

**CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO PARA LA CONCENTRACIÓN
DE NÍQUEL Y VANADIO EN FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS
UTILIZANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES Y ESPECTROSCOPIA DE
PLASMA INDUCIDO POR LÁSER**

JOSÉ LUIS TARAZONA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2012**

**CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO PARA LA CONCENTRACIÓN
DE NÍQUEL Y VANADIO EN FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS
UTILIZANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES Y ESPECTROSCOPIA DE
PLASMA INDUCIDO POR LÁSER**

JOSÉ LUIS TARAZONA

Trabajo de grado como requisito para optar al título de Magíster en Física

Director:

Dr. JÁDER ENRIQUE GUERRERO BERMÚDEZ

Codirector:

MSc. RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

Bendito seas tú, oh Jehová, Dios de Israel, mi Padre, desde el siglo y hasta el siglo.

Tuya es, oh Jehová, la magnificencia y el poder, la gloria, la victoria y el honor; porque todas las cosas que están en los cielos y en la tierra son tuyas. Tuyo, oh Jehová, es el reino, y tú eres excelso sobre todos.

Las riquezas y la gloria proceden de ti, y tú dominas sobre todo; en tu mano está la fuerza y el poder, y en tu mano el hacer grande y el dar poder a todos.

Ahora pues, Dios mío, te alabo y exalto tu glorioso nombre, AMÉN.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de todo corazón:

A mi amiga, compañera y esposa Betsy, por todo su amor y apoyo incondicional.

A mis dos hermosos amores, José Daniel y Jorge Luis Andrés, regalos de Dios que me infunden aliento y motivación para seguir adelante.

A mis suegros, Don Elías y Doña Tere, por su apoyo moral y económico.

A mi director, Dr. Jáder Guerrero, excelente amigo y tutor.

A mi codirector, Magíster Rafael Cabanzo, por su colaboración y apoyo.

Al Doctores Enrique Mejía, Guillermo González, Francisco García y Jorge Martínez, por su oportuna ayuda.

A las secretarias Cecilia y Edilia, por todos sus favores y colaboración.

A Esperanza Rojas "Tatica", Gloria Cadavid y Stella Mosquera, excelentes amigas.

A mis compañeros de Posgrado, Carlos Fernando Díaz, Carlos Chacón, Carlos Jaimes, Freddy Parada, Jorge Orrego, Catalina y a Cristina Rincón.

A toda mi familia y amigos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. TEORÍA	18
1.1 FONDOS O RESIDUOS DE VACÍO	18
1.2 LA TÉCNICA LIBS	21
1.3 REDES NEURONALES ARTIFICIALES	24
1.3.1 La neurona	24
1.3.2 Características de las redes neuronales.	29
1.3.3 Arquitecturas neuronales	29
1.3.4 Flujo de datos en las redes neuronales artificiales.	31
1.3.5 EL Aprendizaje en las redes neuronales.	32
1.3.6 El perceptrón multicapa.	34
1.3.7 Aplicaciones de las redes neuronales artificiales. Las	35
2. METODOLOGÍA	37
2.1 LAS MUESTRAS	37
2.2 SISTEMA LIBS	39
2.3 DISEÑO DE REDES NEURONALES	40
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
CONCLUSIONES	48
RECOMENDACIONES	49
BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXOS	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Productos de destilación del petróleo. Tomado de la referencia [30]	19
Figura 2. Algunas ventajas frente a técnicas convencionales de la técnica LIBS	22
Figura 3. Dibujo de una neurona biológica. Imagen tomada de [40]	25
Figura 4. Esquema de una neurona artificial o elemento procesador y su comparación con una neurona biológica. Imagen tomada de [40]	26
Figura 5. Elementos Básicos de una neurona artificial. Imagen tomada de [42].	27
Figura 6. Funciones de transferencia más usadas en RNAs. Tomada de [43]	28
Figura 7. Esquema de una red neuronal monocapa y una red neuronal multicapa. Imagen tomada de [45].	30
Figura 8. Esquema de una red perceptrón multicapa unidireccional (feedforward) con retropropagación del error (backpropagation error). Tomada de [47]	35
Figura 9. Algunos campos de investigación y aplicaciones de las RNAs.	36
Figura 10. Muestras suministradas (a) y su preparación (b)	38
Figura 11. Espectros de las muestras de mayor a menor concentración para el análisis de Ni de acuerdo a la tabla 1.	38
Figura 12. Espectros de las muestras de mayor a menor concentración para el análisis de V de acuerdo a la tabla 1.	39
Figura 13. Montaje experimental (a) y su esquema (b)	40
Figura 14. Promedio de tres espectros normalizados (por el área) de una muestra de fondo de vacío con concentración de Ni 155.3 ppm y concentración de V 318.0 ppm.	43
Figura 15. Concentraciones predichas por el modelo de redes neuronales artificiales contra concentraciones determinadas por ICP-AES. Entrada de la red: Intensidades de Ni y V (a) and (c). Áreas de Ni y V (b) y (d).	45

Figura 16. Concentraciones predichas por la curva de calibración contra concentraciones determinadas por ICP-AES. (a) Ni y (b) V

47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentraciones de Ni y V de las muestras de fondos de vacío según ICP-AES.	37
Tabla 2. Coeficiente de correlación entre las concentraciones predichas por los modelos propuestos versus las concentraciones determinadas por ICP-AES.	44
Tabla 3. Métricas de desempeño de los modelos de redes neuronales artificiales para predicción de Ni y V.	45
Tabla 4. Los coeficientes de correlación entre las concentraciones predichas de Ni y V, por el método de curva de calibración versus concentraciones determinadas por ICP-AES	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1: Espectros de las muestras de fondos de vacío empleados para la determinación de níquel	57
ANEXO 2: Espectros de las muestras de fondos de vacío empleados para la determinación de vanadio	60
ANEXO 3: Códigos en MATLAB. los códigos para ni y v son análogos	63
ANEXO 4: Resultados de los barridos de la red neuronal al variar la raíz generadora de números randómicos (1-150) y el número de neuronas de la capa oculta (1-30) para obtener las mejores arquitecturas de red según las métricas REP Y RSD.	70

RESUMEN

TÍTULO: CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO PARA LA CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL Y VANADIO EN FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS UTILIZANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES Y ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER*

AUTOR: José Luis Tarazona**

PALABRAS CLAVES: Fondos de Vacío, LIBS, Redes Neuronales Artificiales.

La técnica *LIBS* (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tipo de espectroscopía de emisión atómica que utiliza un pulso láser de alta potencia como fuente de excitación el cual se focaliza sobre una muestra causando ablación de pequeñas cantidades de material y formación de plasma. Esta técnica ha sido utilizada para análisis multielemental de diferentes muestras.

Al usar *RNA* (*Red Neuronal Artificial*), se entrena un modelo de red con un conjunto de datos de entrada de muestras de composición conocida. Luego la red neuronal entrenada se utiliza para predecir la concentración elemental en espectros de prueba. Resultados actuales revelan que las RNAs tienen generalmente mejor capacidad de predicción que los métodos tradicionales.

Aquí se presenta un modelo predictivo para determinación de la concentración de níquel y vanadio en fondos de vacío de crudos colombianos a partir de espectros *LIBS* y la utilización de RNAs con nodos distribuidos en múltiples capas (*Perceptrón multicapa*). Las entradas a la red son intensidades en la vecindad de las líneas de emisión 309.310, 310.229, y 311.070 nm de V(II) y 300.248, 301.200 y 305.081 nm de Ni(I). Se exploraron diferentes arquitecturas de RNAs variando sistemáticamente pesos y tendencias iniciales, cantidad de nodos en la capa oculta, número máximo de iteraciones y error de entrenamiento. Las métricas de evaluación del desempeño de la red en la predicción de concentraciones son: El error de predicción relativo promedio (*REP*) y la desviación estándar relativa promedio (*RSD*).

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Dr. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez.

ABSTRACT

TITLE: CONSTRUCTION OF A PREDICTIVE MODEL FOR CONCENTRATION OF NICKEL AND VANADIUM IN VACUUM RESIDUES OF COLOMBIAN CRUDE OILS USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS AND LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY.*

AUTHOR: José Luis Tarazona**

KEY WORDS: Vacuum residues, LIBS, Artificial Neural Networks.

The LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) is a type of atomic emission spectroscopy which uses a high power laser pulse as the excitation source. The pulse laser is focused onto a sample, causing the ablation of small amounts of material and formation of plasma. This technique has been used for multiemental analysis of different samples.

When it is using an Artificial Neural Network, ANN, it is training an artificial neural network model with a set of input data samples of known composition. Then the trained neural network is used to predict the elemental concentration of the test spectra. The current results show that neural networks have better predictive power in most cases than traditional methods.

A predictive model to determine the concentration of nickel and vanadium in vacuum residues of colombian crude oils using LIBS spectra (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) and artificial neural networks (ANNs) with nodes distributed in multiple layers (multilayer Perceptron) is presented here. ANN inputs are intensity values of the emission lines 309.310, 310.229, and 311.070 nm of the V(II), and 300.248, 301.200 and 305.081 nm of the Ni(I). Different architectures of ANN that systematically varying in weights and initial biases, number of nodes in the hidden layer and training error, have been explored. Average relative error of prediction (REP) and average relative standard deviation (RSD) metrics were used to evaluate the performance of the ANN in the prediction of concentrations of two elements study here.

* Work Degree

** Faculty of Sciences. School of Physics. Director:Dr. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez.

INTRODUCCIÓN

Los fondos de vacío del petróleo, productos que resultan de la destilación a muy baja presión del crudo, se componen principalmente de hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y en menor proporción compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno que conforman grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, tiofenos, anillos pirrólicos y bases nitrogenadas. Además, en la composición de estos fondos de vacío se incluyen trazas de metales, entre otros: níquel, vanadio, hierro, estaño, magnesio, calcio y sodio, presentes en forma de sales, óxidos o también ocupando el centro de estructuras organometálicas. En general la composición de estos fondos de vacío varía de acuerdo con el origen geográfico de su extracción [1,2].

En el proceso de refinación del crudo y particularmente en el tratamiento de los fondos de vacío para la obtención de materiales carbonosos, la presencia de níquel y vanadio, que generalmente son los metales presentes en mayor proporción, afecta negativamente el desempeño de los catalizadores, provocando su desactivación y resultando en la formación de coque. Así, desde la perspectiva industrial la determinación cualitativa y cuantitativa de los contenidos de níquel y vanadio permite tomar medidas correctivas y el establecimiento de relación costo beneficio en el procesamiento de los fondos de vacío. Una motivación adicional para la determinación de la concentración de estos elementos traza es la caracterización geoquímica de las rocas y cuencas [6].

Las técnicas más comunes para determinar vanadio y níquel en el petróleo crudo y sus fracciones son la Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)[3], la Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)[4,5] y la Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X[6,7]. También se emplean la Espectrometría de Absorción Atómica de Llama

(FAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS)[8-13]. Estas técnicas, sin embargo, presentan algunas limitaciones, como el consumo de tiempo de análisis y contaminación debida a los procesos de la digestión. Con el fin de superar estos problemas, se han desarrollado nuevas técnicas alternativas.

La técnica más prometedora es la Espectroscopía de Ruptura Inducida por Láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) también conocida como Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS) debido a la simplicidad del montaje experimental y la amplia versatilidad de aplicación en cualquier material de investigación, el cual no requiere tratamiento de la muestra antes del análisis. Además, LIBS también permite la posibilidad de realizar mediciones in-situ y a distancia (sin contacto con las muestras). LIBS es una técnica alternativa de análisis elemental basada en los espectros de emisión del plasma producido por la interacción de un haz láser de alta potencia con una muestra gaseosa, líquida o sólida. Los espectros del plasma permiten conocer fácilmente los componentes elementales de la muestra. Sin embargo, cuando se lleva a cabo el análisis semi-cuantitativo y cuantitativo, deben considerarse varios aspectos, entre los que se destacan: la ablación estequiométrica y la homogeneidad de plasma. Si esto ocurre, podemos utilizar modelos lineales para cuantificar un elemento en la muestra, tales como el método libre de calibración y métodos quimiométricos, por ejemplo, análisis de componentes principales (PCA) y mínimos cuadrados parciales (PLS).[14-19]

El desempeño excepcional de los métodos lineales quimiométricos respecto a la curva estándar de calibración, ha incrementado su popularidad en LIBS. Sin embargo, las técnicas analíticas basadas en ablación se ven afectadas por la estequiometría de la remoción de material en la muestra, que puede ser alterado por los efectos de matriz, como la ablación preferencial, o el fraccionamiento de algunas especies. El fraccionamiento conduce a la relación no lineal entre la

concentración y la intensidad. Las técnicas mencionadas anteriormente tienen dificultades para tener en cuenta los efectos no lineales.

Con el fin de resolver los problemas inherentes a la no linealidad de LIBS han comenzado a aplicarse procesamiento de datos con Redes Neuronales Artificiales (Artificial Neural Networks, ANN). Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) han tenido un gran impacto en el análisis espectral mostrando una mayor capacidad de predicción y clasificación con respecto métodos lineales quimiométricos. [20-28] En este trabajo se desarrolla un modelo predictivo de la concentración de níquel y vanadio en fondos de vacío de crudos colombianos utilizando espectroscopía de plasma inducido por láser y redes neuronales artificiales.

1. TEORÍA

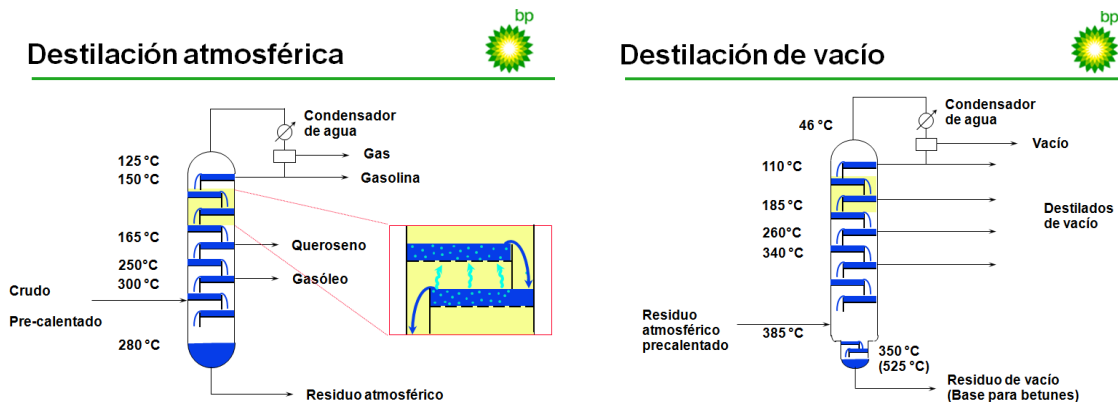
1.1 FONDOS O RESIDUOS DE VACÍO

La destilación del petróleo al vacío es la operación complementaria de destilación del crudo procesado en la unidad de destilación atmosférica, que no se vaporiza y sale por la parte inferior de la columna de destilación atmosférica. El vaporizado de todo el crudo a la presión atmosférica necesitaría elevar la temperatura por encima del umbral de descomposición química y eso, en esta fase del refinado de petróleo, es indeseable.

