



**Universidad de Las Palmas de Gran Canaria**

Doctorado en Empresa, Internet y Tecnologías de las Comunicaciones

**Título: Proceso de desmezclado no lineal de disoluciones  
mediante imágenes hiperespectrales.**

**Autor:** Karina Maribel Baños Rodríguez

Las Palmas de Gran Canaria - España

Diciembre del 2024









# Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

*Doctorado en Empresa, Internet y Tecnologías de las Comunicaciones*

Escuela de Doctorado de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

**Título: Proceso de desmezclado no lineal de disoluciones  
mediante imágenes hiperespectrales.**

**Autor:** Karina Maribel Baños Rodríguez

**Director:** Dr. Juan Ortega Saavedra

**Director:** Dr. Julio Esclarín Monreal

Las Palmas de Gran Canaria - España

Diciembre del 2024



*A mis padres, Norma y Gerardo por el esfuerzo de toda una vida para que yo pueda alcanzar mis metas.*

*A mi hermano, Santiago por su apoyo incondicional.*

*A mis sobrinos, Dylan y Luna, por todos los abrazos y risas que me dan aliento.*

*A Julio, mi gran amigo, gracias por su paciencia y apoyo.*

*A mis amigos, que con su pregunta favorita, ¿y qué tal llevas las tesis? seguidas de una palmada en la espalda me hacían saber que estaban pendientes de esta parte de mi vida en la que les tocó esperar un poco más para ir de paseo o tomar un café.*

***La gratitud es la memoria del corazón***

*Jean-Baptiste Massieu*



## Agradecimientos

*Como todo en la vida, las cosas que valen la pena suelen costar más esfuerzo y dedicación. Este trabajo es una de aquellas cosas que ha requerido parte de mí y parte de muchas personas que han estado a mi lado a lo largo de este camino, y sin lugar a dudas son lo mejor que me llevo de este proceso de aprendizaje.*

*Por ello, quiero agradecer a Julio Esclarín por su apoyo incondicional y dedicación, para mí es un referente como persona e investigador, y como no podía ser de otra manera gracias a Juan Ortega porque fue quien me dio la oportunidad de empezar este proyecto y quien me ha acompañado en este periodo de tiempo aportando su experiencia y talante.*

*Un especial agradecimiento al Dr. Nicolas Dobigeon por compartir su investigación y ayudarme a dar los primeros pasos en el mundo de las imágenes hiperespectrales.*

*Gracias al laboratorio de Termodinámica, al grupo CTIM (Centro de Tecnologías de la Imagen), al grupo DPDS (División de Procesado Digital de Señales), de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, y al Centro de Matemáticas Aplicadas de la Universidad Paris-Saclay, por acogerme para desarrollar este trabajo de investigación.*

*Al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, del Gobierno de España, por la beca recibida del programa FPI (BES-2016-079438) para realizar la investigación y la tesis doctoral en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.*

*Es imposible haber llegado a este fin de trayecto sin la compañía de mi familia y amigos. Es extraño, pero mientras escribo estas líneas, mi mente no recuerda los momentos en los cuales las cosas estaban atascadas o no iban como debían, solamente revivo los momentos en los que podía salir a flote y ahí están todos ustedes.*

*Muchas gracias, de corazón.*

*Karina*



# Índice general

Índice general	I
Índice de figuras	v
Índice de Tablas	vii
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	3
1.2. Propuesta metodológica . . . . .	4
1.3. Objetivo general . . . . .	6
1.4. Contexto y justificación . . . . .	6
1.5. Estructura de la Memoria de Tesis . . . . .	7
1.5.1. Capítulo 1. Introducción . . . . .	7
1.5.2. Capítulo 2. Marco Teórico . . . . .	7
1.5.3. Capítulo 3. Clasificación de sustancias puras mediante Machine Learning . . . . .	7
1.5.4. Capítulo 4. Estimación del número de endmembers . . . . .	10
1.5.5. Capítulo 5. Extracción de firmas espectrales y abundancias . . . . .	12
1.6. Contribuciones y relevancia . . . . .	13
Referencias . . . . .	16
<b>2. Marco teórico</b>	<b>17</b>
2.1. Introducción . . . . .	19
2.2. Espectro electromagnético . . . . .	19
2.3. Estudio vibracional . . . . .	21
2.3.1. Absorción en el Infrarrojo cercano . . . . .	24
2.4. Imágenes Hiperespectrales . . . . .	25
2.4.1. Modos de adquisición del cubo tridimensional . . . . .	26

