Morrison, L.; Nelson, T.; Newsom, H.; Ollila, A.; Ott, M.; Pares, L.; Perez, R.; Poitrasson, F.; Provost, C.; Reiter, J. W.; Roberts, T.; Romero, F.; Sautter, V.; Salazar, S.; Simmonds, J. J.; Stiglich, R.; Storms, S.; Striebig, N.; Thocaven, J. J.; Trujillo, T.; Ulibarri, M.; Vaniman, D.; Warner, J.; Waterbury, R.; Whitaker, R.; Witt, J.; Wong, B. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Sci Rev.*, **2012**, 170, 167–227.

[85] NASA. Mars Science Laboratory. Curiosity Rover.

<http://mars.nasa.gov/msl/multimedia/images/>

Revisado el 29 de octubre del 2014.

[86] Pineda, D. Implementación de una metodología para determinar el grado de fosfatación de zeolitas tipo LTA mediante la técnica LIBS Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2005.

[87] Plata, D. Determinación de la relación estequiometría c/h/o en asfaltenos colombianos mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (libs). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.

[88] Sánchez, M. Análisis de fondos de vacíos de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser, LIBS. Tesis de grado Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2007.

[89] Pinto, M.; Calderón, X. Caracterización superficial del acero inoxidable hp-40 utilizando espectroscopia de u-plasma inducido por láser (u-LIBS). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.

[90] Molano, J. Implementación de un método que permita analizar elementos presentes en suelos del departamento de Santander mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2012.

[91] Uy, D.; O'Neil, A. E. Principal component analysis of Raman spectra from phosphorous-poisoned automotive exhaust-gas catalysts. *J. Raman Spectrosc*, **2005**, 36, 988–995.

[92] Castanys, M., Soneira, M.J., Perez-Pueyo, R., Automatic identification of artistic pigments by Raman spectroscopy using fuzzy logic and principal component analysis. *Laser Chem.*, **2006**, 2006, 1-8

[93] Sato, R.Y., Basiuk, E.V., Saniger, J.M. Application of principal component analysis to discriminate the Raman spectra of functionalized multiwalled carbon nanotubes. *J. Raman Spectrosc*, **2006**, 37, 1302–1306.

- [94] Sirven, J.-M., Bousquet, B., Canioni, L., Sarger, L. Laser induced breakdown spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics techniques. *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 1462–1469.
- [95] Lakshminarayanan, S., Shah, S. L.; Nandakumar, K. Modeling and Control of Multivariable Processes: Dynamic PLS Approach. *AIChE Journal*, **1997**, 43:9, 2307-2322
- [96] Geladi, P. Notes on the History and Nature of Partial Least Squares (PLS) Modeling, *Journal of Chemometrics*, **1988**, 2, 231-246.
- [97] Abdi, H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *John Wiley & Sons*, **2010**, 1-10
- [98] Contreras, W. Construcción de un modelo predictivo de la fracción S.A.R.A de crudos colombianos a partir de espectroscopia (LIF) y métodos estadísticos (quimiometría). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2011.
- [99] Parra, S. Predicción de la curva de destilación de fondos de vacío de crudos colombianos usando espectroscopia fotoacústica con transformada de Fourier en el infrarrojo medio y quimiometría. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2012
- [100] Rodríguez, S. Predicción de la composición elemental de fracciones del proceso de *delayed coking* de fondos de vacío de crudos colombianos empleando espectroscopia de fluorescencia y métodos quimiométricos. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2014.

[101] Aparicio, C. Predicción del número de bromo de naftas colombianas utilizando espectroscopia infrarrojo en la región cercana y métodos quimiométricos. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.

[102] NIST. National Institute of Standards and Technology. Basic Atomic Spectroscopy Data.

http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm

Revisado el 6 de agosto del 2014.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdi, H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *John Wiley & Sons*, **2010**, 1-10.
- Álvarez, C. Desarrollo instrumental y de metodología analítica para el análisis directo de sólidos mediante LIBS. Tesis de maestría. Universidad de Oviedo. Oviedo, 2012.
- Alvira, F. Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Escuela de Química, La Plata, 2010.
- Andor an Oxford Instruments Company. Scientific Software. <http://www.andor.com/scientific-software>.
Revisado el 29 de octubre del 2014
- Anzano, J. M.; Villoria, M. A.; Gornushkin, I. B.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material, *Canad. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **2002**, 47, 134.
- Aparicio, C. Predicción del número de bromo de naftas colombianas utilizando espectroscopia infrarrojo en la región cercana y métodos quimiométricos. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.
- Bengoechea, J.; Aguilera, J.A.; Aragón, C. Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters. *Spectrochimica Acta Part B*, **2006**, 61, 69 – 80.
- Betancourth, D.; Gómez, J. F.; Mosquera, J. C.; Tirado, L. Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica*, **2010**, 16, 257-260.
- Brech, F.; Cross, L. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, **1962**, 16, 59.

- Brereton, R. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant. [Hoboken/N]. England. 2003.
- Carranza, J.E.; Gibb, E.; Smith, B. W.; Hahn, D.W.; Winefordner, J.D.; Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, **2003**, 42, 6016-6021.
- Castanys, M., Soneira, M.J., Perez-Pueyo, R., Automatic identification of artistic pigments by Raman spectroscopy using fuzzy logic and principal component analysis. *Laser Chem.*, **2006**, 2006, 1-8.
- Castle, B. C.; Talabardon, K.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements. *Appl. Spectrosc.*, **1998**, 52, 649-657.
- Condon, E. U.; Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- Contreras, W. Construcción de un modelo predictivo de la fracción S.A.R.A de crudos colombianos a partir de espectroscopia (LIF) y métodos estadísticos (quimiometría). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2011.
- Cousin, A.; Forni, O.; Maurice, S.; Gasnault, O.; Fabre, C.; Sautter, V.; Wiens, R.; Mazoyer, J. Laser induced breakdown spectroscopy library for de martian environment. *Spectrochim. Acta Part B*, **2011**, 66, 805-814.
- Cremers, D. A.; Wachter, J. R.; Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1987**, 41, 1042-1047.
- Ctvrtnickova, T.; Cabalin, L.; Laserna, J.; Kanicky, V.; Nicolas, G., Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 5329–5333.
- Dawes, C. *Laser Welding*. Abington Publishing. Cambridge, England. 1992; pp 2-15.

- De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Bruno, D.; Amoruso, S.; De Pascale, O. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, **2012**, 78, 1–19.
- De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Bruno, D.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochimica Acta Part B*, **2008**, 63, 805–816.
- Deguchi, Y. *Industrial Applications of Laser Diagnostics*. Taylor & Francis, 2011, pp 107–138.
- Dell'Aglio, M.; De Giacomo, A.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O.; Longo, S. Laser Induced Breakdown Spectroscopy of meteorites as a probe of the early solar system. *Spectrochimica Acta Part B*, **2014**, 101, 68–75.
- Dussault, D.; Hoess, P. Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras. *SPIE*, **2004**, 5563, 195-204.
- Einstein, A. Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. *Ann. Phys.*, **1905**, 17, 132–148.
- Eppler, A. S.; Cremers, D. A.; Hickmott, D. D.; Ferris, M. J. Koskelo, A. C. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 1175-1181.
- Erdem, A.; Cilingiroglu, A.; Giakoumaki, A.; Castanys, M.; Kartsonaki, E.; Fotakis, C.; Anglos, D. Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science*, **2008**, 35, 2486–2494.
- Ferrer, A.; Aguado, D.; Vidal-Puig, S.; Prats, J.M.; Zarzo, M. PLS: A versatile tool for industrial process improvement and optimization. *Appl. Stochastic Models Bus. Ind.*, **2008**, 24, 551–567.

- Fortes, F.; Vadillo, I.; Stoll, H. Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2012**, 27, 868-873.
- Geladi, P. Notes on the History and Nature of Partial Least Squares (PLS) Modeling, *Journal of Chemometrics*, **1988**, 2, 231-246.
- Geladi, P.; Kowalski, B. Partial Least-Squares Regression: A tutorial, *Analytica Chimica Acta Part B*, **1986**, 186 1-17.
- Gemperline, P. J. *Introduction of chemometrics*. In *Practical guide to chemometrics, Second Edition*, 2006, 1-6.
- Gondal, M, et al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy of geological samples, The 6th Saudi Engineering Conference, KFUPM, Dhahran, december 2002. Vol 5. 337-344.
- Guillong, M.; Kuhn, H.; Günther, D. Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 211-220.
- Hahn, D. W.; Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, **2010**, 64: 12, 335-366.
- Harmon, R.; Richard, E.; Hark, R. Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for geochemical and environmental analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, **2013**, 87, 11-26.
- Harmon, R.S.; Remus, J.; McMillan, N.J.; McManus, C.; Collins, L.; Gotfrid, J; De lucía, F. C.; Miziolek, A. M. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, **2009** 24, 1125–1141.