El residuo atmosférico o crudo reducido procedente del fondo de la columna de destilación atmosférica, se bombea a la unidad de destilación a vacío, se calienta generalmente en un horno a una temperatura inferior a los 400°C, similar a la temperatura que se alcanza en la fase de destilación atmosférica, y se introduce en la columna de destilación. Esta columna trabaja a vacío, con una presión absoluta de unos 20 mm de Hg, por lo que se vuelve a producir una vaporización de productos por efecto de la disminución de la presión, pudiendo extraerle más productos ligeros sin descomponer su estructura molecular.

En la figura1 se esquematiza el proceso de destilación atmosférica y de vacío del petróleo.

Figura 1: Productos de destilación del petróleo. Tomado de la referencia [30]



Los residuos o fondos de vacío son el resultado de la destilación del petróleo crudo a presiones tan bajas como 0,53 kPa. Estas fracciones de crudos son una mezcla compleja de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los hidrocarburos en los residuos de vacío están formados principalmente de carbono e hidrógeno y también heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre. Además, el crudo y sus fracciones pesadas pueden contener trazas de metales tales como hierro, aluminio, silicio, magnesio, manganeso, zinc, estaño, plomo, cromo, bario, cobre, calcio, sodio, vanadio y níquel. Estos últimos, vanadio y níquel, se han estudiado con más interés que cualquier otro elemento metálico, porque estos elementos se presentan, en parte, como complejos de nitrógeno (porfirinas) en relación con la clorofila y la hemoglobina, lo que sugiere un origen biogénico de petróleo. Se han utilizado correlaciones basadas en contenidos de vanadio y níquel para obtener información sobre el origen geológico y grado de madurez del petróleo. Se sabe que el vanadio y el níquel pueden causar una rápida desactivación del catalizador en los procesos de conversión de crudo pesado, como el craqueo catalítico y el aumento de la formación de coque. A altas temperaturas, los compuestos de porfirina de metales, principalmente porfirinas de níquel y vanadio contenidas en las fracciones pesadas de petróleo, se descomponen en la superficie de catalizadores zeolíticos microesféricos de craqueo y con ello reducen la actividad del catalizador y la eficacia del proceso en su conjunto. El níquel tiene un fuerte efecto de deshidrogenación, incrementando

la producción de coque e hidrógeno. Además, la actividad de los catalizadores se reduce significativamente durante el proceso de craqueo y se aumenta la probabilidad de un sobrecalentamiento excesivo en la etapa de la regeneración [1, 2,33].

La mayoría de crudos, fondos, residuos y aceites combustibles pesados contienen cantidades mensurables de Ni, V y azufre. Los problemas asociados con estos elementos han sido bien documentados. El níquel y el vanadio se depositan sobre el catalizador durante las operaciones de craqueo afectando negativamente la actividad y selectividad del catalizador. El aumento del contenido de metal catalizador afecta el craqueo catalítico produciendo incremento de coque, disminución de gasolina y butano-butileno, y aumentando la producción de hidrógeno. La acumulación de metal y el envenenamiento puede ser eliminado y / o controlado de muchas maneras, entre éstas están la selección de materias primas, la extracción de metales a partir de materias primas y desactivación de metales. El Vanadio en aceites combustibles pesados es destructivo para los materiales de la caldera y los componentes de la turbina. La gran incidencia de azufre y sus compuestos en el petróleo es un problema importante. Todos los aspectos importantes de la producción de petróleo, almacenamiento, procesamiento y uso se ven afectados en diversos grados por su propio contenido de azufre. Muchos compuestos de azufre son venenos para el catalizador. Un alto contenido de azufre en aceites residuales puede presentar problemas debido a la contaminación atmosférica y la corrosión de hornos y calderas. Debido a los efectos adversos de Ni, V, y S, en algunas operaciones de refinación y materiales industriales, son esenciales métodos rápidos, precisos y exactos para determinar estos elementos en los crudos de petróleo y sus productos.

Comúnmente los fondos de vacío se emplean como materia prima de asfaltos y betunes; sin embargo, recientemente ha surgido el interés en investigaciones

enfocadas para el aprovechamiento de los fondos de vacío en la obtención de combustibles ligeros y materiales carbonosos especializados (grafito, fibras de carbono)[29].

Muchos métodos se han utilizado para determinar Ni, V y / o S en los crudos de petróleo y sus productos. Reportes de aplicación han mostrado que el Ni y / o V se determinaron, tanto de forma directa o después de la mineralización, por AAS con llama y sin llama, espectrometría de emisión de rayos X, espectrometría de fluorescencia de rayos X, activación neutrónica y espectrometría en el visible. Numerosas técnicas se han aplicado a la determinación de trazas de metales como Ni y V con espectrometrías de absorción atómica, de emisión y de fluorescencia de rayos X. En cuanto a la determinación de azufre, se han empleado la quimioluminiscencia, titulación coulométrica, fluorescencia de rayos X y titulación yodométrica, ya sea directamente o después de tratamiento del crudo. También han aparecido en la literatura estudios detallados en la determinación de Ni, V y S en crudos y sus productos usando la técnica ICP-AES[3].

1.2 LA TÉCNICA LIBS

La espectroscopía de ruptura inducida por láser (*LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tipo de espectroscopía de emisión atómica, que utiliza un pulso láser de alta potencia como fuente de excitación. Cuando un pulso láser se focaliza sobre una muestra sólida causa la ablación de pequeñas cantidades de material y la formación de un plasma [14]. La radiación electromagnética emitida por el plasma se registra en función de la longitud de onda (ó el número de onda), constituyendo un espectro de emisión, el cual se puede utilizar como característica para la identificación cualitativa de los componentes de la muestra. Por otro lado, el análisis cuantitativo requiere el establecimiento de una relación entre la intensidad de la línea espectral de un elemento de interés y su concentración en la muestra. De hecho, el análisis elemental (cualitativo y cuantitativo) basado en

LIBS se ha demostrado en numerosos campos de aplicación, entre otros: metalúrgico, restauración de arte, sector farmacéutico, joyería, exploración espacial [15, 23, 24,27]. . *LIBS* se ha convertido en una potente alternativa en un amplio frente de aplicaciones, desde la exploración geológica a la inspección industrial, desde el control ambiental al análisis biomédico y forense, desde las aplicaciones en bienes de interés patrimonial a la seguridad y la defensa [33-39]. En la figura 2 se esquematizan algunas ventajas y aplicaciones de la técnica *LIBS* frente a técnicas convencionales.

.Figura 2. Algunas ventajas frente a técnicas convencionales de la técnica *LIBS*



Si bien las capacidades para hacer evaluaciones cualitativas de *LIBS* son evidentes, es más difícil hacer evaluaciones cuantitativas en muchos casos. Esto se debe a un número de características de difícil control experimental en el

método, tales como: el efecto matriz, las irregularidades en la superficie de la muestra expuesta al pulso láser y las fluctuaciones en la intensidad del láser. Ahora bien, el método analítico más común para *LIBS* se basa en el ajuste de una curva de calibración en el sentido de mínimos cuadrados. Este ajuste se obtiene a partir de la confrontación de concentraciones conocidas y sus respectivas intensidades en una línea atómica (o razones de intensidad) del elemento de interés. Así, la predicción de la concentración de un elemento en una muestra, en la cual ésta se desconoce, se obtiene relacionándola con la intensidad de la línea en la curva ajustada.

Dentro de las opciones más robustas para la valoración de concentraciones elementales, se encuentra el algoritmo libre de calibración, *CF-LIBS* (del inglés: *Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), principalmente porque aprovecha la matriz en la que se encuentra el objetivo y no necesita muestras de referencia calibradas. El desempeño adecuado de este procedimiento requiere garantizar el equilibrio termodinámico local del plasma. Así mismo, este algoritmo utiliza una lámpara calibrada para corregir la no linealidad, en el registro de la intensidad, del sistema de detección. Una limitación en la precisión del algoritmo *CF-LIBS* es la presencia de la autoabsorción de líneas espectrales [16,17].

En años recientes se ha ampliado el uso de tratamientos numéricos para la elaboración de modelos predictivos de concentraciones a partir de datos *LIBS*, basados en métodos multivariados, a saber: mínimos cuadrados parciales (*PLS*, del inglés: *Partial least squares*), análisis de componentes principales (*PCA*, del inglés: *Principal component analysis*) y redes neuronales artificiales (*RNA*). Particularmente la versatilidad en el manejo de relaciones no lineales de las redes neuronales artificiales ha mostrado índices de desempeño aceptable, en cuanto al error y la precisión para la predicción de concentraciones. [20-28,32].

Los avances en la instrumentación *LIBS* han permitido un mejor conocimiento de los principios fundamentales de esta técnica. Por ejemplo, los sistemas de doble pulso facilitan una mejor dosificación de energía y, por tanto, un estudio de las distintas etapas de los procesos que están en juego en *LIBS*. De igual forma, los láseres de femtosegundos ofrecen la posibilidad del estudio diferenciado de los procesos de ablación y los de emisión atómica. Los sistemas multipulso, multilongitud de onda, aún en gran medida sin explorar, deben arrojar nuevos datos para avanzar en estos conocimientos. En tanto que *LIBS* tiene una gran aplicabilidad en laboratorio, lo que hace a esta técnica realmente interesante y diferente en muchos aspectos es la capacidad para trabajar en campo, o para la detección de la composición elemental de materiales a distancia.

1.3 REDES NEURONALES ARTIFICIALES

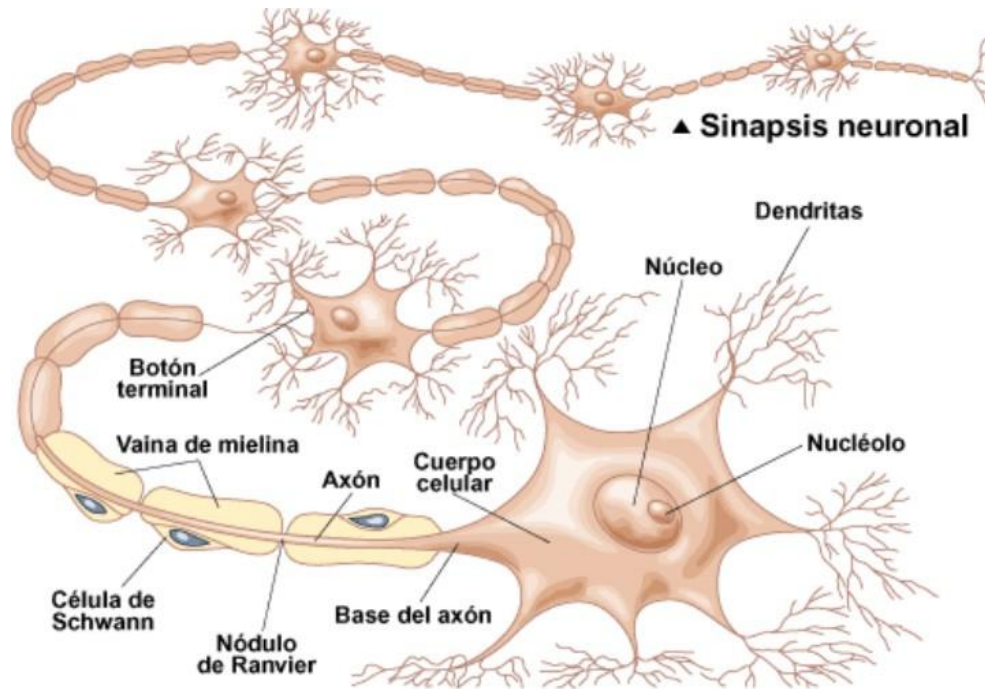
1.3.1 La neurona. El sistema nervioso humano constituido por células llamadas neuronas presenta una estructura muy compleja. El número estimado de neuronas es de 10^{11} y las interconexiones entre ellas son del orden de 10^{15} .

Cada neurona comparte muchas características con otras células del cuerpo humano pero tiene propiedades particulares y especiales para recibir, procesar y transmitir señales electroquímicas a través de todas las interconexiones del sistema de comunicación del cerebro.

La neurona es la unidad fundamental del sistema nervioso y en particular del cerebro. Cada neurona es una simple unidad procesadora que recibe y combina señales desde y hacia otras neuronas. Si la combinación de entradas es suficientemente fuerte la salida de la neurona se activa. La figura 3 muestra las partes que constituyen una neurona. El cerebro consiste en uno o varios billones de neuronas densamente interconectadas. El axón (salida) de la neurona se

ramifica y está conectada a las dendritas (entradas) de otras neuronas a través de uniones llamadas sinapsis.