2.4.2.	Modos de muestreo para la obtención de IH . . . . .	28
2.4.3.	Fuentes de luz . . . . .	28
2.4.4.	Dispositivos de dispersión de longitud de onda . . . . .	29
2.4.5.	Sensores . . . . .	30
	Referencias . . . . .	32
<b>3.</b>	<b>Clasificación de sustancias puras mediante Machine Learning</b>	<b>33</b>
3.1.	Introducción . . . . .	35
3.2.	Identificación de compuestos orgánicos en estado líquido . . . . .	36
3.3.	Procedimiento experimental . . . . .	38
3.3.1.	Materiales utilizados . . . . .	38
3.3.2.	Sistema Hiperespectral . . . . .	38
3.3.3.	Recipientes . . . . .	40
3.3.4.	Sistema de iluminación . . . . .	40
3.3.5.	Procedimiento de medición en laboratorio . . . . .	41
3.4.	Preprocesamiento de imágenes hiperespectrales . . . . .	41
3.4.1.	Calibración . . . . .	43
3.4.2.	Selección de una región de interés . . . . .	44
3.4.3.	Reducción de bandas en los extremos . . . . .	44
3.4.4.	Detección de valores atípicos . . . . .	45
3.4.5.	Suavizado . . . . .	47
3.4.6.	Normalización . . . . .	48
3.4.7.	Selección de bandas . . . . .	51
3.5.	Sistema de clasificación . . . . .	52
3.5.1.	Medidas del sistema de clasificación . . . . .	54
3.6.	Resultados y discusión . . . . .	55
3.6.1.	Influencia de la cantidad de líquido en el sistema de clasificación	55
3.6.2.	Estudio espacial . . . . .	59
3.6.3.	Estudio mediante reducción de características . . . . .	60
3.7.	Conclusiones . . . . .	63
	Referencias . . . . .	66
<b>4.</b>	<b>Estimación del número de endmembers.</b>	<b>67</b>
4.1.	Introducción . . . . .	69
4.2.	Estudio del ruido . . . . .	70
4.3.	Métodos destacados . . . . .	73
4.3.1.	HySIME . . . . .	73

4.3.2.	Incremental lattice source induction algorithm (ILSIA) . . . . .	73
4.3.3.	Uniform Manifold Approximation and Projection (UMAP) . . . . .	74
4.3.4.	Saliency-based autonomous endmember detection (SAED) . . . . .	75
4.3.5.	Modelos de desmezclado lineal y no lineal . . . . .	75
4.3.6.	Método propuesto NEEC . . . . .	77
4.4.	Experimentos . . . . .	82
4.4.1.	Base de datos real de líquidos . . . . .	83
4.4.2.	Base datos real de minerales . . . . .	88
4.4.3.	Base de datos de líquidos sintéticos . . . . .	90
4.4.4.	Base de datos sintética usando Synthesis tool . . . . .	91
4.5.	Resultados y discusión . . . . .	92
4.5.1.	Resultados de la base de datos real de líquidos . . . . .	92
4.5.2.	Resultados de la base de datos real de minerales . . . . .	95
4.5.3.	Resultados de la base de datos de líquidos sintéticos . . . . .	97
4.5.4.	Resultados de la base de datos sintética usando Synthesis tool . . . . .	100
4.6.	Conclusiones . . . . .	101
	Referencias . . . . .	104
<b>5.</b>	<b>Extracción de firmas espectrales y abundancias</b>	<b>105</b>
5.1.	Introducción . . . . .	107
5.2.	Métodos destacados basados en el modelo lineal . . . . .	107
5.2.1.	Métodos estadísticos . . . . .	108
5.2.2.	Métodos geométricos . . . . .	109
5.2.3.	Métodos de factorización de matrices . . . . .	110
5.3.	Métodos destacados basados en modelos no lineales . . . . .	111
5.3.1.	Modelos basados en Redes Neuronales y Aprendizaje Profundo . . . . .	111
5.3.2.	Modelos basados en geometría y optimización . . . . .	112
5.3.3.	Modelos de mezcla bilineal . . . . .	112
5.4.	Metodología del estudio propuesto . . . . .	113
5.4.1.	Iterated Constrained Endmembers . . . . .	114
5.4.2.	Minimum Volume Constrained Nonnegative Matrix Factorization . . . . .	115
5.4.3.	Gradient-based Nonnegative-Spectra Least-Squares Bilinear Matrix Factorization . . . . .	116
5.4.4.	Multiplicative Linear-Quadratic Non-negative Matrix Factorization . . . . .	118
5.4.5.	Algoritmo de desmezclado . . . . .	119
5.5.	Experimentos . . . . .	130

5.5.1. Criterios de evaluación . . . . .	131
5.6. Resultados y discusión . . . . .	133
5.6.1. Análisis de resultados de la extracción de endmembers . . . . .	133
5.6.2. Análisis de resultados de las abundancias . . . . .	137
5.7. Conclusiones . . . . .	138
Referencias . . . . .	143
<b>6. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>145</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	147
6.2. Trabajo Futuro y Recomendaciones . . . . .	149
<b>A. Apéndice capítulo 3</b>	<b>151</b>
<b>B. Apéndice capítulo 4</b>	<b>153</b>
B.1. Artículo publicado . . . . .	153