- Harris, R. et al. LIBS-Based detection of geological samples at low pressure (<0.001 TORR) for moon and asteroids exploration, 36th lunar and planetary *Science Conference* 2005 Houston.
- Hecht, J. *The laser Guidebook. Second Edition*. McGraw-Hill, 1992; pp 1-60.
- Jaimes, E. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS). Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2005.
- Katriitzky, A.; Kuanar, M. Svetoslav, S.; Hall, C. Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5714–5789.
- Kim, G.; Kwak, J.; Choi, J.; Park, K. Detection of Nutrient Elements and Contamination by Pesticides in Spinach and Rice Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *J. Agric.Food Chem.*, **2012**, 60, 718–724.
- Klein, C.; Hurlbut, C.; Dana, J. D. *Manual de mineralogía: basado en la obra de J. Dana. 4° Edición*. Ed. Reverte, Barcelona, 1997.
- Kumar, A.; Sredhar. S.; Barman, I.; Chari, N.; Venugopal, S.; Prem, P.; Tewari, S.; Kumar, G. Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis. *Talanta*, **2011**, 87, 53-59.
- Lakshminarayanan, S., Shah, S. L.; Nandakumar, K. Modeling and Control of Multivariable Processes: Dynamic PLS Approach. *AIChE Journal*, **1997**, 43:9, 2307-2322
- Lee, W.; Wu, J.; Lee, Y.; Sneddon, J. Recent Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry: A Review of Material Approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2014**, 39:1, 27-97.

- Liangying, Y.; Jidong, L.; Wen, C.; Ge, W.; Kai, S., Wei, F. Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Plasma Sci. Technol.*, **2005**, 7, 3041–3044.
- Maiman, T. H. Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, **1960**, 187, 493–494.
- Maker, P. D.; Terhune, R.W.; Savage, C.M. *Optical third harmonic generation, Proc.Third Int. Conf. on Quantum Electronics*, vol. 2, Columbia University Press, New York, 1964; pp. 1559–1579.
- Maurino, C. *Iniciación Práctica a la mineralogía*. Madrid, 1976; pp 1-2, 69-72, 97-103.
- Mayo, R. Estudio de iones de Zr, Cd y Ag mediante Espectrometría de Ruptura Inducida por Láser. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias físicas. Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Madrid, 2005.
- McMillan, N. J.; Harmon, R. S.; De lucía, F. C.; Miziolek, A. M. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: carbonates and silicates. *Spectroc. Acta Part B*, **2007**, 62, 1528–1536.
- Meléndez. L.V.; Lache, A. Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopia FTIR-ATR y métodos quimiométrico, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2010.
- MILLER, J.C. *Estadística y Quimiometría para química analítica. 4ed.* Prentice Hall: España. 2002; p. 595.
- Moisan, M.; Pelletier, J. *Physics of Collisional Plasmas: Introduction to High-Frequency Discharges*. Springer, Montreal, 2012; pp 1, 2.
- Molano, J. Implementación de un método que permita analizar elementos presentes en suelos del departamento de Santander mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Tesis de grado.

Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2012.

- Motta, L. J. Tesis de grado. Estudio de la relación estequiométrica de elementos metálicos y predicción estructural en muestras minerales empleando la técnica espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS) y métodos quimiométricos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2011.
- Munson, C.A.; De Lucia, F.C.; Piehler, T.; McNesby, K.L.; Miziolek, A.W. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectrochimica Acta Part, B*, **2005**, 60, 1217 – 1224.
- NASA. Mars Science Laboratory. Curiosity Rover. <http://mars.nasa.gov/msl/multimedia/images/>.
Revisado el 29 de octubre del 2014.
- NIST. National Institute of Standards and Technology. Basic Atomic Spectroscopy Data. http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm.
Revisado el 6 de agosto del 2014.
- Olli-la, A.; Blank, J.; Wiens, R.; Lasue, J.; Newsom, H.; Clegg, S.; Cousin, A.; Maurice, S. Preliminary results on the capabilities of the chemcam laser-induced breakdown spectroscopy (libs) instrument to detect carbon on mars. Lunar and Planetary Science Conference 42nd, 2011.
- Ortiz, H, Blanco, F. Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2005.
- Pakhomov, A. V.; Nichols, W.; Borysow, J. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in Concrete. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 880-884.

- Panne, U.; Neuhauser, R. E.; Haisch, C.; Fink, H.; Niessner, R. Remote analysis of a mineral melt by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2002**, *56*, 375-380.
- Parra, S. Predicción de la curva de destilación de fondos de vacío de crudos colombianos usando espectroscopia fotoacústica con transformada de Fourier en el infrarrojo medio y quimiometría. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2012.
- Pineda, D. Implementación de una metodología para determinar el grado de fosfatación de zeolitas tipo LTA mediante la técnica LIBS Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2005.
- Pinto, M.; Calderón, X. Caracterización superficial del acero inoxidable hp-40 utilizando espectroscopia de u-plasma inducido por láser (u-LIBS). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.
- Plata, D. Determinación de la relación estequiometría c/h/o en asfaltos colombianos mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (libs). Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2013.
- Prevey P. Problems with non-destructive surfaces x-ray diffraction residual stress measurement.
<http://www.lambdatechs.com/html/resources/209.pdf>.
Revisado el 2 marzo del 2014.
- Química Láser: Técnicas Espectroscópicas y Aplicaciones Analíticas. Universidad Complutense de Madrid. LIBS.
<http://pendientedemigracion.ucm.es/info/quimicalaser/libs/>.
Revisado el 28 de julio del 2014.

- Radziemski, L.; Cremers, D. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012 *Spectrochimica, Acta Part B.*, **2013**, 87, 3–10.
- Ratner, B. *Statistical and Machine-Learning Data Mining Techniques for Better Predictive Modeling and Analysis of Big Data, Second Edition*, 2011, 73-79.
- Ready, J. *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York, 1971.
- Rodríguez, S. Predicción de la composición elemental de fracciones del proceso de *delayed coking* de fondos de vacío de crudos colombianos empleando espectroscopia de fluorescencia y métodos quimiométricos. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2014.
- Romero, D.; FernÁndez, J. M.; Laserna, J.J. Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 199–204.
- Rosenwasser, S.; Asimellis' G.; Bromley, B.; Hazlett, R.; Martin, J.; Pearce, T.; Zigler, A. Development of a method for automated for quantitative analysis of ores using LIBS. *Spectrochim. Part B*, **2001**, 56, 707-714.
- Runge, E.F.; Minck, E.F.; Bryan, F.R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, *Spectrochim. Acta B*, **1964**, 20, 733–735.
- Sallé, B.; Mauchien, P.; Maurice, S. Laser-Breakdown Induced Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62:8, 739–768.
- Sánchez, M. Análisis de fondos de vacíos de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser, LIBS. Tesis de grado Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga, 2007.

- Sato, R.Y., Basiuk, E.V., Saniger, J.M. Application of principal component analysis to discriminate the Raman spectra of functionalized multiwalled carbón nanotubes. *J. Raman Spectrosc*, **2006**, 37, 1302–1306.
- Senesi, G.S.; Dell' Aglio, M.; Gaudiuso, R.; DeGiacomo, A.; Zaccone , C.; DePascale, O.; Miano, T. M.; Capitelli, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. *Environmental Research*, **2009**, 109, 413–420.
- Shin, E. C.; Craft, B.D.; Pegg, R. B.; Phillips, R. D.; Eitenmiller, R. R. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). *Food Chemistry*, **2010**, 119, 1262–1270.
- Silfvast, W.T. *Laser Fundamentals. Second Edition*. Cambridge University Press. 2004; Pp 1-5.
- Sirven, J.-M., Bousquet, B., Canioni, L., Sarger, L. Laser induced breakdown spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics techniques. *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 1462–1469.
- Song, Z.; Ge, Z. Information-Transfer PLS Model for Quality Prediction in Transition Periods of Batch Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 5507–5511.
- Sorokin, P.P.; Stevenson, M. J. Stimulated Infrared emission from trivalent uranium, *Phys. Rev. Lett.*, **1960**, 5, 557–559.
- Steiner, J.; Termonia, Y.; Deltour, J. Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures *Anal. Chemometrics*, Vol.44. p. 1906-1972.
- Sun, Q.; Tran, M.; Smith, B.; Winefordner, J.W. Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy. *Talanta*, **2000**, 52, 293–300.
- The Rehse Group of the University of Windsor. What is LIBS?
<http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-lib.s>.