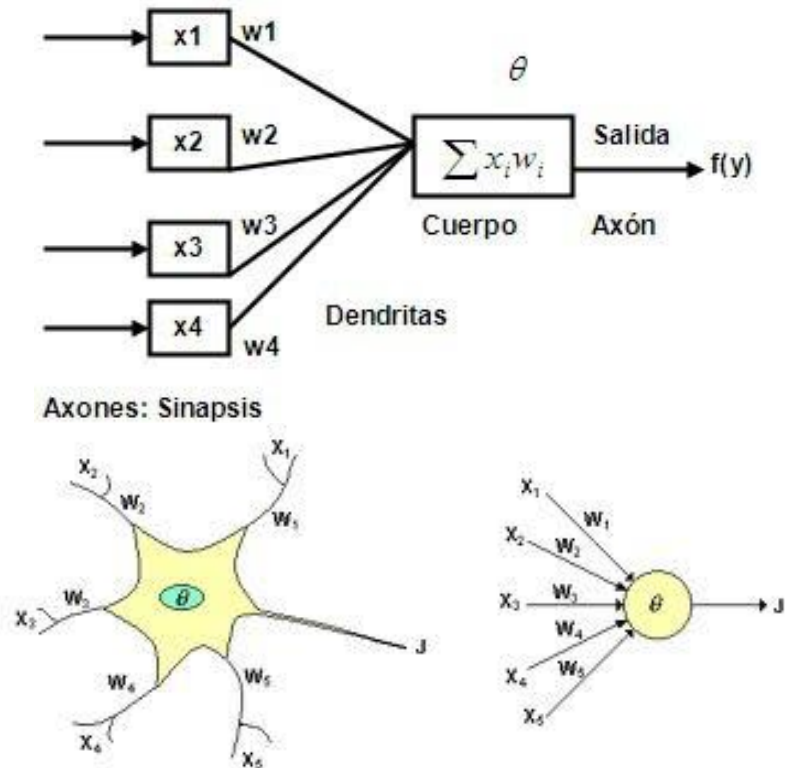
Figura 3. Dibujo de una neurona biológica. Imagen tomada de [40]



Neurona Artificial (AN)

En las Redes Neuronales Artificiales, ANN, la unidad análoga a la neurona biológica es el elemento procesador, PE (*process element*) también llamado nodo (*node*)[41]. La figura 4 representa un elemento procesador de una red neuronal artificial comparado con una neurona biológica.

Figura 4. Esquema de una neurona artificial o elemento procesador y su comparación con una neurona biológica. Imagen tomada de [40]



Un elemento procesador tiene varias entradas y las combina, normalmente con una suma básica. La suma de las entradas es modificada por una función de transferencia y el valor de la salida de esta función de transferencia se pasa directamente a la salida del elemento procesador.

Dicha neurona artificial es una unidad de procesamiento de la información, un dispositivo simple de cálculo que ante un vector de entradas proporciona una única salida. En la figura 5 se representan sus elementos básicos y en la figura 6 se muestran algunas funciones de transferencia:

- ❖ Conjunto de entradas, x_j
- ❖ Pesos sinápticos, w_i

- ❖ Función de activación (Regla de propagación): $w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot x_2 + \dots + w_n \cdot x_n = a$
- ❖ Función de transferencia: $y = F(w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot x_2 + \dots + w_n \cdot x_n)$
- ❖ Bias o polarización: entrada constante de magnitud 1, y peso b que se introduce en el sumador

Figura 5. Elementos Básicos de una neurona artificial. Imagen tomada de[42].

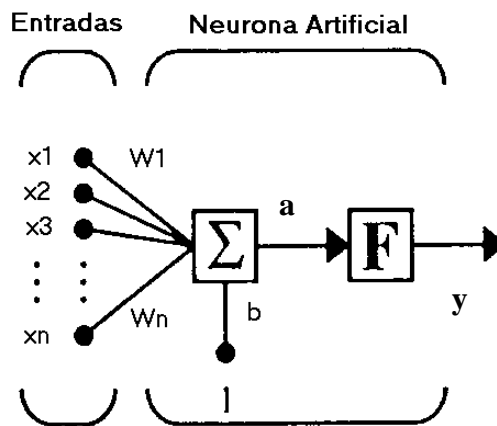
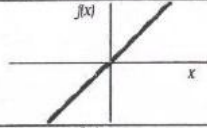
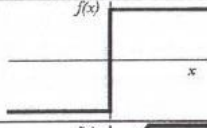
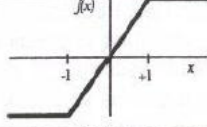
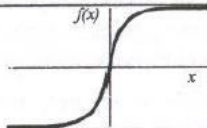
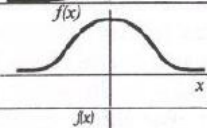
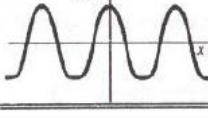


Figura 6. Funciones de transferencia más usadas en RNAs. Tomada de [43]

	Función	Rango	Gráfica
Identidad	$y = x$	$[-\infty, +\infty]$	
Escalón	$y = \text{sign}(x)$ $y = H(x)$	$\{-1, +1\}$ $\{0, +1\}$	
Lineal a tramos	$y = \begin{cases} -1, & \text{si } x < -l \\ x, & \text{si } -l \leq x \leq +l \\ +1, & \text{si } x > +l \end{cases}$	$[-1, +1]$	
Sigmoidea	$y = \frac{1}{1 + e^{-x}}$ $y = \text{tgh}(x)$	$[0, +1]$ $[-1, +1]$	
Gaussiana	$y = Ae^{-Bx^2}$	$[0, +1]$	
Sinusoidal	$y = A \text{sen}(\omega x + \varphi)$	$[-1, +1]$	

La salida del PE se puede conectar a las entradas de otras neuronas artificiales (PE) mediante conexiones ponderadas correspondientes a la eficacia de la sinapsis de las conexiones neuronales.

Una red neuronal consiste en un conjunto de unidades elementales PE conectadas de una forma concreta. El interés de las ANN no reside solamente en el modelo del elemento PE sino en las formas en que se conectan estos elementos procesadores.

Generalmente los elementos PE están organizados en grupos llamados niveles o capas. Una red típica consiste en una secuencia de capas con conexiones entre capas adyacentes consecutivas [41].

1.3.2 Características de las redes neuronales.

Aprendizaje Adaptativo: Las RNAs aprenden a realizar tareas a partir de un conjunto de datos dados en el proceso de aprendizaje.

Auto-organización: Pueden crear su propia organización o representación de la información recibida.

Operación en tiempo real: Las operaciones realizadas pueden ser llevadas a cabo por computadores paralelos, o dispositivos de hardware especiales que aprovechan esta capacidad.

Tolerancia a fallos parciales: La destrucción parcial de una red daña parcialmente el funcionamiento de la misma, pero no la destruye completamente. Esto es debido a la redundancia de la información contenida [44].

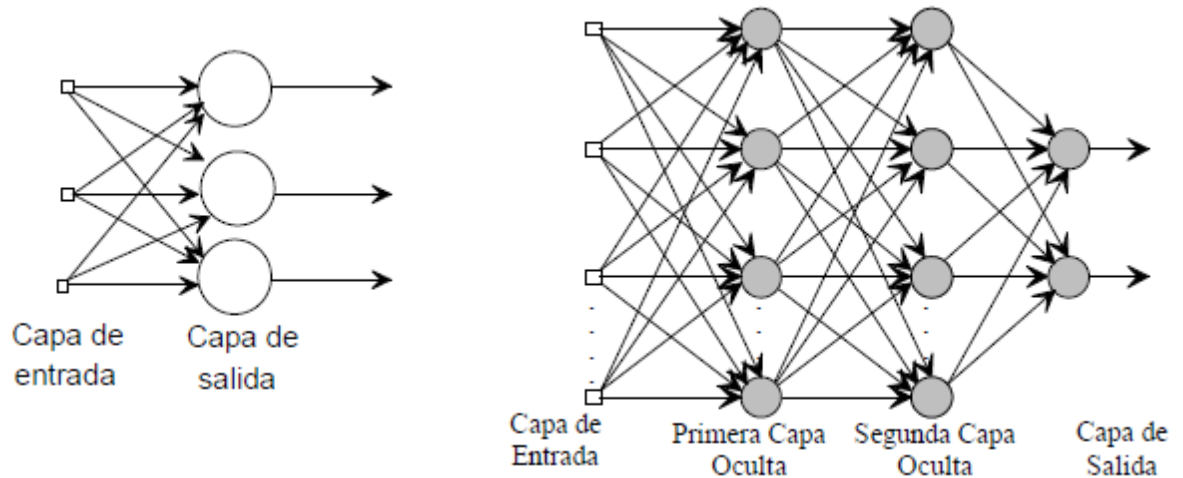
1.3.3 Arquitecturas neuronales

SEGÚN EL NÚMERO DE CAPAS

Red Neuronal Monocapa: corresponde a la red neuronal más sencilla ya que se tiene una capa de neuronas que proyectan las entradas a una capa de neuronas de salida donde se realizan diferentes cálculos. La capa de entrada por no realizar ningún cálculo, no se cuenta, de ahí el nombre de las redes neuronales con una sola capa. Una aplicación típica de este tipo de redes es como memorias asociativas.

Red neuronal Multicapa: Es una generalización de la anterior, existiendo un conjunto de capas intermedias entre la entrada y la salida (capas ocultas). Este tipo de red puede estar total o parcialmente conectada.

Figura 7.Esquema de una red neuronal monocapa y una red neuronal multicapa. Imagen tomada de [45].



SEGÚN EL TIPO DE CONEXIONES

Red Neuronal no recurrente: En esta red la propagación de las señales se produce solo en un sentido, no existiendo la posibilidad de realimentaciones. Estas estructuras no tienen memoria.

Red Neuronal Recurrente: Esta red está caracterizada por la existencia de lazos de realimentación. Estos lazos pueden ser entre neuronas de diferentes capas, neuronas de la misma capa o simplemente entre una misma neurona. Esta estructura recurrente la hace especialmente adecuada para estudiar la dinámica de sistemas no lineales.

SEGÚN EL GRADO DE CONEXIÓN

Redes neuronales totalmente conectadas: En este caso todas las neuronas de una capa se encuentran conectadas con las de la capa siguiente (redes no recurrentes) o con las de la anterior (redes recurrentes).

Redes parcialmente conectadas: Aquí no se da la conexión total entre las neuronas de diferentes capas [45].

1.3.4 Flujo de datos en las redes neuronales artificiales.

Redes alimentadas hacia delante (No recurrentes)

Las redes alimentadas hacia delante, generalmente conocidas como redes feedforward, son aquellas en las que, como su nombre indica, la información se mueve en un único sentido, desde la entrada hacia la salida. Estas redes están clásicamente organizadas en “capas”. Cada capa agrupa a un conjunto de neuronas que reciben sinapsis de las neuronas de la capa anterior y emiten salidas hacia las neuronas de la capa siguiente. Entre las neuronas de una misma capa no hay sinapsis.

En este tipo de redes existe al menos una capa de entrada, formada por las neuronas que reciben las señales de entrada a la red y una capa de salida, formada por una o más neuronas que emiten la respuesta de la red al exterior. Entre la capa de entrada y la de salida existen una o más capas intermedias.

En redes así construidas es evidente que la información sólo puede moverse en un sentido: desde la capa de entrada hasta la capa de salida, atravesando todas y cada una de las capas intermedias una sola vez.

El hecho de que no haya conexión entre las neuronas de una misma capa hace que no haya tiempos de espera en los que las neuronas están interactuando unas sobre otras hasta que toda la capa adquiera un estado estable. Se trata por tanto de redes rápidas en sus cálculos.

Redes con Retroalimentación total o parcial (Recurrentes)

En este tipo de redes los elementos pueden enviar estímulos a neuronas de capas anteriores, de su propia capa o a ellos mismos, por lo que desaparece el concepto de agrupamiento de las neuronas en capas. Cada neurona puede estar conectada a todas las demás; de este modo, cuando se recibe información de entrada a la red, cada neurona tendrá que calcular y recalcular su estado varias veces, hasta que todas las neuronas de la red alcancen un estado estable. Un estado estable es aquel en el que no ocurren cambios en la salida de ninguna neurona. No habiendo cambios en las salidas, las entradas de todas las neuronas serán también constantes, por lo que no tendrán que modificar su estado de activación ni su respuesta, manteniéndose así un estado global estable.

1.3.5 EL Aprendizaje en las redes neuronales. Existen dos fases en toda aplicación de las redes neuronales: la fase de aprendizaje o entrenamiento y la fase de prueba.

Fase de Aprendizaje: una característica de las redes neuronales es su capacidad de aprender. Aprenden por la actualización o cambio de los pesos sinápticos que caracterizan a las conexiones.

Los pesos son adaptados de acuerdo a la información extraída de los patrones de entrenamiento nuevos que se van presentando. Normalmente, los pesos óptimos se obtienen optimizando (minimizando o maximizando) alguna "función de energía". Por ejemplo, un criterio popular en el entrenamiento supervisado es minimizar el error cuadrático medio (least-square error) entre el valor deseado y el valor de salida de la red.

Fase de Prueba: Una vez calculados los pesos de la red, las neuronas de la última capa se comparan con la salida deseada para determinar la validez del diseño.

MÉTODOS DE APRENDIZAJE

En una red neuronal es necesario definir un procedimiento por el cual las conexiones del dispositivo varíen para proporcionar la salida deseada (algoritmo de aprendizaje). Los métodos de aprendizaje se pueden dividir en las siguientes categorías:

Algoritmos No supervisados

En estos algoritmos no se conoce la señal que debe dar la red neuronal (señal deseada). La red en este caso se organiza ella misma agrupando, según sus características, las diferentes señales de entrada. Estos sistemas proporcionan un método de clasificación de las diferentes entradas mediante técnicas de agrupamiento o clustering.

Algoritmos Supervisados

El aprendizaje supervisado presenta a la red las salidas que debe proporcionar ante las señales que se le presenten. Se observa la salida de la red y se determina la diferencia entre ésta y la señal deseada. Posteriormente, los pesos de la red son modificados de acuerdo con el error cometido. Este aprendizaje admite dos variantes: *Aprendizaje por refuerzo o aprendizaje por corrección*. En el aprendizaje por refuerzo sólo conocemos si la salida de la red se corresponde o no con la señal deseada, es decir, nuestra información es de tipo booleana (verdadero o falso). En el aprendizaje por corrección (regla delta), conocemos la magnitud del error y ésta determina la magnitud en el cambio de los pesos [44].

1.3.6 El perceptrón multicapa. El perceptrón multicapa es una red neuronal artificial (RNA) formada por múltiples capas, esto le permite resolver problemas que no son linealmente separables, lo cual es la principal limitación del perceptrón (también llamado perceptrón simple). El perceptrón multicapa puede ser totalmente o localmente conectado. En el primer caso cada salida de una neurona de la capa "i" es entrada de todas las neuronas de la capa "i+1", mientras que en el segundo cada neurona de la capa "i" es entrada de una serie de neuronas (región) de la capa "i+1".

Las neuronas de la capa oculta usan como regla de propagación la suma ponderada de las entradas con los pesos sinápticos w_{ij} y sobre esa suma ponderada se aplica una función de transferencia de tipo sigmoide, que es acotada en respuesta.