# Índice de figuras

1.1. Diagrama de flujo del primer estudio. . . . .	8
1.2. Diagrama de flujo del segundo estudio. . . . .	11
1.3. Diagrama de flujo del tercer estudio. . . . .	13
2.1. Campo eléctrico y campo magnético. . . . .	19
2.2. Espectro electromagnético . . . . .	20
2.3. Movimientos vibratorios de estiramiento. . . . .	24
2.4. Movimientos vibratorios de flexión. . . . .	24
2.5. Hipercubo . . . . .	25
2.6. Modos de adquisición del hipercubo. . . . .	27
3.1. Firmas espectrales en IR. . . . .	37
3.2. Sistema hiperespectral . . . . .	39
3.3. Recipientes y modo de iluminación. . . . .	40
3.4. Esquema de las acciones realizadas en el preprocesamiento de IH. . . . .	42
3.5. Espectros en la calibración en VNIR . . . . .	43
3.6. Espectros en la calibración en SWIR . . . . .	44
3.7. Selección de una ROI. . . . .	44
3.8. Detección de outliers en VNIR . . . . .	47
3.9. Detección de outliers en SWIR . . . . .	47
3.10. Espectros después del preprocesamiento. . . . .	50
3.11. Selección de bandas. . . . .	52
3.12. Overall accuracy en el estudio de profundidad en VNIR . . . . .	57
3.13. Métricas obtenidas con la muestra de 9.5 mm en VNIR . . . . .	57
3.14. Overall accuracy en el estudio de profundidad en SWIR . . . . .	58
3.15. Métricas obtenidas con la muestra de 15.5 mm en VNIR . . . . .	59
3.16. Overall accuracy obtenido en el estudio espacial en ambos rangos. . . . .	60
3.17. Métricas obtenidas en el estudio de reducción de características. . . . .	61

3.18. Matriz de confusión obtenida en el estudio de reducción de características.	62
4.1. Esquema del proceso experimental. . . . .	83
4.2. Mezclas conseguidas en laboratorio . . . . .	84
4.3. Sistema de adquisición hiperespectral. . . . .	85
4.4. Selección de una ROI . . . . .	86
4.5. Espectros de la base de datos real de líquidos . . . . .	87
4.6. Disposición de minerales para la adquisición de IH . . . . .	88
4.7. Espectros de la base de datos real de minerales . . . . .	89
4.8. Espectros de la base de datos de líquidos sintéticos. . . . .	91
4.9. Espectros de la base de datos sintética mediante Synthesis Tool . . . . .	92
4.10. Tasa de acierto en la base de datos real de líquidos . . . . .	93
4.11. Tasa de acierto en la base de datos real de minerales. . . . .	95
4.12. Tasa de acierto en mezclas sintéticas de líquidos de 2, 3 y 4 componentes	99
4.13. Tasa de acierto de las mezclas sintéticas con Synthesis Tool . . . . .	100
5.1. Esquema del proceso experimental. . . . .	114
5.2. Extracción de firmas espectrales de 2 endmembers . . . . .	134
5.3. Extracción de firmas espectrales de 3 endmembers . . . . .	135
5.4. Extracción de firmas espectrales de 4 endmembers . . . . .	136

# Índice de Tablas

3.1. Absorción infrarroja de grupos funcionales. . . . .	36
3.2. Propiedades de los compuestos orgánicos bajo estudio. . . . .	38
3.3. Especificaciones de las cámaras hiperspectrales . . . . .	40
3.4. Número de píxeles de los 5 líquidos en ambos rangos . . . . .	56
3.5. Resultados del estudio de profundidad y espacial. . . . .	63
4.1. Parámetros y restricciones de los modelos bilineales . . . . .	77
4.2. Propiedades de los líquidos puros . . . . .	84
4.3. Especificaciones de las cámaras hiperspectrales. . . . .	86
4.4. Resultados de la comparación de métodos en mezclas reales de líquidos . . . . .	94
4.5. Resultados de la comparación de métodos en mezclas reales de minerales . . . . .	96
4.6. Resultados de la comparación de métodos en mezclas sintéticas de 2 componentes . . . . .	97
4.7. Resultados de la comparación de métodos en mezclas sintéticas de 3 componentes . . . . .	98
4.8. Resultados de la comparación de métodos en mezclas sintéticas de 4 componentes . . . . .	98
4.9. Resultados de la comparación de métodos en mezclas sintéticas de Synthesis Tool . . . . .	101
5.1. Métricas del desmezclado de endmembers y cuantificación de abundancias . . . . .	133
A.1. Resultados del estudio de profundidad con el método SVM. . . . .	151
A.2. Resultados del estudio de profundidad con el método LS-SVM. . . . .	152
A.3. Resultados del estudio espacial. . . . .	152