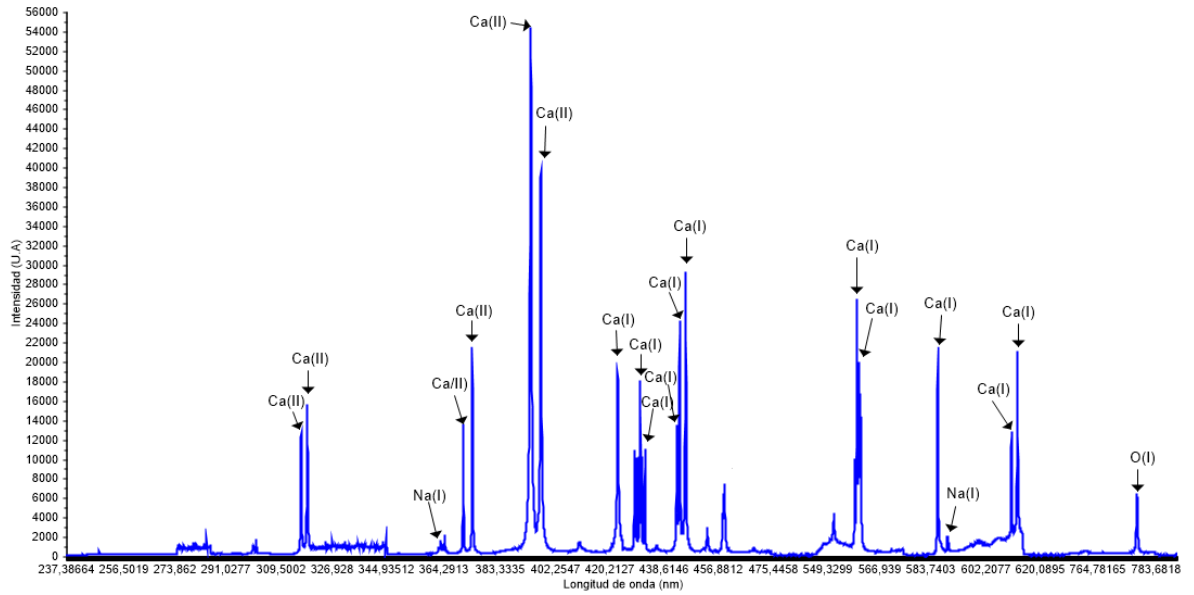
Revisado el 28 de julio del 2014.

- Tognoni, E.; Palleschi, V.; Corsi, M.; Cristoforetti, G. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B*, **2002**, 57, 1115–1130.
- Tran, M.; Sun, Q.; Smith, B.; Winefordner, J.W. Direct determination of trace elements in terephthalic acid by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 419, 153–158.
- Uman, M. *Introduction to plasma physics*. McGraw-hill, New York, 1964; p 16.
- Uy, D.; O’Neil, A. E. Principal component analysis of Raman spectra from phosphorous-poisoned automotive exhaust-gas catalysts. *J. Raman Spectrosc*, **2005**, 36, 988–995.
- Wiens, R. C.; Maurice, S.; Barraclough, B. Saccoccio, M.; Barkley, W. C.; Bell III, J. F.; Bender, S.; Bernardin, J.; Blaney, D.; Blank, J.; Bouyé, M.; Bridges, N.; Bultman, N.; Caïs, P.; Clanton R.C.; Clark, B.; Clegg, S.; Cousin, A.; Cremers, D.; Cros, A.; DeFlores, L.; Delapp, D.; Dingler, R.; D’Uston, C.; Dyar M. D.; Elliott, T.; Enemark, D.; Fabre, C.; Flores, M.; Forni, O.; Gasnault, O.; Hale, T.; Hays, C.; Herkenhoff, K.; Kan, E.; Kirkland, L.; Kouach, D.; Landis, D.; Langevin, Y.; Lanza, N.; LaRocca, F.; Lasue, J.; Latino, J.; Limonadi, D.; Lindensmith, C.; Little, C.; Mangold, N.; Manhes, G.; Mauchien, P.; McKay, C.; Miller, E.; Mooney, J.; Morris, R. V. ; Morrison, L.; Nelson, T.; Newsom, H.; Ollila, A.; Ott, M.; Pares, L.; Perez, R.; Poitrasson, F.; Provost, C.; Reiter, J. W.; Roberts, T.; Romero, F.; Sautter, V.; Salazar, S.; Simmonds, J. J.; Stiglich, R.; Storms, S.; Striebig, N.; Thocaven, J. J.; Trujillo, T.; Ulibarri, M.; Vaniman, D.; Warner, J.; Waterbury, R.; Whitaker, R.; Witt, J.; Wong, B. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Sci Rev.*, **2012**, 170, 167–227.

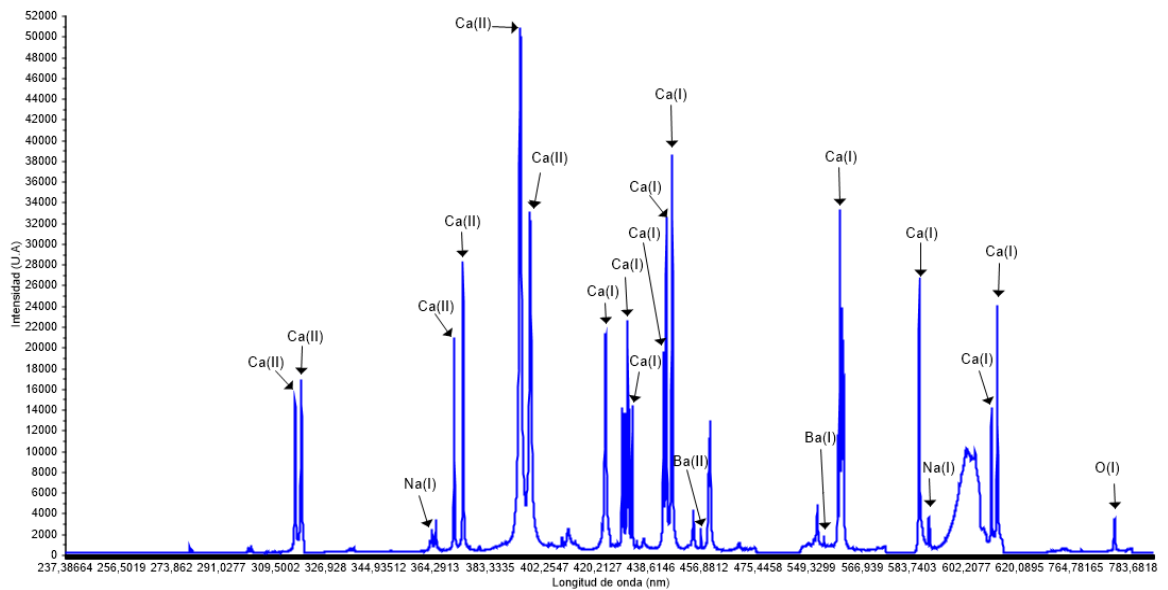
- Winerfordner, J; Gornushkin, I; Correl, T.; Gibb, E.; Smith, B.; and Nicolo, O. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J.Anl.At Spectrum*, **2004**, 1061-1083.
- Wisbrun, R.; Schechter, I.; Niessner, R.; Schröder, H.; Kompa, K. Detector for Trace Elemental Analysis of Environmental Samples by Laser Plasma Solid Spectroscopy. *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2964-2975.
- Wold, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**, 30, 109-115.
- Wold, S.; Geladi, P.; Esbensen, K.; Ohman, J. Multi-Way Principal Components and PLS-Analysis. *Journal of Chemometrics*, **1987**, 1, 41-56.
- Yao, S.; Lu, J.; Chen, K.; Pan, S.; Li, J.; Dong, M. Study of laser-induced breakdown spectroscopy to discriminate pearlitic/ferritic from martensitic phases. *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 3103–3110.
- Yi, L.; Chao, C.; Shih, J. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 523–530.
- Yuseok, S.; Yong-Ill, L.; Joseph, S. Recent developments in instrumentation for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 37, 89-117.
- Zel'dovich, Y.; Raizer, Y. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Dover, 2002. (Este libro fue originalmente publicado en Rusia en 1965).