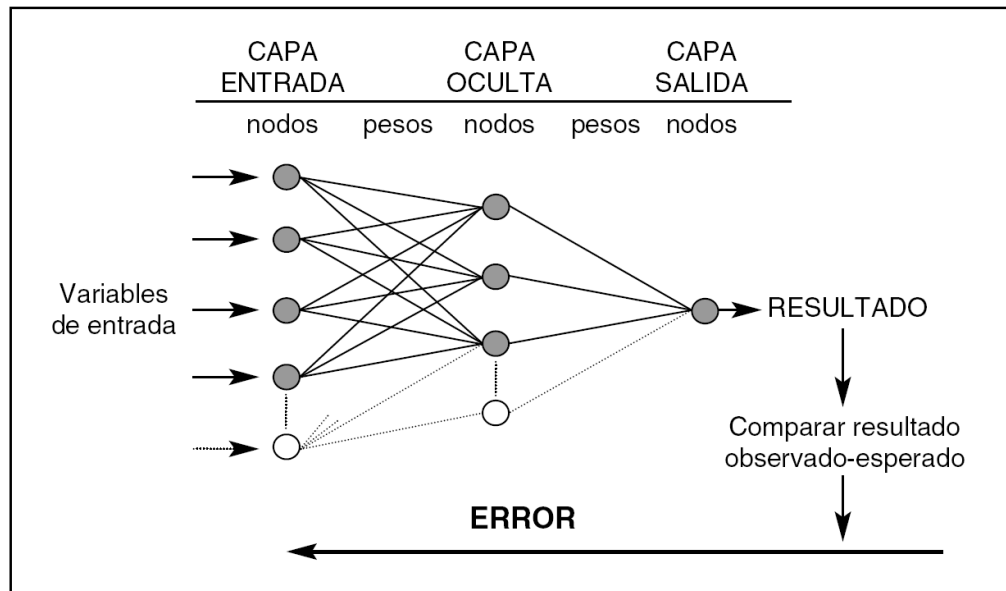
Las capas pueden clasificarse en tres tipos:

- **Capa de entrada:** Constituida por aquellas neuronas que introducen los patrones de entrada en la red. En estas neuronas no se produce procesamiento.
- **Capas ocultas:** Formada por aquellas neuronas cuyas entradas provienen de capas anteriores y cuyas salidas pasan a neuronas de capas posteriores.
- **Capa de salida:** Neuronas cuyos valores de salida se corresponden con las salidas de toda la red.

El algoritmo utilizado en el entrenamiento de estas redes es la propagación hacia atrás, también conocido como retropropagación del error (backpropagation) o regla delta generalizada), por ello, el perceptrón multicapa también es conocido como red de retropropagación [46].

En la figura 8 se esquematiza una red perceptrón multicapa unidireccional (feedforward) con retropropagación del error (backpropagation error).

Figura 8. Esquema de una red perceptrón multicapa unidireccional (feedforward) con retropropagación del error (backpropagation error). Tomada de [47]



1.3.7 Aplicaciones de las redes neuronales artificiales. Las redes neuronales se han convertido en un campo de investigación muy popular dentro de las ciencias computacionales, la neurobiología, el procesamiento de señales, la óptica, etc. Las RNAs son muy útiles en problemas en los que se asume una cierta tolerancia a la imprecisión y en los que tenemos un elevado número de datos de entrenamiento pero donde la aplicación de reglas rápidas y robustas no es posible. Las RNAs con una simple capa oculta son consistentes estimadores estadísticos para la regresión de funciones y, por consiguiente excelentes clasificadores binarios. Actualmente son usadas en procesos de control, ayuda en la decisión clínica, ayuda en discapacidades físicas, modelado de mercados financieros, reconocimiento de patrones, etc. [45]. Como se puede visualizar en la figura 9.

Figura 9. Algunos campos de investigación y aplicaciones de las RNAs.



2. METODOLOGÍA

2.1 LAS MUESTRAS

Fueron utilizadas dieciséis muestras de residuos de vacío de crudos colombianos representativos en el presente trabajo. Las concentraciones de V y Ni en cada muestra se presentan en la tabla 1. Estas concentraciones se determinaron por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Los residuos de vacío son sólidos oscuros que se calientan a 60 grados Celsius (para evitar su descomposición) hasta la fusión. Las muestras fundidas se ponen en portamuestras cilíndricos de 1 cm de diámetro y 5 mm de altura. Se consideraron 12 muestras (M-01, M-02, M-03, M-04, M-05, M-07, M-08, M-09, M-12, M-13, M-14 y M-16) para el modelo de predicción de Ni hasta una concentración de 236 ppm y 13 muestras (M-03, M-04, M-05, M-06, M-07, M-08, M-10, M-11, M-12, M-13, M-14, M-15 y M-16) para V hasta una concentración de 478 ppm. En la figura 10 se observan las muestras suministradas y su forma de preparación.

Tabla 1. Concentraciones de Ni y V de las muestras de fondos de vacío según ICP-AES.

Muestras	Ni (ppm)	V (ppm)
M-01	236.00	957.10
M-02	197.90	852.20
M-03	31.24	15.14
M-04	155.30	318.00
M-05	18.45	9.06
M-06	122.39	478.05
M-07	131.25	228.46
M-08	124.40	211.70
M-09	45.97	100.50
M-10	3.07	5.57
M-11	67.15	167.36
M-12	67.23	139.55
M-13	57.95	340.31
M-14	116.31	237.56
M-15	117.62	230.82
M-16	135.35	391.72

Figura 10. Muestras suministradas (a) y su preparación (b)



(a)



(b)

En las figuras 11 y 12 se observan los espectros de las muestras ordenados de mayor a menor concentración para el análisis cuantitativo de Níquel y Vanadio.

Figura 11. Espectros de las muestras de mayor a menor concentración para el análisis de Ni de acuerdo a la tabla 1.

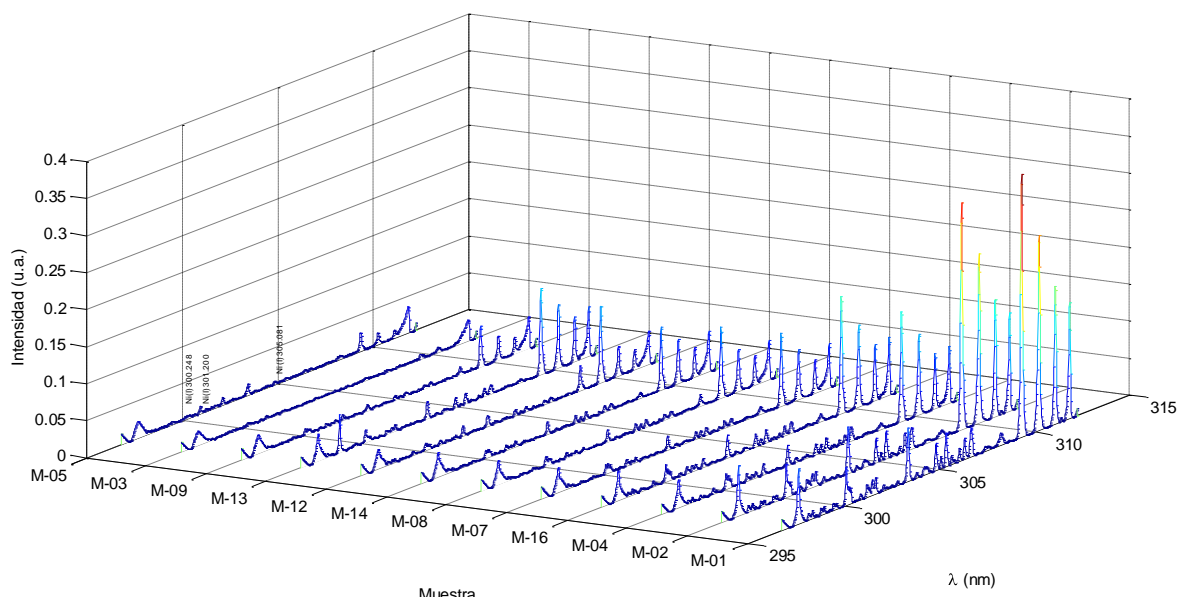
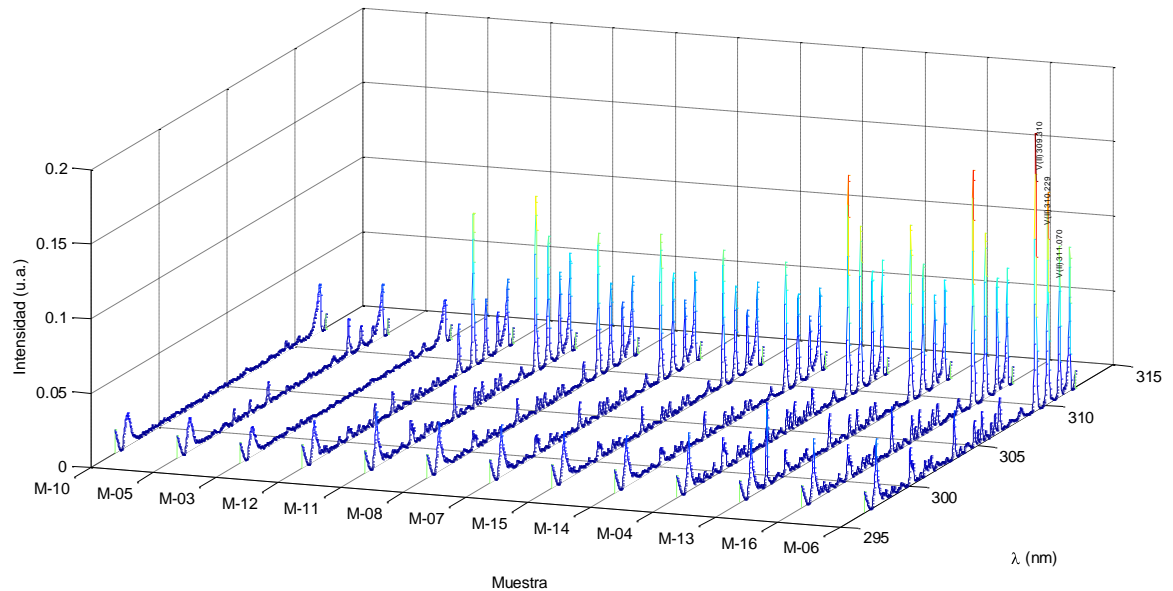


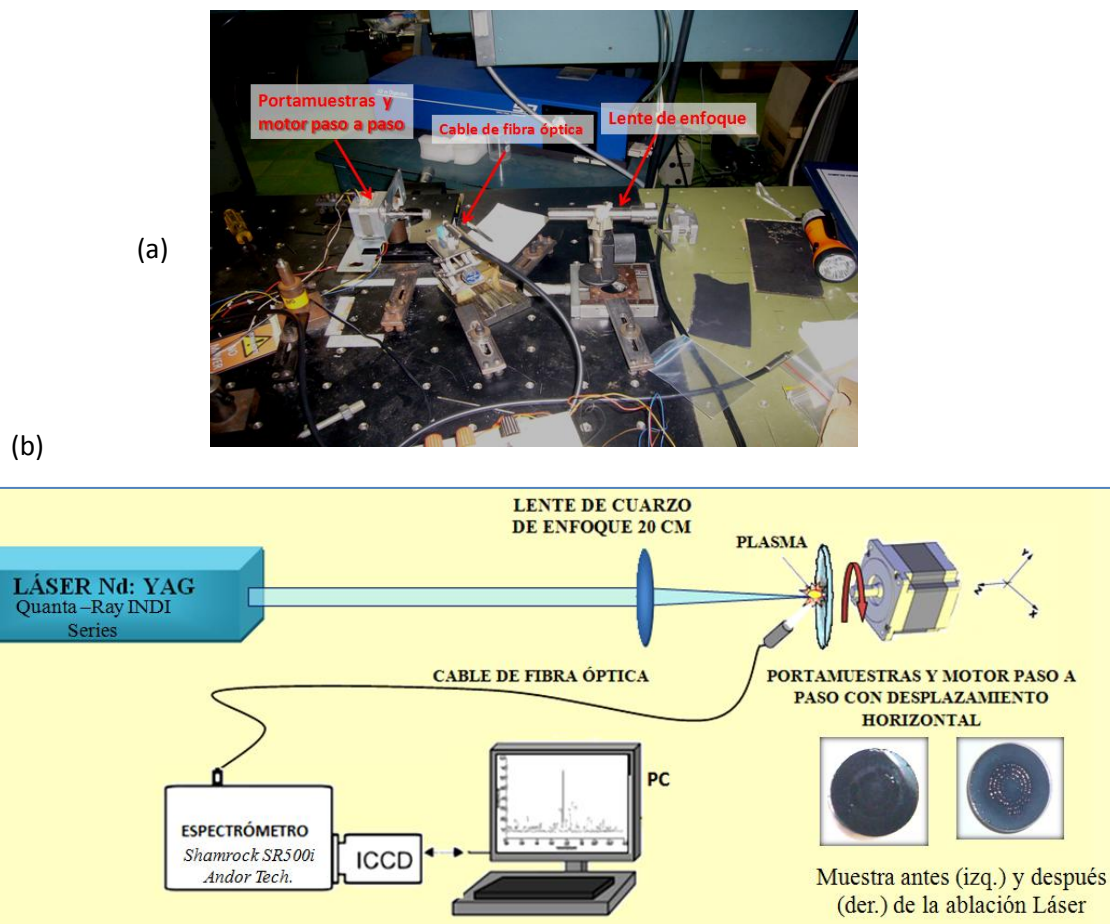
Figura 12. Espectros de las muestras de mayor a menor concentración para el análisis de V de acuerdo a la tabla 1.



2.2 SISTEMA LIBS

El segundo armónico de un láser Q-switched Nd: YAG (532 nm, 10 ns) se enfoca a través de una lente de cuarzo ($f \sim 200$ mm) en la superficie de la muestra dentro de una cámara de descarga, induciendo la formación de una pluma transitoria de plasma en una atmósfera de argón. La emisión del plasma se enfoca a través de una lente de cuarzo ($f \sim 50$ mm), se recoge con una fibra óptica de cuarzo, y se lleva a un espectrógrafo Czerny-Turner de 0,5 m (Shamrock 500i, Andor Technology). Para dispersar el espectro de emisión se emplea una rejilla de difracción de 2400 surcos / mm (resolución espectral 0,075 nm, la dispersión de 0,83 nm / mm, blazed a 250 nm), el cual se proyecta en el plano imagen del espectrógrafo y se registra con el detector de una cámara ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) con un arreglo de 1.024×256 píxeles (ISTAR DH720, Andor Technology). La energía del láser, el tiempo de retardo y la ventana integración temporal fueron 70 mJ / pulso, 1 μ s y 15 μ s, respectivamente. El montaje y su diagrama esquemático Figura 13.