# Lista de Acrónimos

**ANC** Abundance nonnegativity constraint

**ASC** Abundance sum-to-one constraint

**BIL** Band-interleaved-by-line

**BIP** Band-interleaved-by-pixel

**BLMM** Bilinear Mixing Models

**BSQ** Band Sequential

**CCD** Charge-Coupled Device

**CGA** Convex Geometry Analysis

**CMOS** Complementary metaloxide-semiconductor

**DIE** Divergencia de información espectral

**EMNets** Endmember Mixing Networks

**FIR** Far infrared

**GBM** General Bilinear Model

**Grd-NS-LS-BMF** Gradient-based Nonnegative-Spectra Least-Squares Bilinear Matrix Factorization

**GRU** Gated Recurrent Unit

**ICA** Independent Component Analysis

**ICE** Iterated Constrained Endmembers

**IH** Imagen hiperespectral

**ILSIA** Incremental lattice source induction algorithm

**IQR** Rango intercuartílico o Inter-Quartile Range

**IR** Infrared

**LQM** Linear Quadratic Mixing

**LS-SVM** Least-squares support-vector machine

**LSTM** Long Short-Term Memory

**LWIR** Long-Wave Infrared Radiation

**MCT** Mercury Cadmium Telluride

**MDL** Modelo de Desmezcla Lineal

**MNF** Minimum noise fraction

**MIR** Mid-Infrared Radiation

**ME** Mass espectrometry

**MVC-NMF** Minimum Volume Constrained Nonnegative Matrix Factorization

**NEEC** Number of endmembers by energy criteria

**NIPCGA** Nonlinear Iterative Partial Conjugate Gradient Analysis

**NIR** Near-Infrared Radiation

**NMR** Nuclear magnetic resonance

**PCA** Principal Component analysis

**PPNMM** Polynomial Post Nonlinear Mixture Model

**RNN** Recurrent neural networks

**SAM** Spectral Angle Mapper

**SISAL** Simplex Identification via Split Augmented Lagrangian

**SCA** Sparse Component Analysis

**SAED** Saliency-based autonomous endmember detection

**SGA** Simplex Growing Algorithm

**SIH** Sistema de imágenes hiperespectrales

**SRH** Shockley–Read–Hall

**SVM** Support-vector machines

**SWIR** Short wavelength infrared

**UMAP** Uniform Manifold Approximation and Projection

**USGS** United States Geological Survey

**UV** Ultraviolet

**VCA** Vertex Component Analysis

**VIS** Visible

**VNIR** Visible and Near-Infrared



# Resumen

Las imágenes hiperespectrales se han convertido en una herramienta crucial para el análisis detallado de compuestos químicos, permitiendo obtener firmas espectrales únicas de cada sustancia. En particular, el estudio de compuestos orgánicos líquidos mediante esta tecnología ofrece un gran potencial en aplicaciones industriales, ambientales y biomédicas. Esta tesis explora el uso de imágenes hiperespectrales para el análisis de compuestos orgánicos líquidos, desarrollando metodologías para el desmezclado espectral de mezclas homogéneas. En primer lugar, se realizó una clasificación de líquidos orgánicos puros (hidrocarburos, alcoholes y ésteres) con una precisión del 95-99 % usando machine learning, a pesar de no incluir longitudes de onda del infrarrojo medio y lejano. Luego, se propuso el método "Number of Endmembers by Energy Criteria" (NEEC) para estimar el número de componentes en disoluciones, con un 86.6 % de precisión en escenarios no lineales complejos. Finalmente, se implementó un enfoque progresivo para extraer firmas espectrales y abundancias en mezclas de 2 a 4 componentes, alcanzando alta precisión en escenarios de baja y media complejidad. Estos avances destacan el potencial de las imágenes hiperespectrales para aplicaciones en química analítica, control de calidad y monitoreo ambiental.



# Abstract

Hyperspectral imaging has become a crucial tool for the detailed analysis of chemical compounds, allowing for the identification of unique spectral signatures of each substance. Specifically, the study of liquid organic compounds using this technology offers significant potential for industrial, environmental, and biomedical applications.