ANEXOS

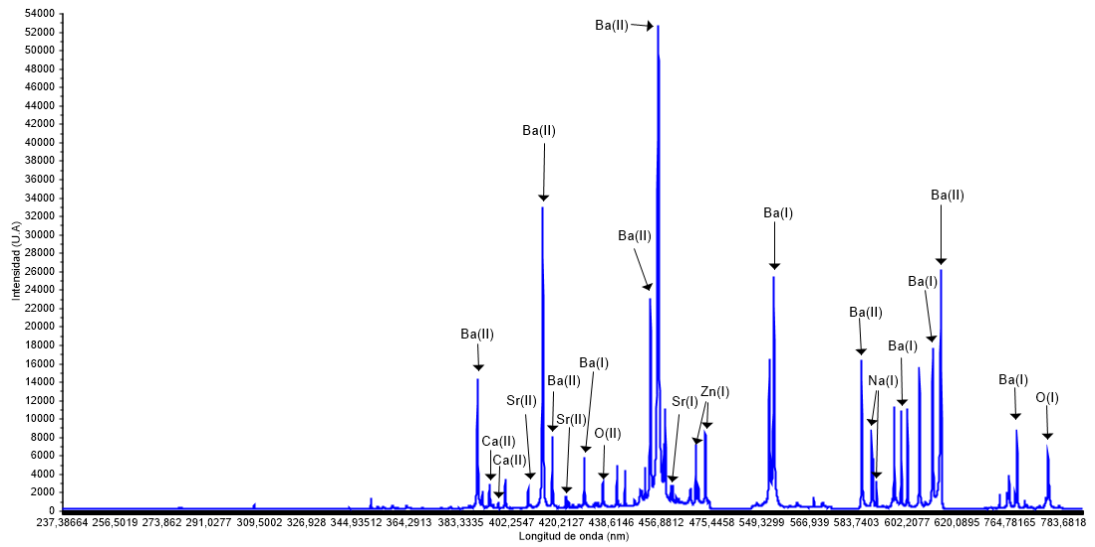
ANEXO A. Espectro de calcita con asignación de líneas



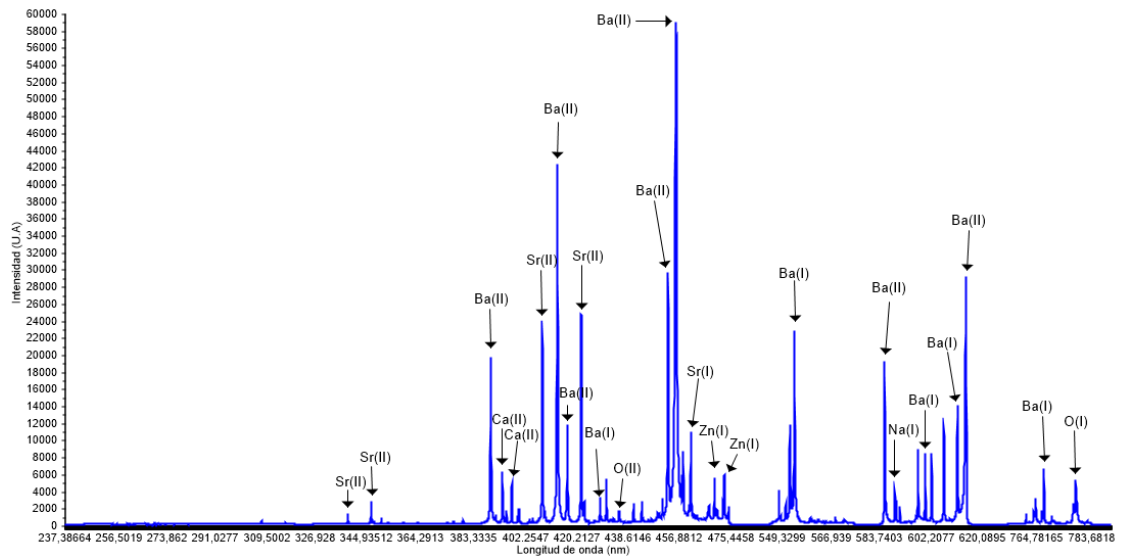
ANEXO B. Espectro de fluorita con asignación de líneas



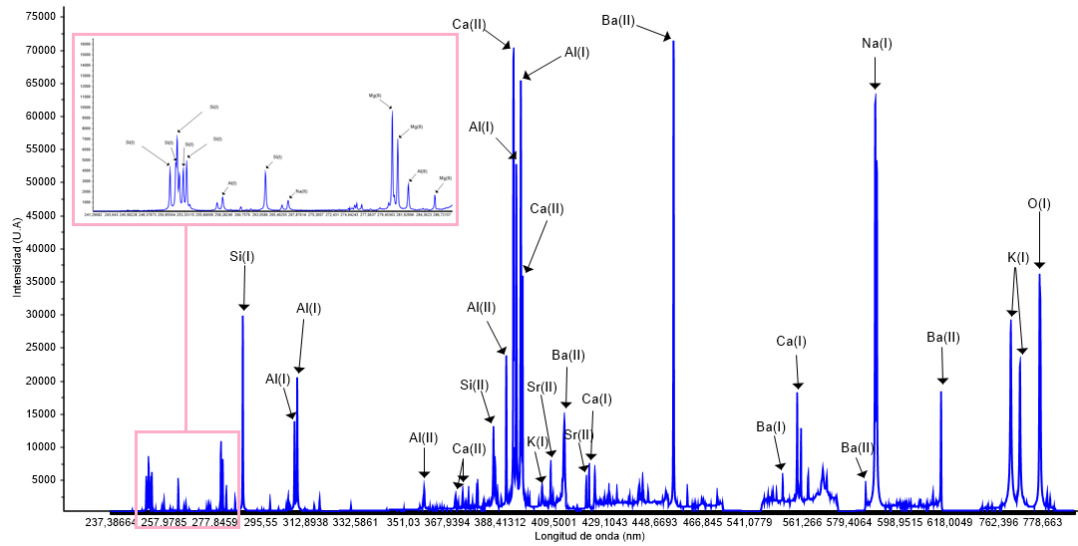
ANEXO C. Espectro de witherita con asignación de líneas



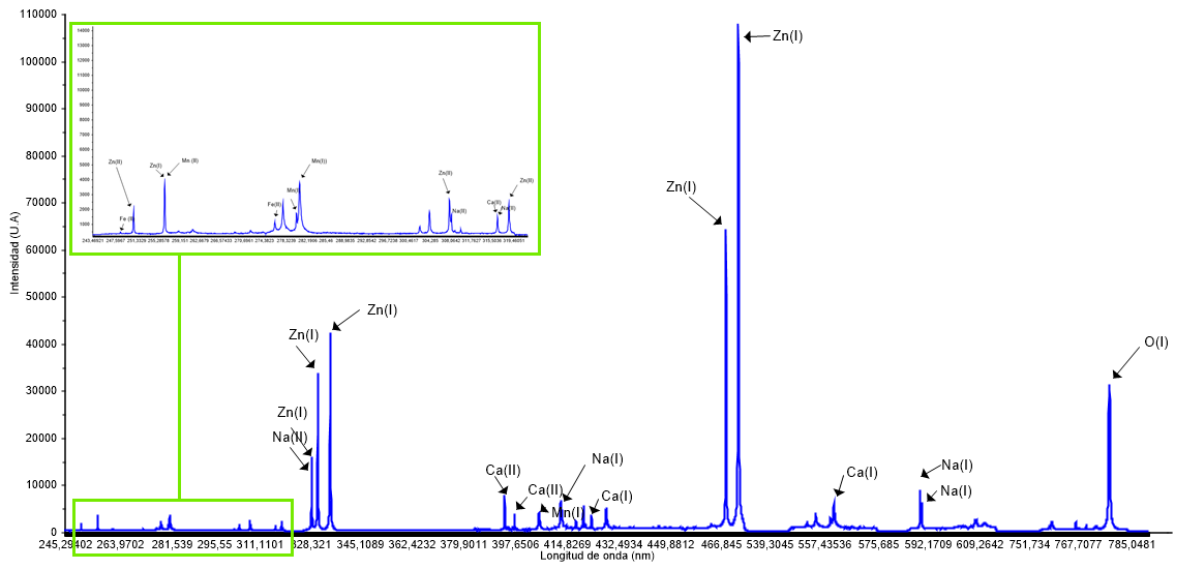
ANEXO D. Espectro de barita con asignación de líneas