Figura 13. Montaje experimental (a) y su esquema (b)



Para cada muestra, se registraron diez espectros y cada espectro se obtuvo por la acumulación de veinte disparos láser. El espectro del plasma se observó en las regiones entre 300 y 312 nm (para observar simultáneamente las líneas 300.248 nm, 301.200 nm y 305.081 nm del Ni (I) y las líneas 309.310 nm, 310.229 nm y 311.070 nm del V (II)). Antes del procesamiento por RNAs, se corrigieron las líneas base de los espectros y se normalizaron con respecto al área.

2.3 DISEÑO DE REDES NEURONALES

Se eligieron dos modelos de Perceptrón Multicapa (Multilayer Perceptron ,MLP-ANN), con 1000 como el número máximo de épocas para predecir las

concentraciones de níquel y vanadio en muestras de residuos de vacío de crudos. Con un modelo se emplearon áreas ajustadas de las líneas de Ni (I) 301,200 nm y 305,081 nm y para el V (II) las líneas 309,310 nm, 310,229 nm y 311,070 nm, y en otro modelo se utilizaron las intensidades de las líneas de los elementos, a saber, para el Ni (I): 300.248 nm, 301.200 nm, 305.081 nm, y para el V (II): 309.310 nm, 310,229 nm y 311,070 nm. Las salidas de la RNA fueron las concentraciones de los elementos considerados. Se utilizaron el paquete de software MATLAB 2007 (The MathWorks Inc.) junto con el Toolbox Neural Network, en el diseño y la ejecución de los modelos. Tres espectros por cada muestra de residuos de vacío de crudo (36 para Ni y 39 para V) fueron utilizados para el entrenamiento de la RNA. Para las capas de entrada y salida se utilizaron las funciones lineales, mientras que la función de transferencia tangente sigmoide se utilizó en la capa oculta. La etapa de entrenamiento de la red se realiza con el algoritmo de Levenberg-Marquardt mediante el criterio del gradiente descendiente de la función de error, el cual ajusta los pesos y biases.

Con el fin de caracterizar la capacidad de predicción y precisión del modelo se usaron el error de predicción relativo promedio (Relative Prediction Error, RPE) y la desviación estándar relativa promedio (Relative Standard Deviation, RSD), respectivamente:

$$REP \% = \frac{100}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \left| \frac{\hat{c}_i - c_i}{c_i} \right| \quad (1)$$

y

$$RSD \% = \frac{100}{N_{conc}} \sum_{k=1}^{N_{conc}} \frac{\sigma_{c_k}}{c_k} \quad (2)$$

Donde \hat{c}_i y c_i son las concentraciones predichas y medidas, respectivamente; N_t es el número de espectros de prueba, N_{conc} es el número de

concentraciones distintas y σ_{c_k} es la desviación estándar de la k-ésima concentración predicha en el conjunto de prueba.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 14 muestra el espectro LIBS típico obtenido con veinte disparos láser en la superficie de la muestra M-04. En este espectro, están etiquetadas algunas líneas analíticas de los elementos de interés. Por su parte, la Tabla 2 muestra el coeficiente de correlación lineal R, entre las concentraciones medidas mediante ICP-AES versus concentraciones estimadas utilizando arquitecturas de RNA con mejor rendimiento. También se muestra el número de capas y el número de neuronas en cada capa para cada RNA.

Figura 14. Promedio de tres espectros normalizados (por el área) de una muestra de fondo de vacío con concentración de Ni 155.3 ppm y concentración de V 318.0 ppm.

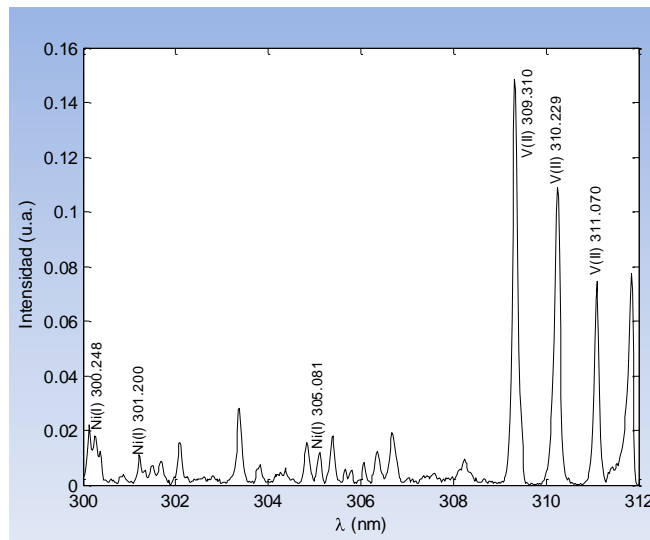


Tabla 2. Coeficiente de correlación entre las concentraciones predichas por los modelos propuestos versus las concentraciones determinadas por ICP-AES.

Elemento	Entrada	RNA	R
Ni	Intensidades	21-6-1	0.9946
	Áreas	2-11-1	0.9814
V	Intensidades	33-7-1	0.9972
	Áreas	3-22-1	0.9315

La figura 15 (a) - (d) muestra las concentraciones predichas de Ni y V según el modelo de redes neuronales artificiales en comparación con las concentraciones determinadas por ICP-AES. Las barras de error corresponden a la RSD de la concentración en cada muestra. La Tabla 3 presenta los valores del REP y de la RSD de las RNAs antes mencionados. El mejor desempeño se obtiene cuando los valores de la intensidad de las líneas de los elementos se usan en la entrada de la red.

Figura 15. Concentraciones predichas por el modelo de redes neuronales artificiales contra concentraciones determinadas por ICP-AES .Entrada de la red: Intensidades de Ni y V (a) and (c). Áreas de Ni y V (b) y (d).

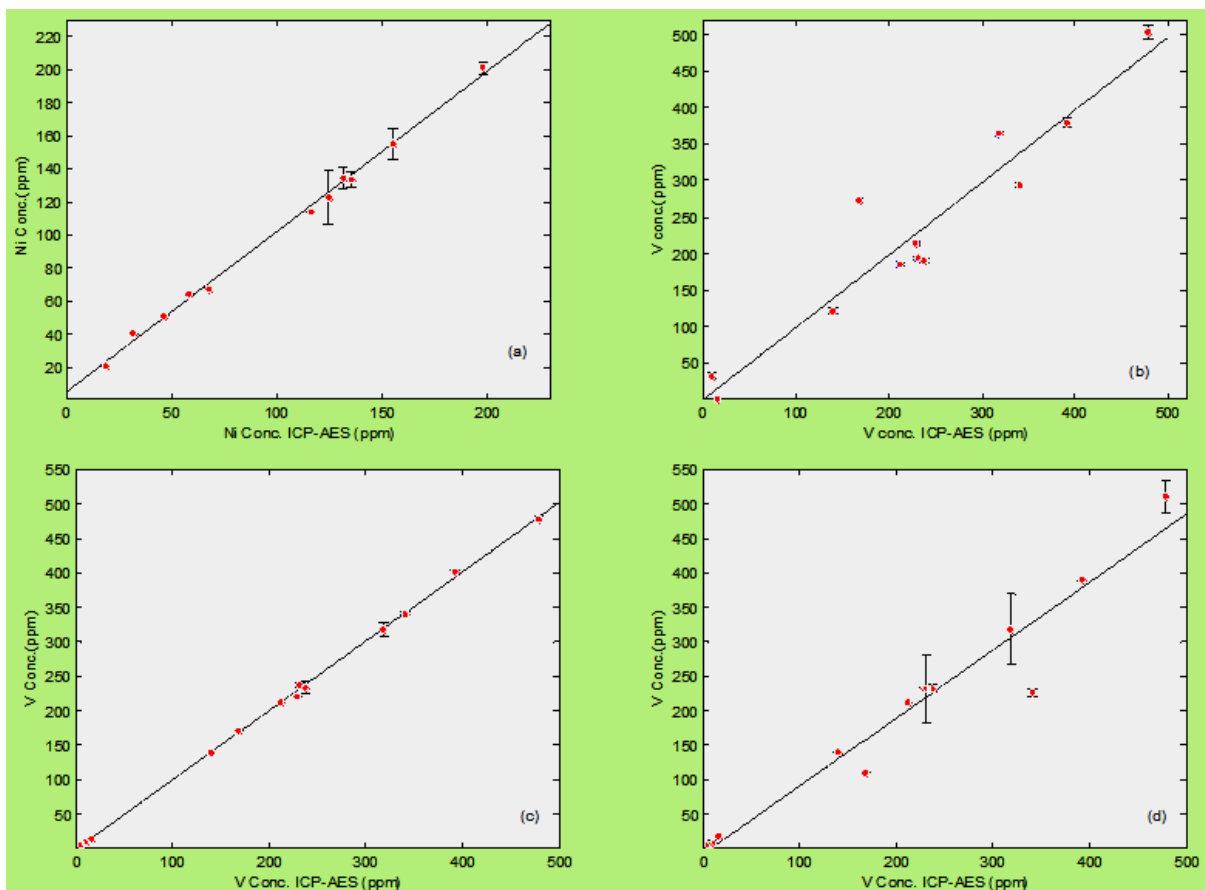


Tabla 3. Métricas de desempeño de los modelos de redes neuronales artificiales para predicción de Ni y V.

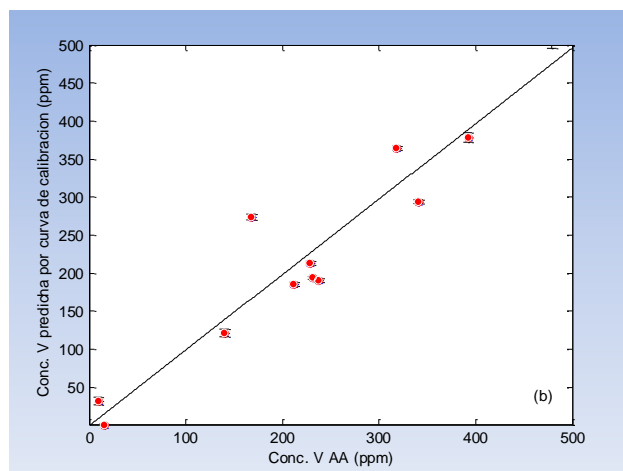
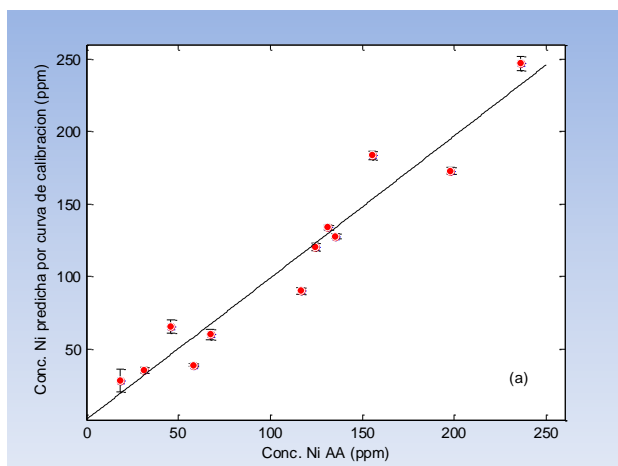
Elemento	Entrada	RNA	REP (%)	RSD (%)
Ni	Intensidad	21-6-1	6.95	3.54
	Áreas	2-11-1	12.90	11.40
V	Intensidad	33-7-1	4.39	2.43
	Áreas	3-22-1	12.26	11.15

Con el fin de comparar los resultados obtenidos con los modelos de predicción utilizando RNAs y la curva de calibración convencionales, se estiman los valores del coeficiente de correlación R entre la concentración predicha de Ni y V (Figura 16a y 16 b) por la curva de calibración convencional y la concentración medida por ICP-AES. Se ha construido la curva de calibración convencional utilizando las áreas de la líneas 305.081 nm del Ni y 311.070 nm del V en la región espectral observada aquí. Los respectivos coeficientes de correlación lineal entre estas dos medidas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Los coeficientes de correlación entre las concentraciones predichas de Ni y V, por el método de curva de calibración versus concentraciones determinadas por ICP-AES

Elemento	Línea (nm) (Área)	R
Ni	305.081	0.9685
V	311.070	0.9601

Figura 16. Concentraciones predichas por la curva de calibración contra concentraciones determinadas por ICP-AES. (a) Ni y (b) V



CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio muestran que el uso de LIBS y RNAs para análisis cuantitativo de níquel y vanadio en los residuos de vacío de crudos es factible y eficaz, logrando valores fiables de predicción de concentración con valores de error inferior al 5% y 7% para Ni y V, respectivamente.

Dos diferentes configuraciones de RNAs que usaban diferentes datos de entrada fueron empleadas: una, que utilizaba intensidades alrededor del pico correspondiente a las líneas Ni y V en el espectro LIBS, y otro, que utilizaba las áreas ajustadas de dos y tres picos de Ni y V, respectivamente. Los mejores resultados se alcanzaron usando intensidades en la entrada de la configuración de la RNA.

Los resultados obtenidos demuestran que LIBS-RNA puede alcanzar un alto grado de precisión en la cuantificación de Ni y V en muestras con la complejidad de los residuos de vacío de crudos. Esta precisión puede ser incluso mejor que el obtenido por métodos de correlación lineal.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con apoyo del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) y el Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS). El autor agradece al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por facilitar las muestras y el análisis ICP-AES.