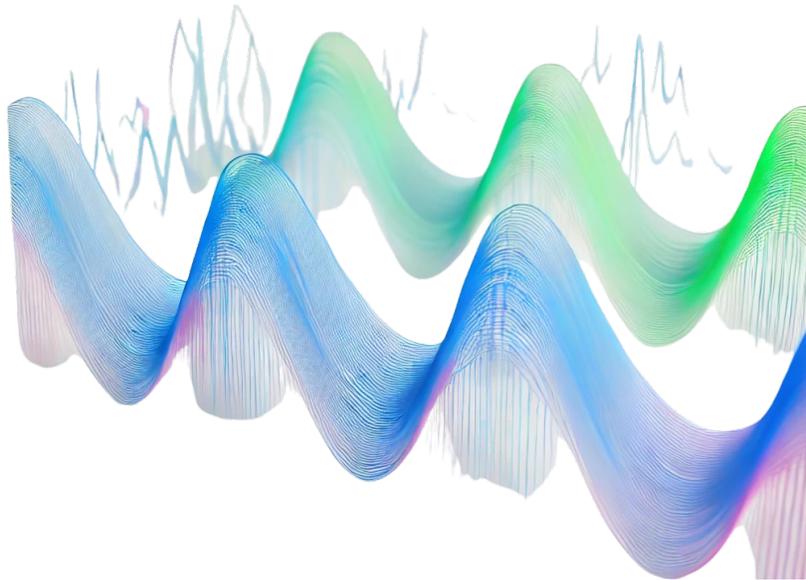
This thesis explores the use of hyperspectral imaging for analyzing liquid organic compounds by developing methodologies for spectral unmixing of homogeneous mixtures. First, a classification of pure organic liquids (hydrocarbons, alcohols, and esters) was performed with an accuracy of 95-99% using machine learning, despite not including mid- and far-infrared wavelengths. Then, the "Number of Endmembers by Energy Criteria" (NEEC) method was proposed to estimate the number of components in solutions, achieving an accuracy of 86.6% in complex nonlinear scenarios. Finally, a progressive approach was implemented to extract spectral signatures and abundances in mixtures of 2 to 4 components, achieving high accuracy in low- and medium-complexity scenarios. These advancements underscore the potential of hyperspectral imaging for applications in analytical chemistry, quality control, and environmental monitoring.



# Capítulo 1

## Introducción

---





## 1.1. Antecedentes

En los últimos años, las técnicas de imágenes hiperespectrales han adquirido una gran relevancia en diversas áreas científicas debido a su capacidad para capturar información espectral detallada de los materiales en estudio. Estas técnicas generan imágenes donde cada píxel contiene un espectro continuo que abarca una amplia gama de longitudes de onda, permitiendo identificar firmas espectrales únicas de los compuestos analizados con notable precisión.

Este enfoque es especialmente útil en el análisis de compuestos químicos, abriendo un abanico de aplicaciones industriales, ambientales y biomédicas [1].

Los avances recientes en este campo han impulsado el uso de imágenes hiperespectrales en áreas como la agricultura de precisión, la exploración geológica, la monitorización de la calidad de los cultivos y la detección elementos/compuestos contaminantes en el agua, y otros.

Particularmente, las técnicas de desmezclado espectral son fundamentales para la gestión de la calidad del agua, ya que permiten identificar y cuantificar contaminantes como aceites, productos químicos, sólidos en suspensión e hidrocarburos.

Esta capacidad destaca, de manera muy especial, la importancia de la tecnología en la gestión de recursos hídricos, facilitando tanto la detección temprana de la contaminación como la evaluación detallada de su alcance e impacto [2, 3].

Sin embargo, hasta donde sabemos, no se ha llevado a cabo ningún estudio utilizando tecnología hiperespectral en el infrarrojo cercano y corto (380-2500 nm) para la detección y clasificación de sustancias líquidas puras y disoluciones de compuestos de diferente naturaleza química que presentan características propias debido a su estructura molecular. En esta investigación se ha comprobado la utilidad y eficacia de emplear la técnica hiperespectral en la identificación y caracterización de sustancias puras, aunque solo de tres grupos/clases de compuestos orgánicos, hidrocarburos saturados o alcanos, alcoholes primarios y ésteres de cadena corta. Asimismo, se han realizado disoluciones sintéticas con el fin de utilizar técnicas de desmezclado espectral para identificar en este caso, no solo aspectos cualitativos del sistema, obteniendo información sobre los compuestos que constituyen la disolución o mezcla, sino también su caracterización cuantitativa, es decir, la proporción de cada uno de ellos en esa disolución.

## 1.2. Propuesta metodológica

El trabajo de investigación realizado para la obtención del Grado de Doctora, se centra en la obtención de imágenes hiperespectrales para:

- Identificar disoluciones de compuestos orgánicos en estado líquido, caracterizando los componentes puros en esas mezclas.
- Extraer sus firmas espectrales y determinar sus abundancias. Este tipo de análisis es fundamental en contextos donde las sustancias suelen encontrarse en disolución, como ocurre realmente en los procesos industriales o en investigaciones ambientales.

La metodología empleada combina técnicas de machine learning y análisis espectral, junto con un preprocesamiento exhaustivo de las imágenes hiperespectrales, para resolver los desafíos asociados a la mezcla espectral y optimizar la precisión en la identificación y clasificación de los compuestos [4].