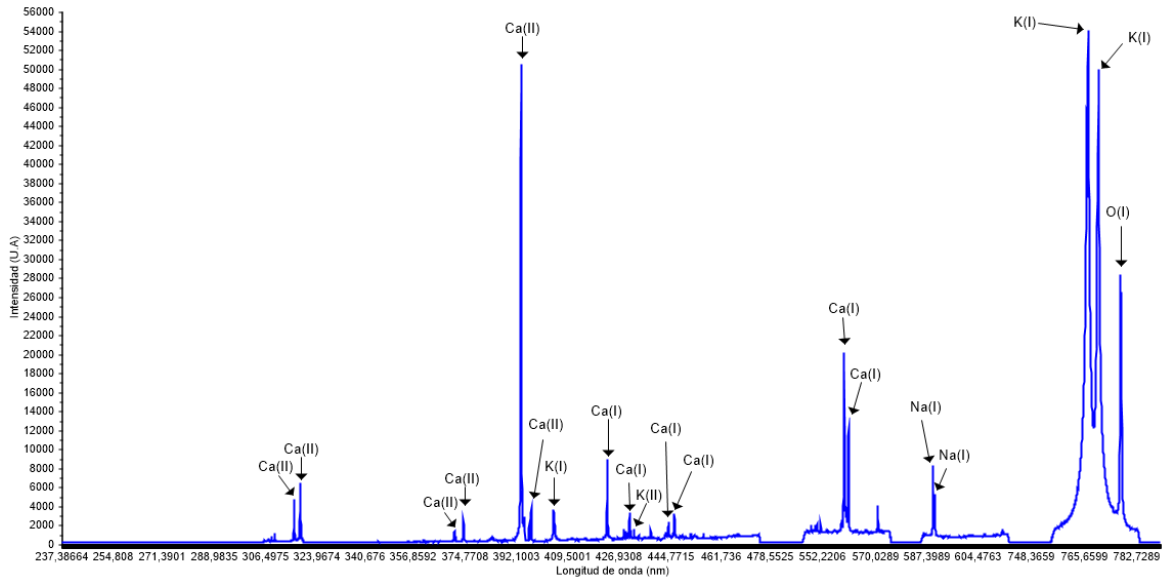
ANEXO E. Espectro de feldespato con asignación de líneas



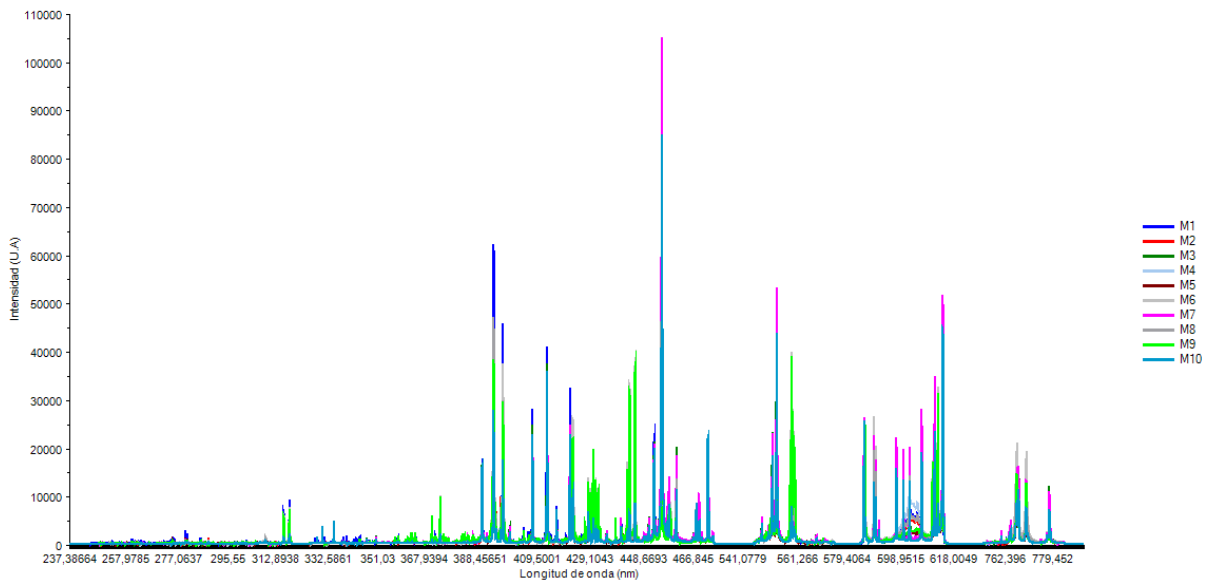
Anexo F. Espectro de zincita con asignación de líneas



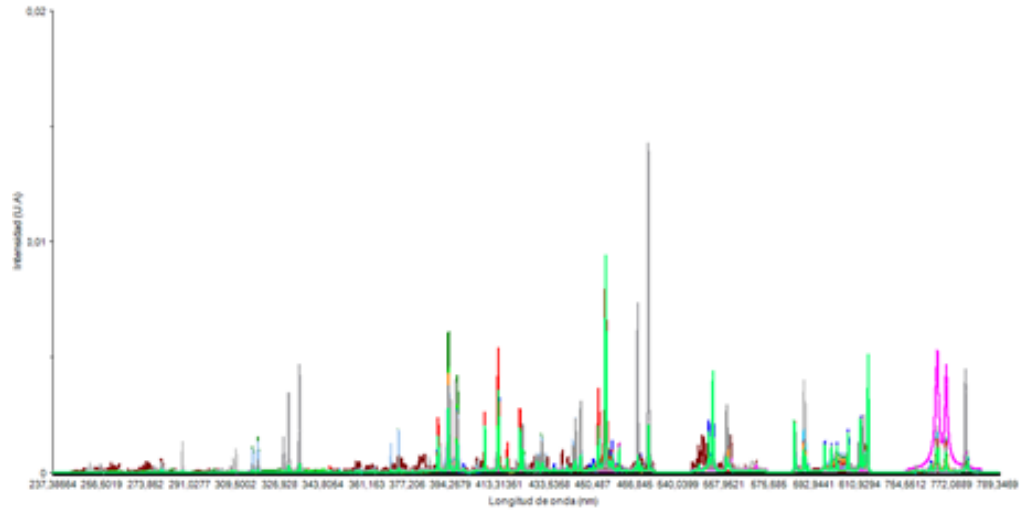
Anexo G. Espectro de silvita con asignación de líneas



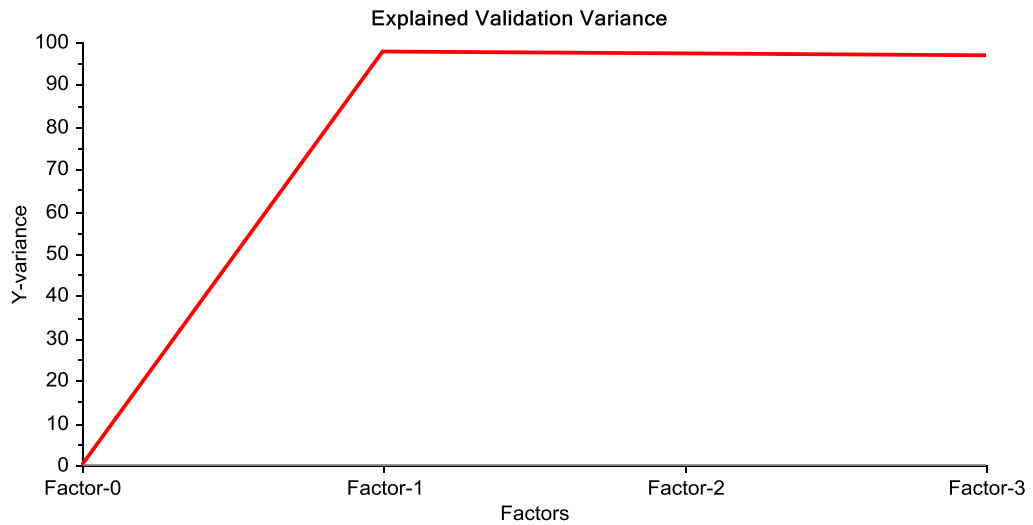
Anexo H. Espectros superpuestos de las 10 mezclas