RECOMENDACIONES

Después del desarrollo de este trabajo de investigación y con el ánimo de su posible aplicación, se enuncian las siguientes recomendaciones:

1. Emplear un conjunto amplio de muestras en lo posible certificadas.
2. Utilizar un montaje LIBS fijo para asegurar la repetibilidad del experimento.
3. Explorar otras ventanas espectrales para el estudio cuantitativo de Níquel y Vanadio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]GONDAL, M.A., HUSSAIN, T., YAMANI, Z.H, BAIG, M. A. Detection of heavy metals in arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy, *Talanta*, 69, 1072-1078, 2006.
- [2]CABRERA, E.R., FRANCO, J.F., MONDRAGÓN, F., FERNÁNDEZ, J.J. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque, *Revista Energética* 37, 39-51, 2007.
- [3]J.L. FABEC, M.L. RUSCHAK, "Determination of Nickel, Vanadium, and Sulfur in Crudes and Heavy Crude Fractions by Inductively Coupled Argon Plasma/Atomic Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry," *Anal. Chem.*
- [4]H.M. AL-SWAIDAN, "The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively-coupled plasma mass spectrometry," *Talanta*. 43, 1313-1319(1996).
- [5]C. DUYCK, N. MIEKELEY, C.L.P. SILVEIRA, P. SZATMARI, "Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions," *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1979-1990 (2002).
- [6]K. IWASAKI, K. TANAKA, "Preconcentration and X-ray fluorescence determination of vanadium, nickel and iron in residual fuel oils and in particulate material from oil-fired sources," *Anal. Chim. Acta* 136, 293-299 (1982).
- [7]E.R. DENOYER, L.A. SIEGEL, "Determination of sulfur, nickel and vanadium in fuel and residual oils by X-ray fluorescence spectrometry", *Anal. Chim. Acta* 192,361-366 (1987).

[8]M. TURUNEN, S. PERANIEMI, M. AHLGREN, H. WESTERHOLM, "Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion," *Anal. Chim. Acta* 311, 85-91(1995).

[9]M. BETTINELLI, P. TITTARELLI, "Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils," *J. Anal. At. Spectrom* 9, 805-812 (1994)

[10]I. LANG, G. SEBOR, V. SYCHRA, D. KOLIHOVA, O. WEISSER, "The determination of metals in petroleum samples by atomic absorption spectrometry : Part II. Determination of nickel," *Anal. Chim. Acta* 84, 299-305 (1976).

[11]O. OSIBANJO, S.E. KAKULU, S.O. AJAYI, "Analytical application of inorganic salt standards and mixed-solvent systems to trace-metal determination in petroleum crudes by atomic-absorption spectrophotometry," *Analyst*, 109, 127-129 (1984).

[12]N.S. KAKI, M.M. BARBOOTI, S.S. BAHA-UDDIN, E.B. HASSAN, "Determination of Trace Metals and Their Distribution in Heavy Crude Oil Distillates (350°C+) by Atomic Absorption Spectrophotometry," *Appl. Spectrosc.*, 43, 1257-1259 (1989).

[13]O. PLATTEAU, M. CARRILLO, "Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS," *Fuel* 74, 761-767 (1995).

[14]A. CIUCCI, M. CORSI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, A. SALVETTI AND E. TOGNONI, "New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, 53, 960–964 (1999).

[15]E. SCHENK AND J. ALMIRALL, "Elemental analysis of cotton by laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, 49, C153-C160, (2010).

[16]E. TOGNONI, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI AND V. PALLESCHI, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochimica Acta Part B*, 65, 1–14 (2010).

[17]E. TOGNONI, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, M. MUELLER, U. PANNE AND I. GORNUSHKIN, "A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochimica Acta Part B* 62, 1287–1302 (2007).

[18]L.J. RADZIEMSKI, "From LASER to LIBS, the Path of Technology Development", *Spectrochim. Acta B* 57, 1109-1113 (2002).

[19]P. INAKOLLU, T. PHILIP, A.K. RAI, F.Y. YUEH AND J.P. SINGH, "A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods," *Spectrochimica Acta Part B* 64 99-104(2009).

[20]E. C. FERREIRA, D.M.B.P. MILORI, E.J. FERREIRA, R.M. DA SILVA & L. MARTIN-NETO, "Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable laser induced breakdown spectroscopy system," *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 1216-1220 (2008).

[21]V. MOTTO-ROS, A.S. KOUJELEV, G.R. OSINSKI & A.E. DUDELZAK, "Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks," *Journal of the European Optical Society – Rapid Publications*, **3**, 08011 (2008).

[22]A. KOUJELEV, V. MOTTO-ROS, D. GRATTON & A. DUDELZAK, “Laser-induced breakdown spectroscopy as geological tool for field planetary analogue research”, *Canadian Aeronautics and Space Journal*, 55, 97–106 (2009).

[23]A. KOUJELEV, M. SABSABI, V. MOTTO-ROS, S. LAVILLE & S.L. LUI. “Laser-induced breakdown spectroscopy with artificial neural network processing for material identification” , *Planetary and Space Science*, 58, 682-690 (2010).

[24]Y. OH SEONG, , Y. FANG-YU AND P. JAGDISH, “Quantitative analysis of tin alloy combined with artificial neural network prediction,” *Appl. Opt.* 49, C36-C41(2010).

[25]I. PRASANTHI, P. THOMAS, K. R. AWADHESH, Y. Fang-Yu and P. Jagdish, “A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods,” *Spectrochimica Acta Part B* 64, 99–104(2009).

[26]J.B. SIRVEN, B. BOUSQUET, L. CANIONI, AND L. SARGER, “Laser induced breakdown spectroscopy of composite samples: Comparison of advanced chemometrics methods,” *Anal. Chem.* 78, 1462-1469 (2006).

[27]A. RAMIL, A.J. LÓPEZ AND A. YAÑEZ, “Application of artificial neural networks for the rapid classification of archeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS),” *Appl. Phys. A*, 92, 197-202 (2008).

[28]M. BOUERI, V. MOTTO-ROS, W.Q. LEI, Q.L. MA, L.J. ZHEN, H.P. ZENG AND J. YU. “Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network,” *Appl. Spectrosc.* 65, 307-314 (2011).

[29] http://www.quimica.es/enciclopedia/es/Destilaci%C3%B3n/#Destilaci.C3.B3n_a_vac.C3.ADo (A julio de 2010)

[30] http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/bitumen/bp_bitumen_spain/STAGIN_G/local_assets/downloads_pdfs/pq/produccion_de_betun.ppt (A julio de 2010)

[31] T.P. SOROKINA, L.A. BULUCHEVSKAYA, O.V. POTAPENKO AND V.P. DORONIN, "Conversion of Nickel and Vanadium Porphyrins under Catalytic Cracking Conditions", *Petroleum Chemistry* 50, 51-55(2010).

[32] DEMUTH, H., BEALE, M., HAGAN, M., *Neural Network Toolbox User's Guide: For use with MATLAB, Versión 4*, Ed The Math Works Inc., p. 22-36, 110-114, 2005.

[33] MARIELA RODRÍGUEZ Y JAMES WINEFORDNER. "Análisis Forense Elemental del Vidrio". *Revista de QUÍMICA*. Enero - Diciembre 2007. Pontificia Universidad Católica del Perú.

[34] EMILY R. SCHENK AND JOSE R. ALMIRALL, "Elemental analysis of cotton by laser-induced breakdown spectroscopy", *Appl. Opt.* 49, C153-C160 (2010).

[35] MICHELA CORSI, GABRIELE CRISTOFORETTI, MONTSERRAT HIDALGO, STEFANO LEGNAIOLI, VINCENZO PALLESCHI, AZENIO SALVETTI, ELISABETTA TOGNONI, AND CHIARA VALLEBONA, "Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique to Hair Tissue Mineral Analysis," *Appl. Opt.* 42, 6133-6137 (2003).

[36] ANNA P. M. MICHEL, MARION LAWRENCE-SNYDER, S. MICHAEL ANGEL, AND ALAN D. CHAVE, "Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous

solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters," Appl. Opt. 46, 2507-2515 (2007).

[37] FRANK C. DE LUCIA, JR., JENNIFER L. GOTTFRIED, CHASE A. MUNSON, AND ANDRZEJ W. MIZIOLEK, "Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues," Appl. Opt. 47, G112-G121 (2008).

[38] AARON S. EPPLER, DAVID A. CREMERS, DONALD D. HICKMOTT, MONTY J. FERRIS, AND AARON C. KOSKELO, "Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc. 50, 1175-1181 (1996).

[39] D. E. KIM, K. J. YOO, H. K. PARK, K. J. OH, AND D. W. KIM, "Quantitative Analysis of Aluminum Impurities in Zinc Alloy by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc. 51, 22-29 (1997).

[40]<http://andrealzcano.blogspot.com/2011/04/rna-redes-neuronales-artificiales.html>

[41]<http://ocw.ehu.es/enseñanzas-tecnicas/redes-neuronales-artificiales-y-sus-aplicaciones/contenidos/pdf/libro-del-curso>

[42] www.isa.cie.uva.es/~maria/redes_neuronales.ppt

[43] http://es.tldp.org/Presentaciones/200304curso-glisa/redes_neuronales/curso-glisa-redes_neuronales.pdf

[44] <http://sabia.tic.udc.es/mgestal/cv/RNATutorial/TutorialRNA.pdf>

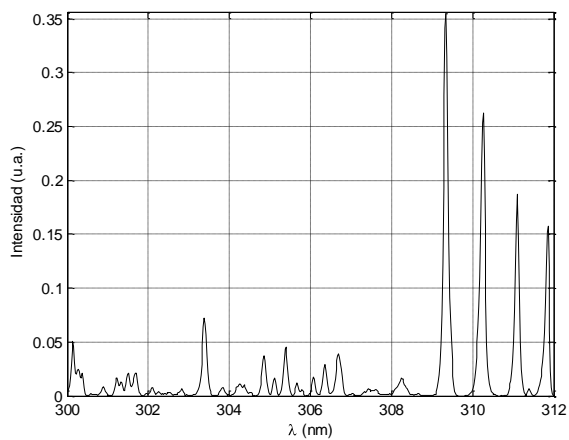
[45] http://ocw.uv.es/ingenieria-y-arquitectura/1-2/libro_ocw_libro_de_redes.pdf

[46] http://es.wikipedia.org/wiki/Perceptr%C3%B3n_multicapa

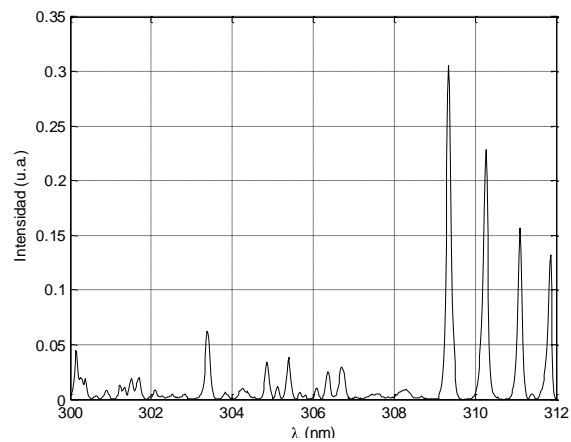
[47] <http://www.elsevier.es/es/revistas/medicina-intensiva-64/redes-neuronales-artificiales-medicina-intensiva-ejemplo-aplicacion-13071859-originales-2005>

ANEXOS

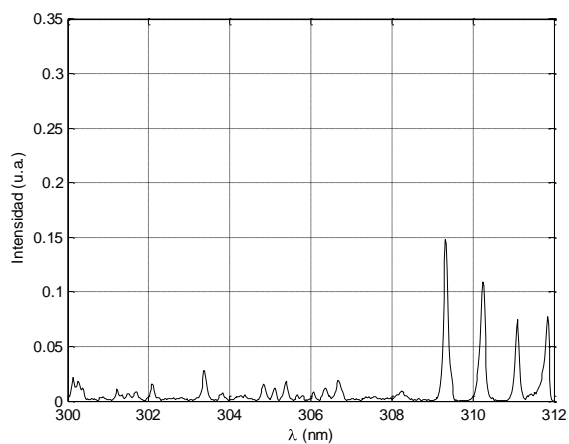
ANEXO 1: Espectros de las muestras de fondos de vacío empleados para la determinación de níquel