En una primera etapa de este trabajo de Tesis Doctoral se propone la caracterización de compuestos orgánicos puros en las bandas del visible e infrarrojo cercano (VNIR) cuyo rango varía entre 380 y 1000 nm y del infrarrojo de onda corta (SWIR) cuyo rango varía entre 900 a 2500 nm, a pesar de que las firmas espectrales más detalladas suelen encontrarse en longitudes de onda superiores a los 2500 nm, correspondientes a las bandas del infrarrojo medio (MIR) y largo (LWIR).

El objetivo es analizar si la información espectral obtenida en estos rangos es suficiente para diferenciar compuestos orgánicos, considerando el desafío que supone la escasa variabilidad espectral entre estos compuestos en los rangos estudiados. Para ello, se han empleado técnicas avanzadas de tratamiento de imágenes y algoritmos de aprendizaje automático, evaluando su capacidad para discriminar entre los compuestos seleccionados.

En el procesamiento de imágenes hiperespectrales, uno de los enfoques más utilizados es el Modelo de Desmezclado Lineal (MDL). Este modelo asume que cada píxel de una imagen hiperespectral es una combinación lineal de firmas espectrales puras, denominadas endmembers, y sus respectivas fracciones de abundancia o concentración. A través de esta aproximación matemática, es posible estimar la fracción de cada componente en cada píxel, proporcionando información detallada sobre la composición y distribución de los endmembers.

Aunque el MDL es adecuado para escenarios lineales, puede ofrecer aproximaciones iniciales en aplicaciones donde existen interacciones no lineales. Por ejemplo, el modelo

propuesto por Hapke linealiza el comportamiento no lineal de mezclas íntimas, considerando que el espectro observado de un píxel es una combinación lineal ponderada de los espectros de los endmembers [5, 6].

Sin embargo, el modelo lineal presenta limitaciones importantes al aplicarse a escenas con mezclas íntimas. En estos casos, las interacciones complejas de la luz, como las reflexiones múltiples entre materiales cercanos, no son capturadas adecuadamente, lo que puede ocasionar errores en la clasificación de componentes y en la estimación de abundancias. Para abordar estas limitaciones, los modelos de mezcla no lineal, como los bilineales y cuadrático-lineales, incorporan términos que representan interacciones de segundo orden y otros efectos complejos, mejorando así la precisión en la identificación y cuantificación de componentes [7].

En este contexto, se desarrolló el método denominado Number of Endmembers by Energy Criteria (NEEC) [8], que utiliza el análisis de valores propios para estimar el número de endmembers en disoluciones líquidas homogéneas no lineales. Estas disoluciones se obtuvieron combinando líquidos puros, como alcoholes, hidrocarburos y ésteres, en diversas proporciones. Un aspecto destacado del método NEEC es que no requiere parámetros específicos, ya que se basa en una transformación de los valores propios de la matriz de correlación de una muestra para calcular un funcional a partir de estos valores [9].

Mediante esta transformación, se genera una secuencia que refleja la relación entre los valores consecutivos del funcional calculado. El número estimado de endmembers se determina identificando el índice del valor máximo en dicha secuencia.

Para validar este enfoque, se utilizaron tanto imágenes reales como simuladas, obtenidas de colecciones propias y de bases de datos externas. Los espectros simulados fueron generados utilizando el modelo Linear Quadratic Mixing (LQM), que captura aspectos no lineales presentes en los experimentos. Además, se llevó a cabo una comparación exhaustiva con otros métodos existentes para evaluar la eficacia y robustez del método NEEC propuesto.

Finalmente, para superar las limitaciones de los modelos lineales en escenarios complejos, este trabajo introduce un enfoque híbrido que combina modelos lineales y no lineales. Inicialmente, se utiliza un algoritmo lineal para obtener estimaciones preliminares de los endmembers y sus abundancias. Posteriormente, se incorpora un modelo bilineal [10] para considerar interacciones de segundo orden y, finalmente, un modelo cuadrático [11] refina las abundancias al incorporar efectos de mayor complejidad. Este enfoque progresivo permite una identificación y cuantificación más precisa de los componentes en entornos donde los modelos lineales son insuficientes.

### 1.3. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo doctoral es desarrollar y evaluar enfoques para el desmezclado espectral de disoluciones en estado líquido utilizando imágenes hiperespectrales. Un aspecto clave de este trabajo es la creación de bases de datos de compuestos orgánicos, abarcando tanto sustancias puras como mezclas en distintas proporciones, lo que garantiza la disponibilidad de un conjunto de datos representativo para el análisis. Este objetivo contempla la estimación del número de endmembers presentes en las mezclas, la extracción de sus firmas espectrales y la determinación de sus abundancias, combinando técnicas avanzadas de machine learning y análisis espectral con un preprocesamiento riguroso de las imágenes hiperespectrales.