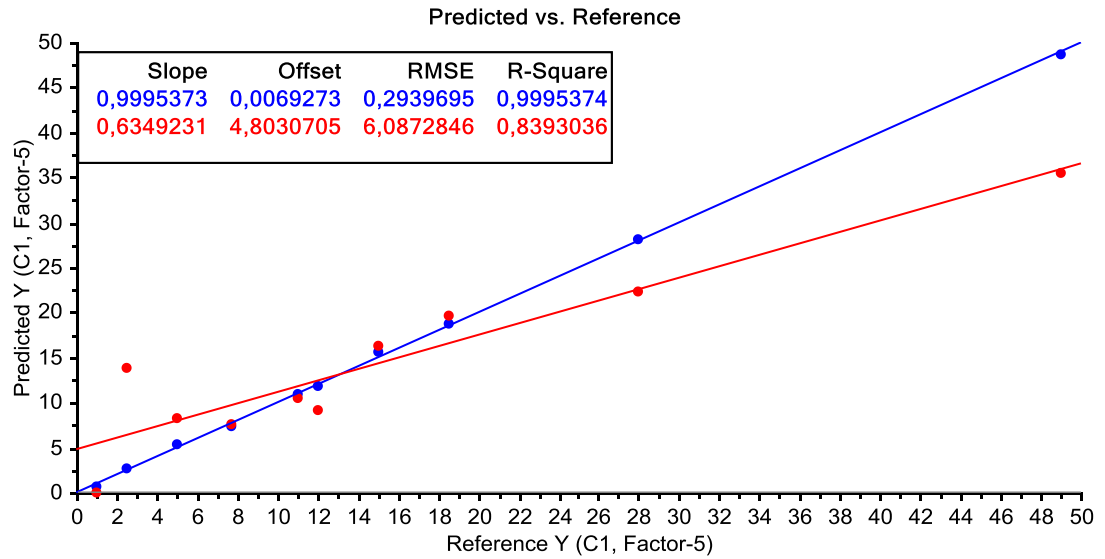
Anexo I. Espectros petratados de todas las muestras.



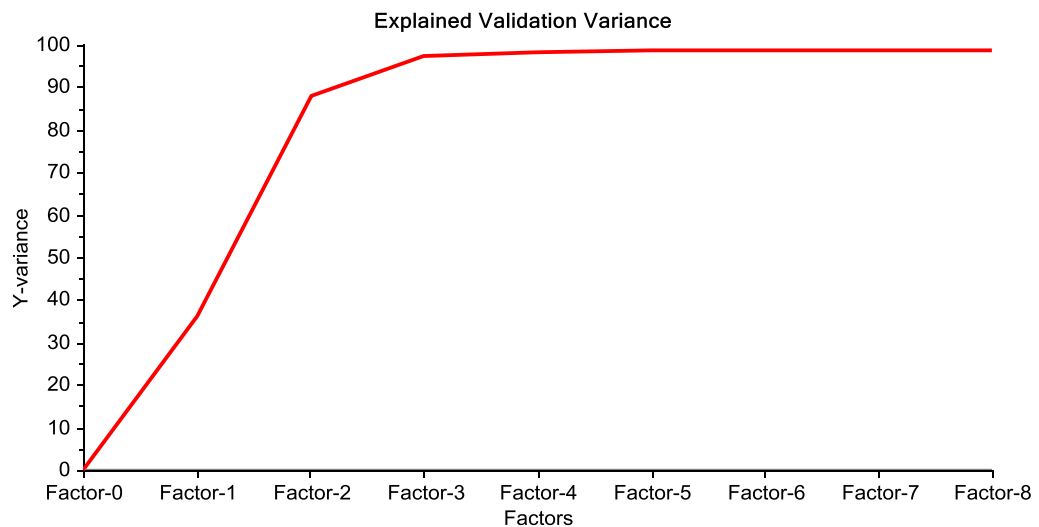
Anexo J. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de witherita en las mezclas mineralógicas.



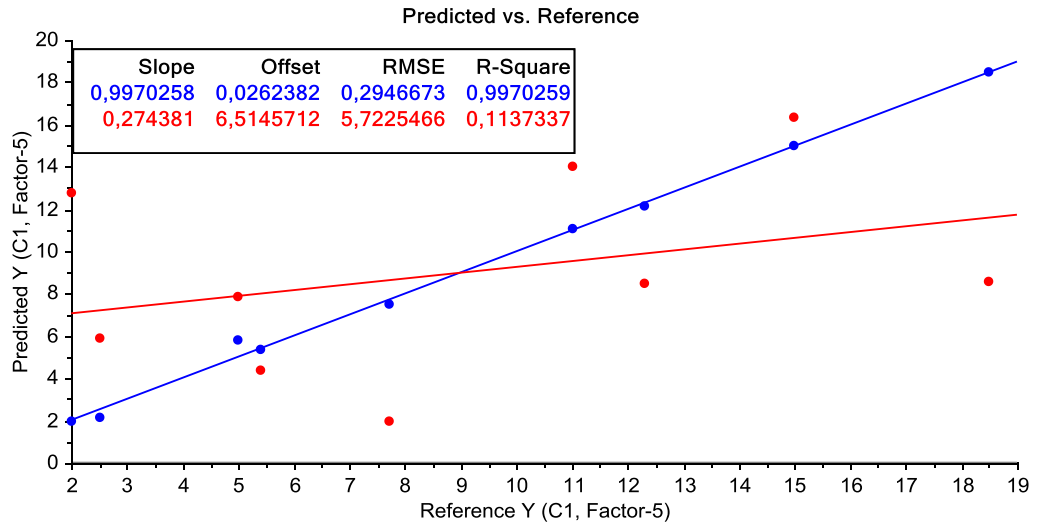
Anexo K. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de calcita en las mezclas mineralógicas



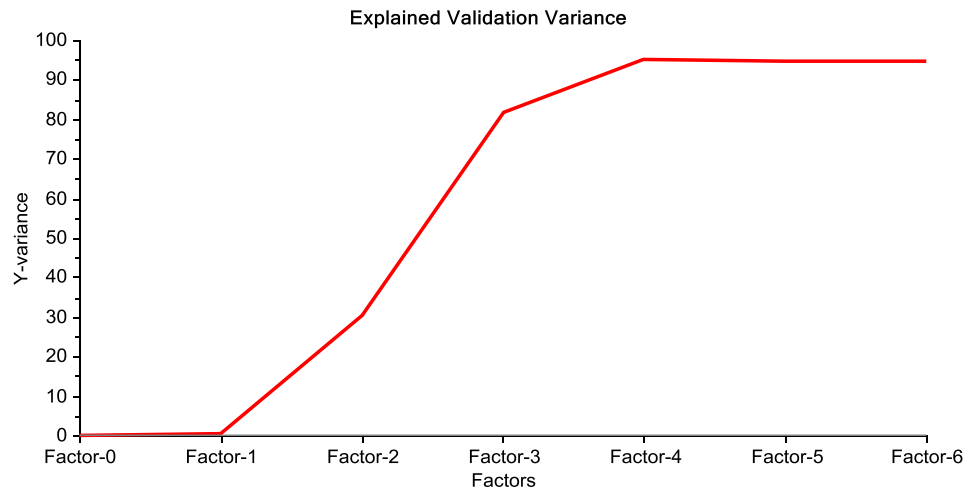
Anexo L. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de calcita en las mezclas mineralógicas.