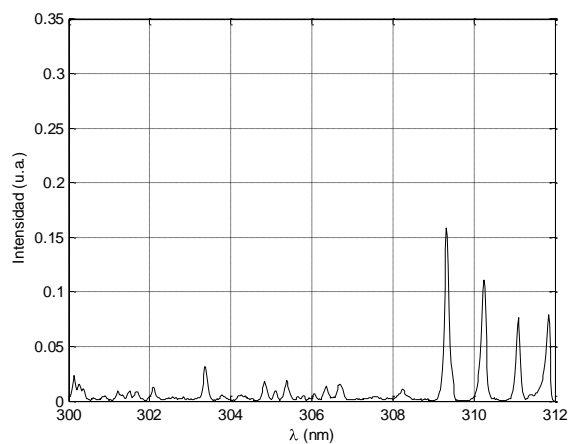
M-01: Ni 236 ppm-V 957.10 ppm



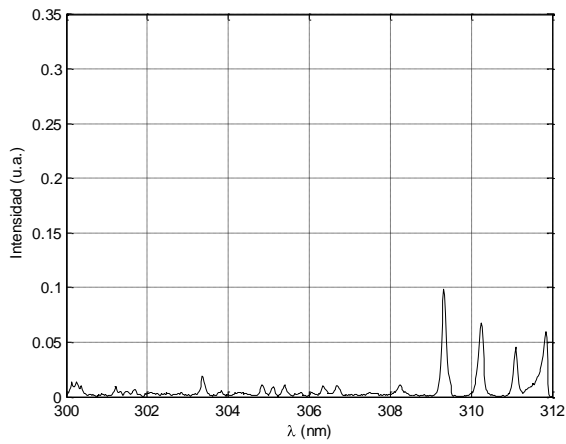
M-02: Ni 197.90 ppm- V 852.20 ppm



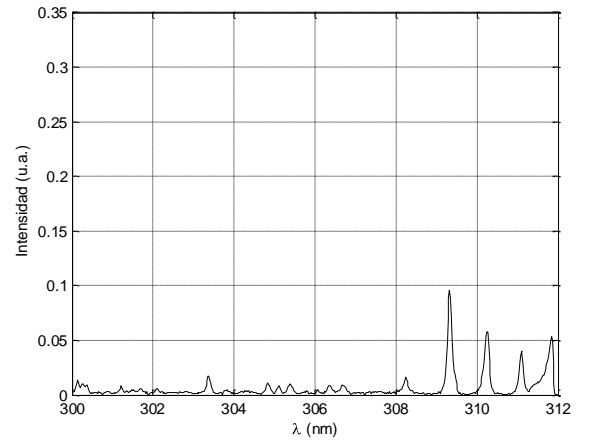
M-04: Ni 155.30 ppm- V 318.00 ppm



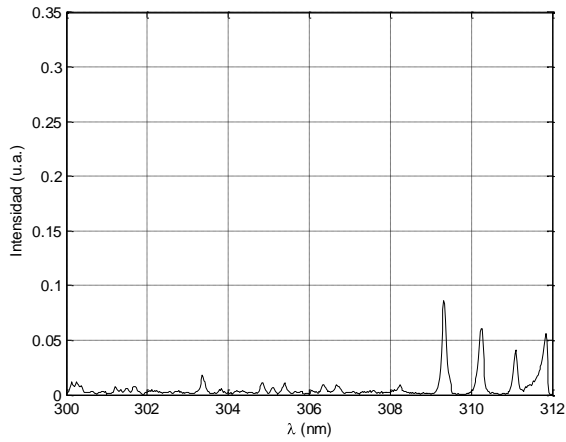
M-16: Ni 135.35 ppm- V 391.72 ppm



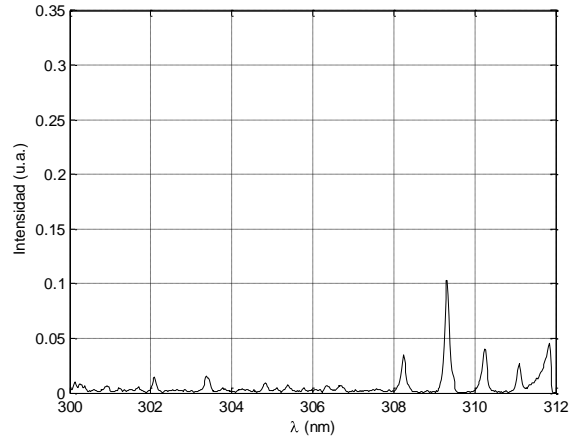
M-07: Ni 131.25 ppm- V 228.46 ppm



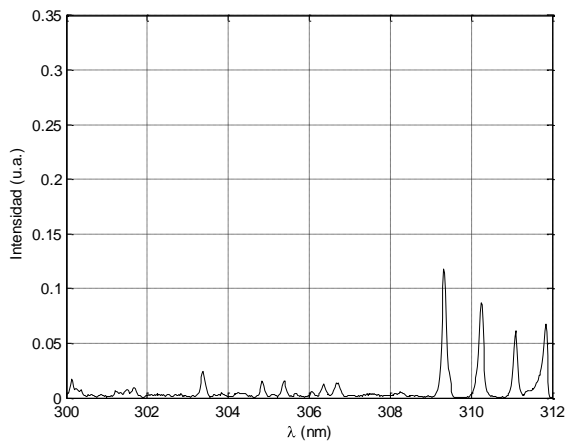
M-08: Ni 124.4 ppm- V 211.70 ppm



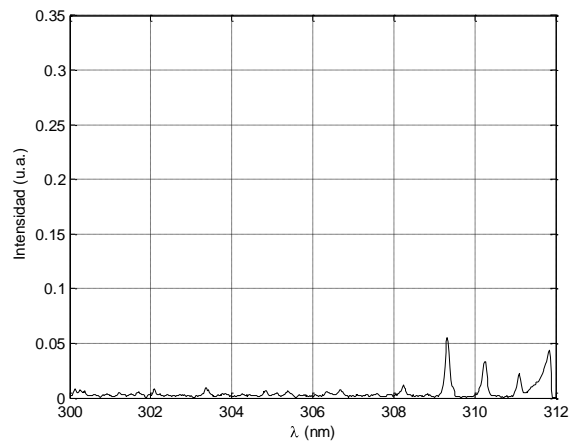
M-14: Ni 116.31 ppm- V 237.56 ppm



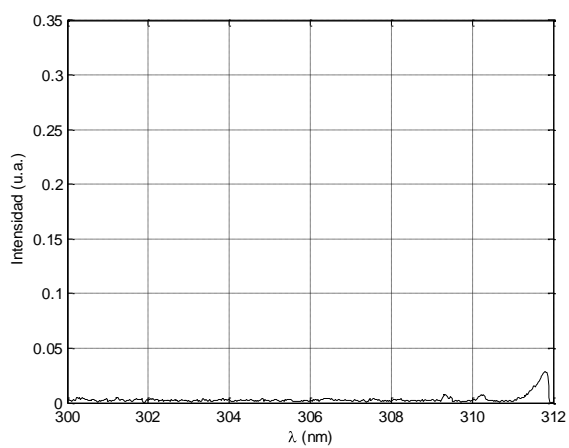
M-12: Ni 67.23 ppm- V 139.55 ppm



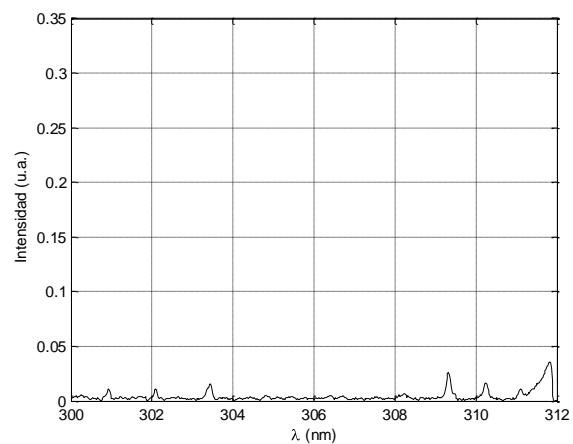
M-13: Ni 57.95 ppm - V 340.31 ppm



M-09: N 45.97 ppm - V 100.50 ppm

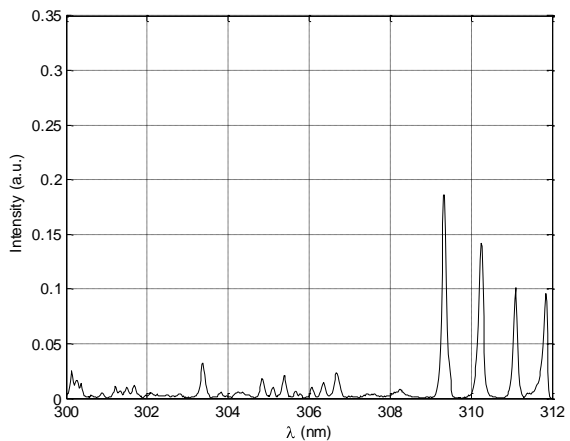


M-03: Ni 31.24 ppm - V 15.14 ppm

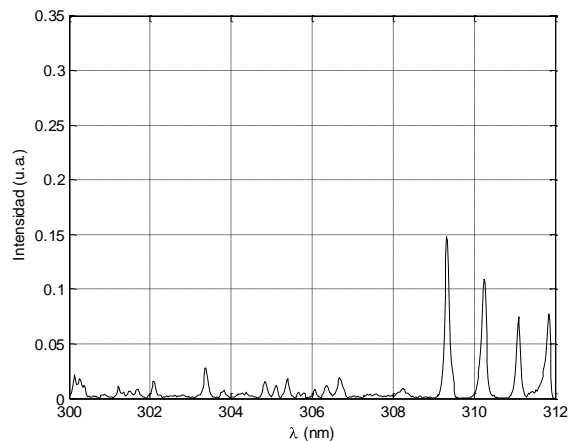


M-05: Ni 18.45 ppm – V 9.06 ppm

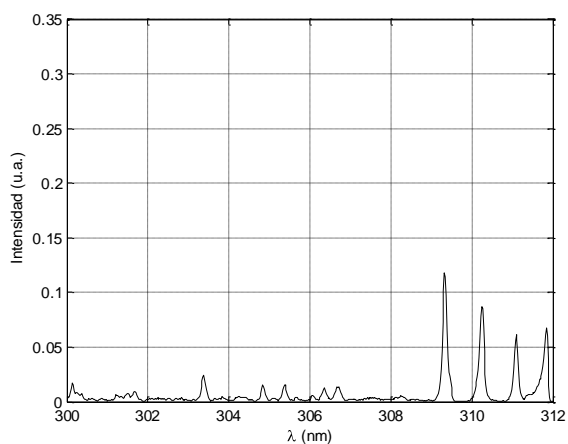
ANEXO 2: Espectros de las muestras de fondos de vacío empleados para la determinación de vanadio