### 1.4. Contexto y justificación

Las imágenes hiperespectrales permiten analizar tanto propiedades físicas como químicas de los materiales al aprovechar la información contenida en cada longitud de onda registrada. En el caso de disoluciones de compuestos orgánicos líquidos, sus características espectrales son altamente dependientes de su composición química, especialmente en el rango infrarrojo (IR), donde los grupos funcionales tienen una fuerte absorción característica.

No obstante, la presencia de mezclas y las interferencias ópticas que se producen en entornos experimentales complejos pueden dificultar la extracción de esta información de manera directa, de ahí la importancia del procesamiento avanzado de las imágenes y el uso de algoritmos que permitan mejorar la precisión del análisis.

En este sentido, el desmezclado espectral ha sido ampliamente investigado en aplicaciones como la teledetección, donde la identificación de minerales y vegetación a partir de imágenes hiperespectrales es un tema de gran interés.

Sin embargo, su aplicación a líquidos de naturaleza orgánica es relativamente reciente, y los métodos existentes presentan limitaciones cuando se trata de mezclas homogéneas o cuando las relaciones entre los componentes no son estrictamente lineales. Por lo tanto, este trabajo de investigación se dirige en la búsqueda de avances en este campo, desarrollando y aplicando nuevas metodologías que permitan mejorar la precisión del análisis en estas circunstancias.

## 1.5. Estructura de la Memoria de Tesis

En esta sección se describe el contenido de esta Memoria de Tesis Doctoral. Se plantea como una serie de subsecciones para clarificar mejor su contenido, aunque especialmente en los dos primeros no se genere una información densa sino solo indicativa de los comienzos del documento.

### 1.5.1. Capítulo 1. Introducción

El **Capítulo 1** introduce los fundamentos de esta Memoria de Tesis Doctoral, comenzando con los antecedentes que justifican el estudio y destacando los aspectos de conocimiento que motivan la propuesta científica. Se presenta el objetivo general, acompañado de una contextualización y justificación que resalta la relevancia del problema abordado y su impacto potencial en el ámbito científico y práctico.

Además, se describe de forma general la metodología utilizada y se ofrece una descripción simple del contenido de los diferentes capítulos que componen el documento. Finalmente, se subrayan las contribuciones principales del trabajo, enfatizando su importancia en el avance del conocimiento y sus posibles aplicaciones en el área de estudio.

### 1.5.2. Capítulo 2. Marco Teórico

En el **Capítulo 2** se analiza el espectro electromagnético y su interacción con la materia, destacando la región del IR para caracterizar enlaces y grupos funcionales mediante la espectroscopía vibracional. También aborda el uso de imágenes hiperespectrales (IH) como herramienta avanzada para combinar información espacial y espectral, explorando sus modos de adquisición y tecnologías clave, como fuentes de luz, dispositivos de dispersión y sensores, esenciales para el análisis y la caracterización molecular.

### 1.5.3. Capítulo 3. Clasificación de sustancias puras mediante Machine Learning

El primer estudio de este trabajo se presenta en el **Capítulo 3** donde se plantea la clasificación de un conjunto de compuestos orgánicos puros (hidrocarburos, alcoholes y ésteres) utilizando imágenes hiperespectrales y técnicas de machine learning. La figura 1.1 representa el diagrama de los principales procesos de este estudio.

Para este análisis, se utilizaron cámaras hiperespectrales que cubren longitudes de onda en el rango de 400 a 2500 nm, es decir, en los rangos VNIR y SWIR. Estos rangos