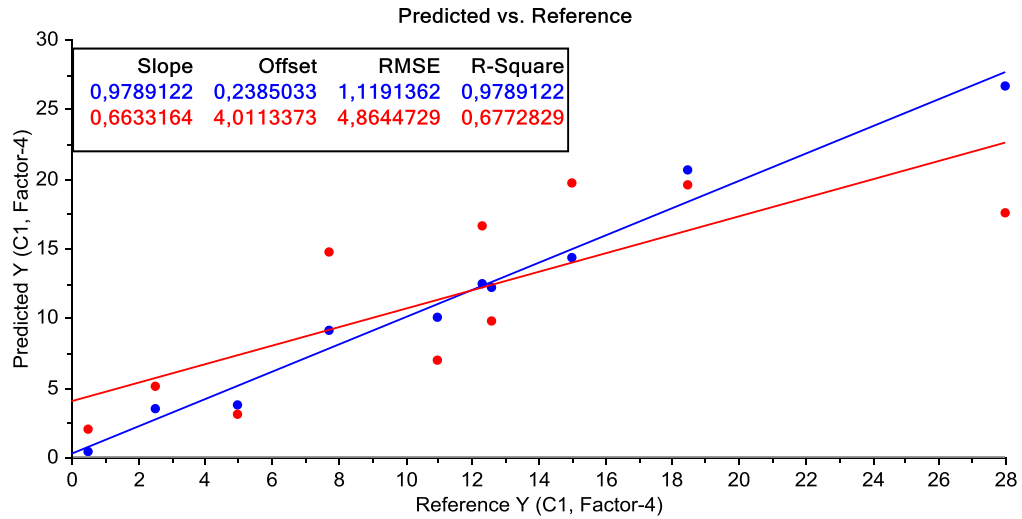
Anexo M. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de barita en las mezclas mineralógicas



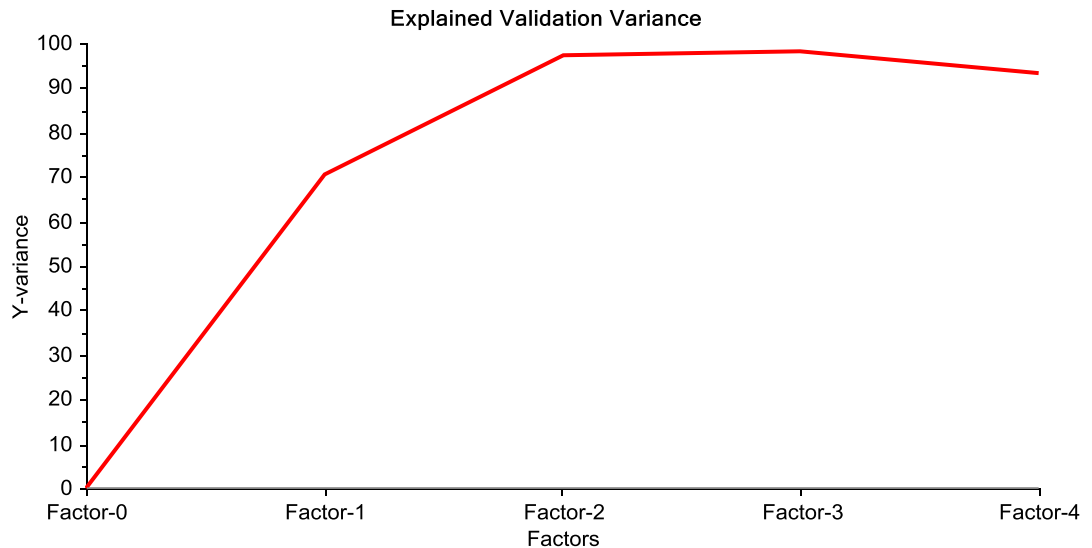
Anexo N. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de barita en las mezclas mineralógicas.



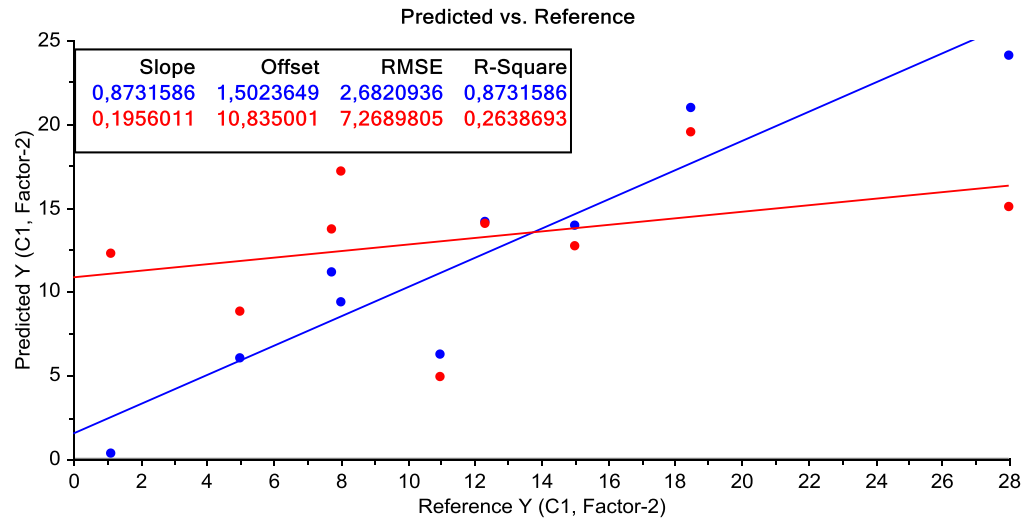
Anexo O. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de fluorita en las mezclas mineralógicas



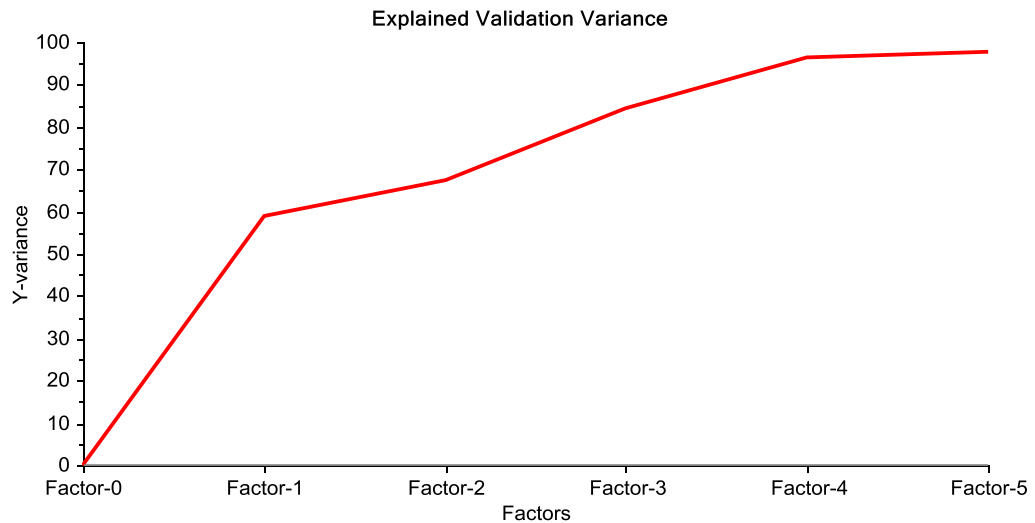
Anexo P. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de fluorita en las mezclas mineralógicas.



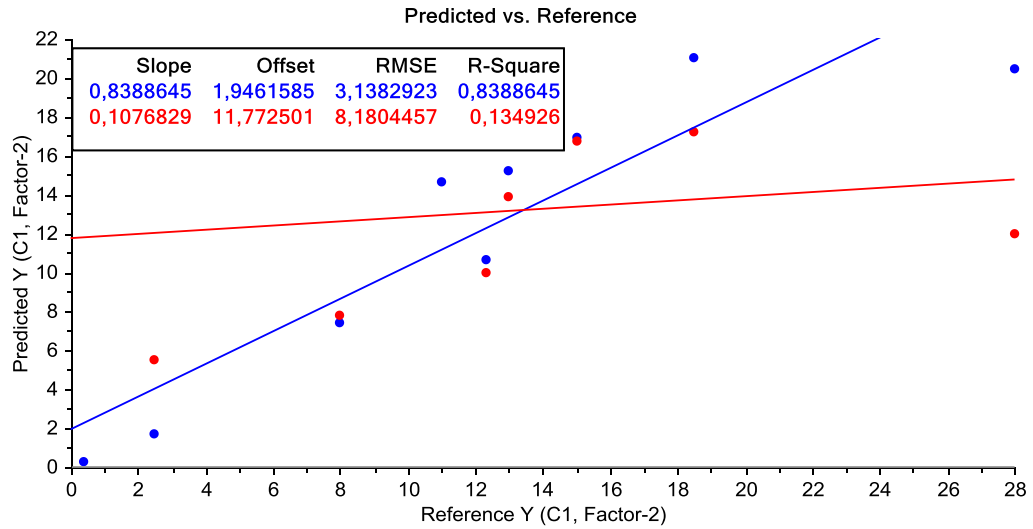
Anexo Q. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de zincita en las mezclas mineralógicas