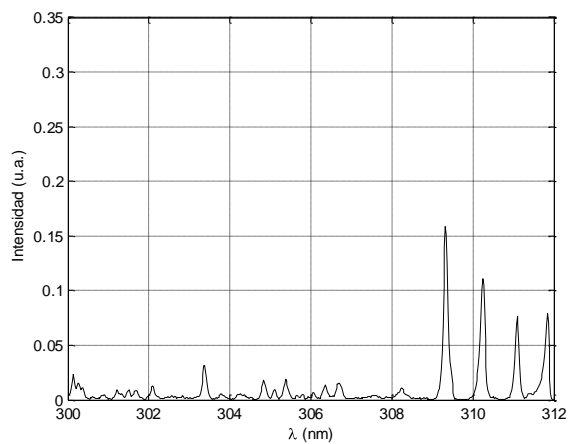
M-06: Ni 122.39 ppm- V 478.05ppm



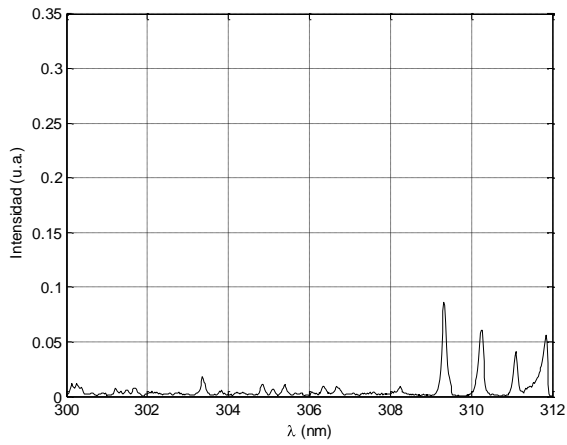
M-16: Ni 135.35ppm- V 391.72 ppm



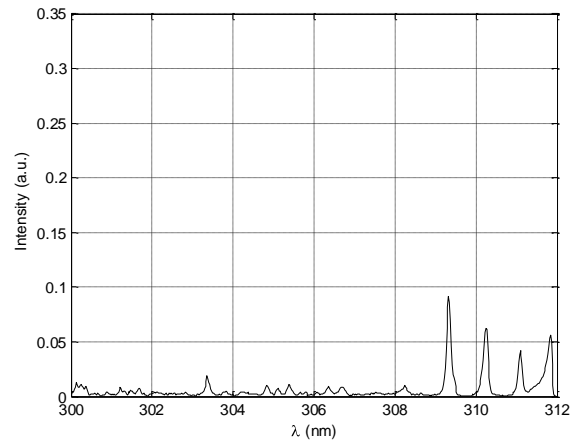
M-13: Ni. 57.95 ppm - V 340.31ppm



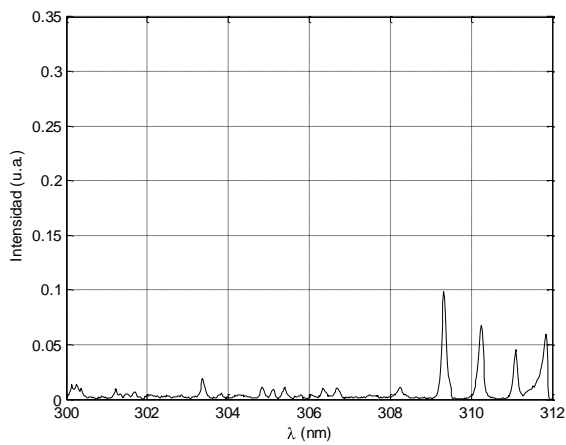
M-04: Ni 155.30 ppm- V 318.00 ppm



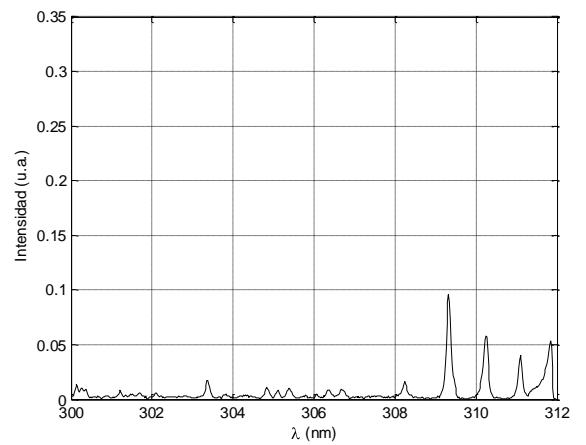
M-14: Ni 116.31ppm- V 237.56ppm



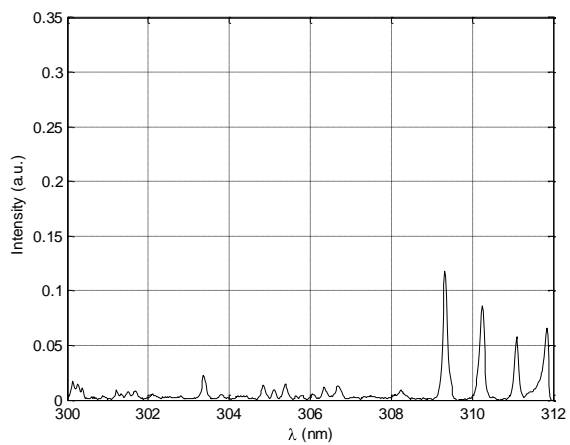
M-15: Ni. 117.62 ppm- V 230.82 ppm



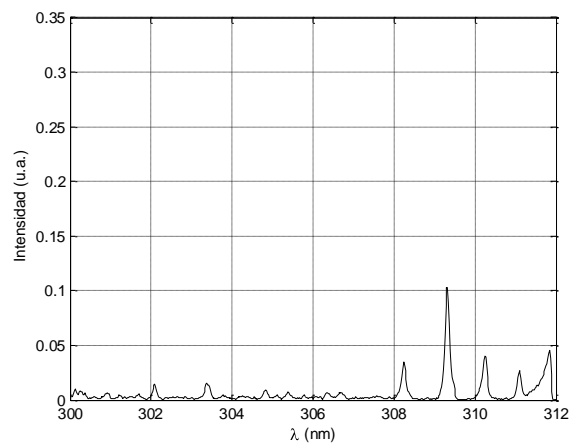
M-07: Ni 131.25 ppm- V 228.46ppm



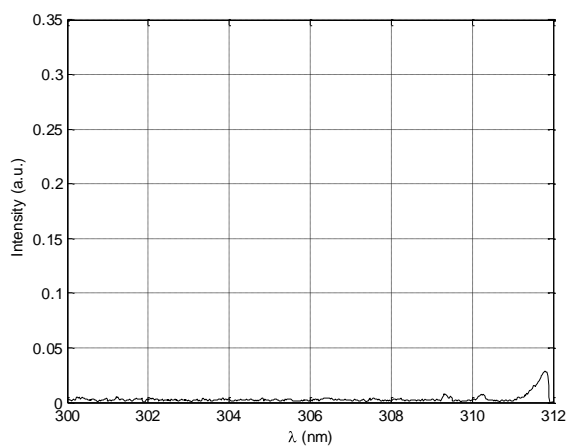
M-08: Ni 124.4 ppm- V 211.70 ppm



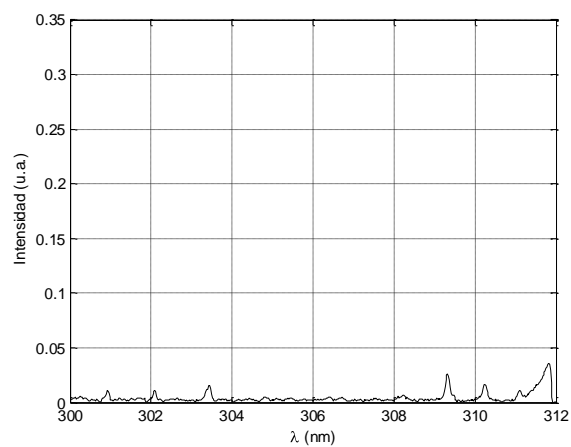
M-11: Ni 67.15 ppm- V 167.36 ppm



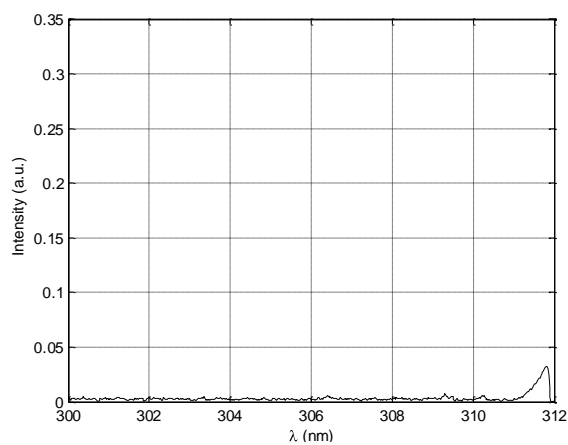
M-12: Ni 67.23 ppm- V 139.55 ppm



M-03: Ni 31.24 ppm- V 15.14ppm



M-05: Ni 18.45 ppm- V 9.06 ppm



M-10: Ni 3.07ppm- V 5.57 ppm

ANEXO 3: Códigos en MATLAB. los códigos para ni y v son análogos

CORRECCIÓN DE LA LÍNEA BASE

```
function z = baseline(y, s, p)
%Parámetros de entrada:y espectro de entrada.
%parámetro de suavizado:s, 1e2<s<1e9.
% Parámetro de asimetría: 1e-3<p<1e-1;
% Estimate baseline with asymmetric least squares

m = length(y);
D = diff(speye(m), 2);
w = ones(m, 1);
for it = 1:10
    W = spdiags(w, 0, m, m);
    C = chol(W + s* D'* D);
    z = C \ (C' \ (w .* y));
    w = p * (y > z) + (1 - p) * (y < z);
end
```

TRATAMIENTO DE ESPECTROS

```
clc
clear all
close all

zpadre='D:\Espectros_LIBS\Entrenamiento';
%Número de orden de los espectros seleccionados para predecir
concentración
%de Níquel
e=    [1     2     12     25     15     16     23     21     22     17     9
13  ];
%Concentración de Ni en ppm
concNi=[236 197.9 155.3 135.35 131.25 124.4 116.31 67.23 57.95 45.97
31.24 18.45 ];
cont=1;
for i=1:length(e)
    zzm=[zpadre, '\MM', num2str(e(i)), '\'];
    if exist(zzm, 'dir')~=0
        for cc=1:10
            z=[zzm, 'M', num2str(e(i)) , '_', num2str(cc), '.txt'];
            if exist(z, 'file')~=0
                fid=fopen(z);
                y=textscan(fid, '%f%f', 'Delimiter', ',');
                lambda=y{1};
                inten=y{2};
                paso=mean(diff(lambda), 1);
                area=sum(paso*inten);
                inten=inten/area;
                base=baseline(inten, 1e3, 1e-2);
                inten=inten-base; inten=inten.*(inten>0);
            end
        end
    end
end
```

```

                SNi(:,cont)=inten;
                %                drawnow;
                %                plot(lambda,SNi(:,cont)); title(z);
axis([min(lambda) max(lambda) 0 0.5]);
                %                pause(0.3)

                else
                end
                cont=cont+1;
                clear c
            end
            fclose('all');
        else
        end
    end
end
%cd D:\Espectros_LIBS\Niquel
% save espectrosNi SNi
% save concentracionesNi concNi
% save lambda lambda

clc
clear all
close all

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Preprocesamiento de datos
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% load espectrosNi
% load lambda
% [NF NC]=size(SNi);
Nc=12; %Número de concentraciones
Ne=10; %Número de espectros por concentración

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SS=SNi';
% m=1;
% cp=1:Ne;
% for i=1:Ne:(NC-(Ne-1))
%     A=SS(i:i+(Ne-1),:);
%     AA=A(cp,:);
%     SPNi(m,:)=mean(AA);
%     %     drawnow
%     %     plot(lambda,SPNi)
%     pause
%     m=m+1;
%     clear AA
% end
% save espectropromedioNi SPNi
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Promedio de grupos de espectros por concentración
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

% SS=SNi';
% m=1;
%cp=[1 10 5]; %conjunto de espectros para promediar (conjunto 1)
%cp=[3 9 6];
%cp=[2 4 7];
% cp=[5 8 ];
%
% for i=1:Ne:(NC-(Ne-1))
%     A=SS(i:i+(Ne-1),:);
%     AA=A(cp,:);
%     SP4(m,:)=mean(AA);
%     m=m+1;
%     clear AA
% end
% save espectroNi4 SP4

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
load espectropromedioNi
load lambda
%load espectroNi4
%SP=SP4;
SP=SPNi;
cont=1;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%
%centros=[164 208 390];% pixel centro línea Ni [300.248 301.200 305.081]
nm
% vecindad=3;

% for i=1:Nc
%     picos=[];
%     inten=SP4(i,:);
%     for n=1:length(centros)
%         a=centros(n)-3;
%         b=centros(n)+3;
%         s=inten(:,a:b);
%         lambda2s=lambda(a:b);
%         paso=mean(diff(lambda));
%         %picos=[picos,s];
%         plot(lambda(a:b),s,'-*');
%     end
%     %picosNi(cont,:)=picos;
%     areaNi4(cont,:)=area;
%     cont=cont+1;
% end

% save picosNi picosNi
% save picosNi4 picosNi4

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%%Areas por integración
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

centros=[ 208 390];% Para las áreas. Pixel centro, línea Ni [301.200
305.081] nm

sigma=0.08;
for i=1:Nc
    area=[];
    areap=[];
    inten=SP(i,:);
    for n=1:length(centros)
        a=centros(n)-8;
        b=centros(n)+8;
        s=inten(:,a:b);
        lambda2=lambda(a:b);
        G=inten(centros(n));
        cp=lambda(centros(n));
        g=G*exp(-((lambda2-cp)/sigma).^2);
        paso=mean(diff(lambda));
        %plot(lambda2,g,'*k',lambda2,s,'*');

[ar,FCNT]=quad(@ (x) curvagauss(x, cp, sigma, G), lambda(a), lambda(b), 1e-9);
        area=[area, ar];
    end
    %areaNi4(cont,:)=area;
    %areacalibra(cont,:)=area;
    cont=cont+1;
end
% save areaNi4 areaNi4
%save areacalibra areacalibra

```

DISEÑO Y EJECUCIÓN DE REDES NEURONALES

```

clc
clear all
close all
%=====
cd D:\Espectros_LIBS\Niquel
%=====
load concentracionesNi
%%Concentraciones
CC= repmat(concNi,1,3);
CV= repmat(concNi,1,4);
CV=CV';
Ne=4;
a=length(concNi);

% load picosNi

```

```

% load picosNi1
% load picosNi2
% load picosNi3
% load picosNi4
% P=[picosNi;picosNi1;picosNi2];
% VV=[picosNi3;picosNi4;picosNi1;picosNi2];

load areaNi
load areaNi1
load areaNi2
load areaNi3
load areaNi4
P=[areaNi;areaNi1;areaNi2];
VV=[areaNi3;areaNi4;areaNi1;areaNi2];
return
[NFD,NCD]=size(P');
[NFC NCC]=size(CC);

for raiz= 101 %la raiz 9 es seleccionada para áreas
    %la raiz 40 es la seleccionada para picos Ni
    m=1;
    for nco=11
        %nco 6 mejor resultado para picos Ni
        net = newff(minmax(P'),minmax(CC),nco,{'tansig'
'purelin'},'trainlm','learnngdm');
        %=====
        %Parámetros de la red
        %=====
        net.trainParam.epochs =1000;
        net.trainParam.goal =0.1; %0.001 ;
        net.trainParam.max_fail = 5;
        net.trainParam.mem_reduc = 1;
        net.trainParam.min_grad = 1e-10;
        net.trainParam.mu = 0.01;
        net.trainParam.mu_dec = 0.1;
        net.trainParam.mu_inc = 10;
        net.trainParam.mu_max = 1e10;
        net.trainParam.show = 1;
        net.trainParam.time = 240;
        net.performFcn = 'mse';
        net.divideFcn='';
        %=====
        rand('twister',raiz); net.IW{1,1}=rand(nco,NFD);
        rand('twister',raiz); net.LW{2,1}=rand(1,nco);
        rand('twister',raiz); net.b{1}=rand(nco,1);
        rand('twister',raiz); net.b{2}=rand(NFC,1);
        [net , tr] = train(net,P',CC);
        %%%%%%%%%%%Prueba o simulación de desempeño%%%%%%%%%%
        Oq=sim(net,P');
        Ov=sim(net,VV');
        Nc=length(P);
        Nv=length(CV);
        REC=(100/Nc)*sum(abs((Oq-CC)./CC),2) ;
        REP=(100/Nv)*sum(abs((Ov-CV)./CV'),2) ;
    end
end

```

```

        ss=( (Ov-CV') .^2/ (Ne-1));
        me=1;
        for cm=1:Ne:length(ss)
            s(:,me)=ss(cm:cm+Ne-1);
            me=me+1;
        end
        sss =sqrt(sum(s,1));
        RSD=(100/length(concNi))*sum(sss./concNi);
        metricasNi(m,:)=['nco' 'REC' 'REP' 'RSD'];
        m=m+1;
    end
    Hoja=['Raiz' num2str(raiz)];
    etiquetas={'nco' 'REC(Ni)' 'REP(Ni)' 'RSD(Ni)'};
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Niquel\resultadosNipicos_23_06_2011',etiqueta
s,Hoja,'A1:D1');
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Niquel\resultadosNipicos_23_06_2011',metricas
Ni,Hoja,'A2:D31');
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Niquel\resultadosNiarea_23_06_2011',etiquetas
,Hoja,'A1:D1');
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Niquel\resultadosNiarea_23_06_2011',metricasN
i,Hoja,'A2:D31');
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Vanadio\resultados_areasNigauss_30_06_2011',e
tiquetas,Hoja,'A1:D1');
%
xlswrite('D:\Espectros_LIBS\Vanadio\resultados_areasNigauss_30_06_2011',m
etricasV,Hoja,'A2:D31');

clear metricasNi
    raiz
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Resultados para picos
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% save net net
% save tr tr
% save Oq Oq
% save Ov Ov
% save CC CC
% save CV CV
% sss=100*sss./concNi
% save sss sss
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%Resultados para área
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% save neta net
% save tra tr
% save Oqa Oq
% save Ova Ov

```

```
% save CCa CC
% save CVa CV
% sss=100*sss./concNi;
% save sssa sss
```

ANEXO 4: Resultados de los barridos de la red neuronal al variar la raíz generadora de números randómicos (1-150) y el número de neuronas de la capa oculta (1-30) para obtener las mejores arquitecturas de red según las métricas REP Y RSD.

ÁREAS DE LAS LÍNEAS DE NÍQUEL

Neuronas capa oculta	REP(%)	RSD(%)	Raiz
3	14,13	15,27	31
3	14,13	15,27	124
4	14,11	12,12	22
4	14,84	14,34	64
4	13,82	12,36	70
4	14,12	12,13	98
4	14,12	12,13	132
4	14,10	12,12	25
4	13,82	12,36	129
5	14,86	12,69	8
5	13,94	11,23	44
5	14,50	10,27	77
5	13,94	11,23	44
7	14,27	10,55	27
7	14,17	10,32	29
7	14,48	9,38	63
7	13,35	10,45	57
8	13,52	10,66	65
10	14,88	10,00	148
11	12,90	11,41	101

INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS DE NIQUEL

Neuronas capa oculta	REP(%)	RSD(%)	Raiz
4	11,29	6,24	1
5	10,98	6,30	79
6	6,95	3,54	40
7	10,64	4,99	105
7	11,90	7,51	118
8	12,25	5,40	53
14	12,29	6,90	66
20	10,58	6,16	14
23	11,60	7,50	27
29	10,61	6,84	66

ÁREAS DE LAS LÍNEAS DE VANADIO

Neuronas capa oculta	REP (%)	RSD (%)	Raíz
4	14,36	58,22	120
6	13,43	14,76	93
6	13,57	15,01	109
6	13,74	15,31	144
7	14,88	11,63	11
7	12,86	11,73	22
7	13,75	29,37	82
7	12,92	11,65	122
7	14,89	27,85	132
7	14,65	86,58	149
8	14,47	18,91	54
11	14,59	17,74	75
22	12,26	11,15	24

INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS DE VANADIO

Neuronas capa oculta	REP (%)	RSD (%)	Raíz
4	11,60	5,94	92
5	8,89	3,85	118
7	6,41	5,64	61
7	4,39	2,43	68
8	8,06	4,94	53
9	9,82	4,59	14
10	8,12	5,48	79
10	11,22	6,95	92
12	9,52	5,37	40
13	9,91	5,61	105
15	10,22	4,74	27
15	6,53	4,62	131
16	8,90	6,18	1
19	7,17	5,16	66
22	9,11	7,14	14