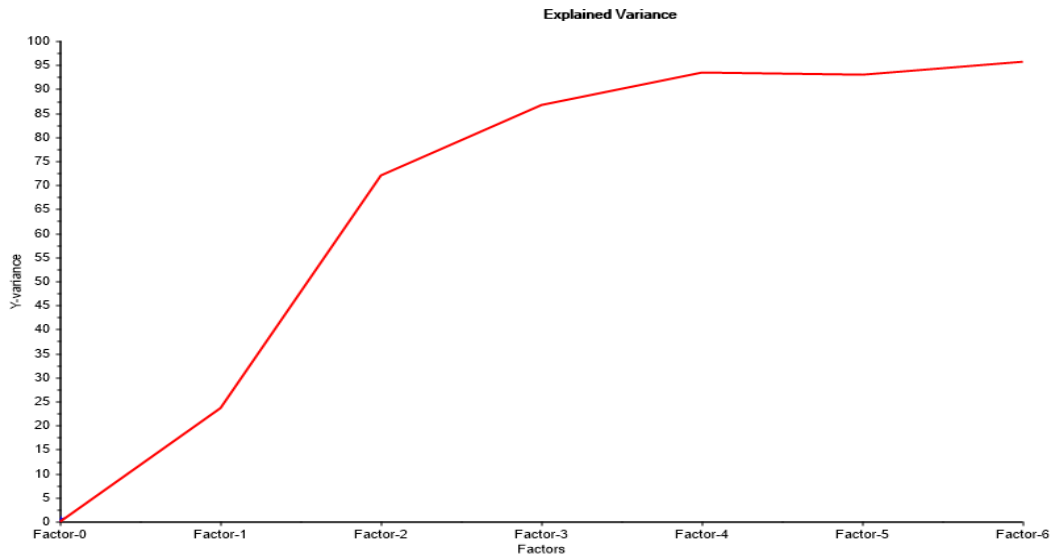
Anexo R. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de zincita en las mezclas mineralógicas.



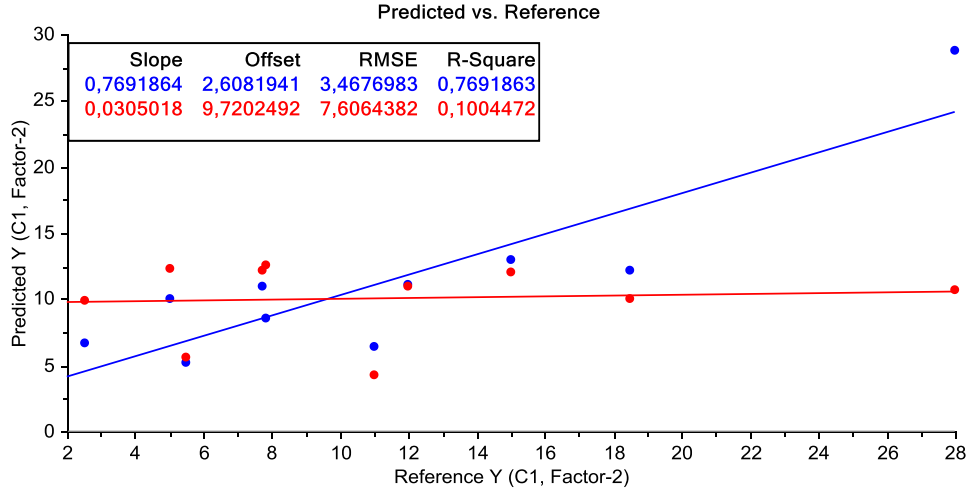
Anexo S. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de feldespato en las mezclas mineralógicas



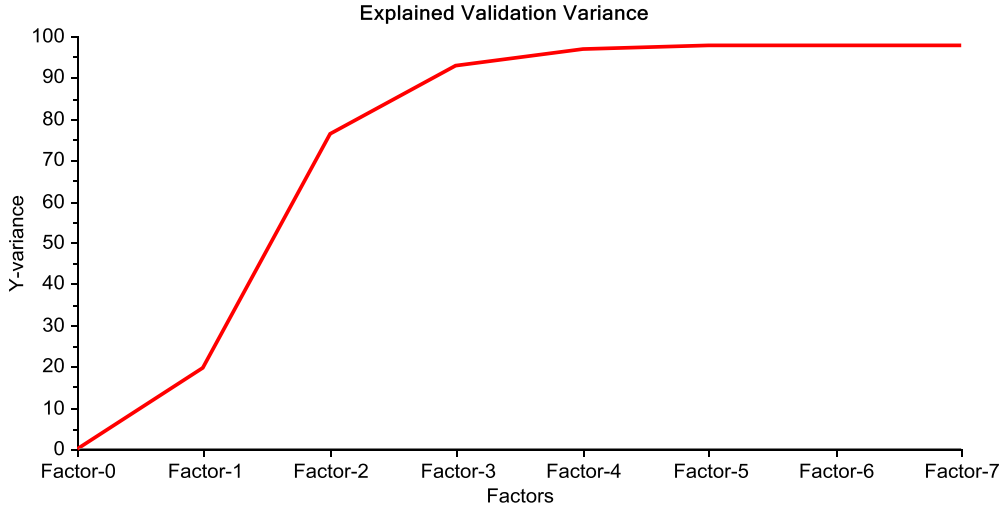
Anexo T. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de feldespato en las mezclas mineralógicas.



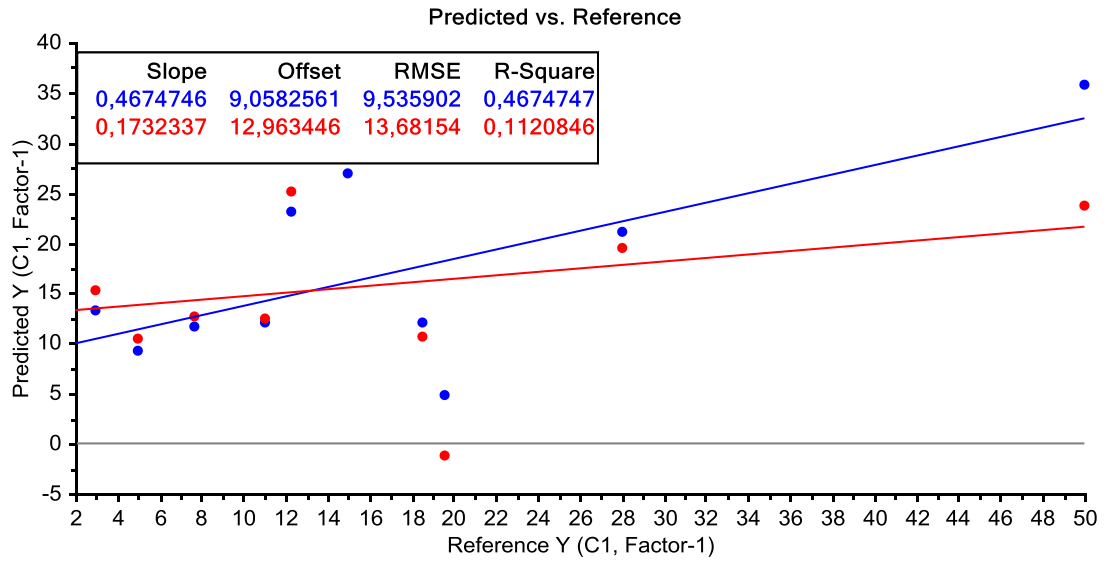
Anexo U. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de silvita en las mezclas mineralógicas



Anexo V. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de silvita en las mezclas mineralógicas.



Anexo W. Gráfica de predicción vs referencia para el primer PLS (sin eliminación de muestras y variables) de la predicción de sinderita en las mezclas mineralógicas



Anexo X. Gráfica de varianza explicada en la validación cruzada del PLS escogido en la predicción de sinderita en las mezclas mineralógicas.