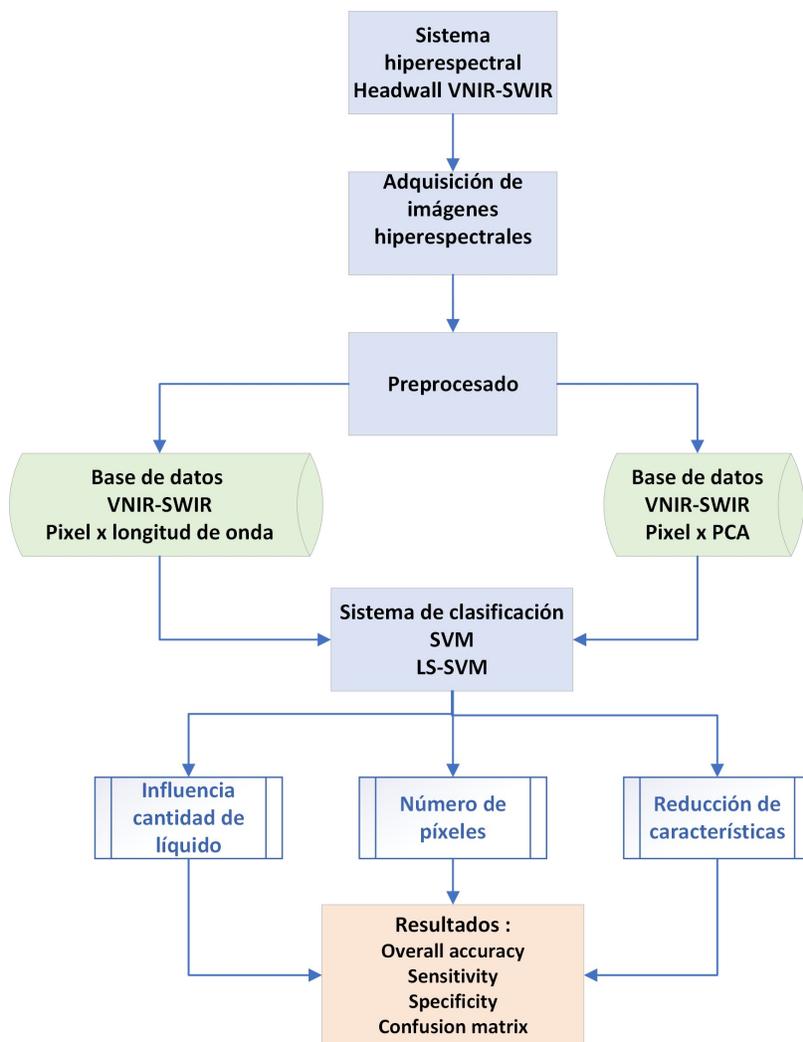


Figura 1.1: Diagrama de flujo del primer estudio.

ofrecen información valiosa sobre las propiedades de los líquidos, pero no abarcan la región MIR y LWIR, donde tradicionalmente se encuentran las firmas espectrales más específicas de los compuestos, como los grupos funcionales.

A pesar de que las firmas espectrales más importantes de los compuestos orgánicos en estado líquido suelen hallarse en longitudes de onda superiores a 2500 nm (en las bandas MIR y LWIR), este trabajo representa una contribución novedosa porque, hasta donde tenemos conocimiento, no se ha realizado ningún estudio previo utilizando tecnología hiperspectral en el rango 400-2500 nm para la detección y clasificación de sustancias puras en estado líquido.

Este hecho constituye un aporte significativo, ya que demuestra que es posible obtener información útil para la clasificación de compuestos orgánicos puros en un rango

espectral donde la firma espectral no es la más fuerte ni característica. Esto amplía las posibilidades de aplicar cámaras hiperespectrales comerciales, que generalmente operan en este rango, para la identificación de compuestos líquidos sin necesidad de trabajar en el MIR y LWIR.

Para optimizar el análisis, se realizaron tres estudios preliminares:

- **Influencia de la cantidad de líquido:** Se investigó cómo la variación en la profundidad afecta la calidad de las imágenes hiperespectrales y la precisión de los algoritmos de clasificación. La profundidad del líquido influye en la cantidad de luz que atraviesa la muestra y, por tanto, en la información espectral recogida.
- **Número de píxeles:** Se determinó el número óptimo de píxeles necesarios por imagen para maximizar la precisión de la clasificación, buscando un equilibrio entre la cantidad de información y el ruido presente en los datos.
- **Reducción de características (wrapping):** A partir de los resultados de los dos estudios anteriores, se aplicaron técnicas de reducción de características para mejorar la eficiencia del clasificador y reducir la complejidad computacional sin comprometer la precisión.

Para llevar a cabo las etapas mencionadas, se generaron dos bases de datos:

- La primera base de datos se construyó con matrices de dimensión  $P \times C$ , donde  $P$  es el número de píxeles y  $C$  las componentes principales obtenidas mediante análisis de la varianza explicada acumulada. Esta base de datos se utilizó para evaluar los efectos de la profundidad del líquido y el número de píxeles en la precisión de clasificación.
- La segunda base de datos se formó con matrices de dimensión  $P \times L$ , donde  $L$  son las longitudes de onda. Esta base de datos se utilizó para aplicar técnicas de reducción de características y evaluar su impacto en el rendimiento de los clasificadores.

Ambas bases de datos incluyeron imágenes adquiridas con cámaras hiperespectrales en los rangos VNIR y SWIR. Posteriormente, se aplicó un minucioso preprocesamiento de las imágenes, que incluyó la calibración, la selección de regiones de interés, eliminación de bandas ruidosas, suavizado y reducción de bandas mediante PCA, así como la normalización de los datos.

Una vez preprocesadas las imágenes, se compararon dos algoritmos de aprendizaje automático: SVM (Máquinas de Soporte Vectorial): Algoritmo ampliamente utilizado en clasificación de datos complejos. LS-SVM (Máquina de Soporte Vectorial por Mínimos-Cuadrados): Una variación que simplifica el cálculo optimizando el proceso de minimización.

#### 1.5.4. Capítulo 4. Estimación del número de endmembers

El **Capítulo 4** de esta tesis se enfoca hacia uno de los aspectos fundamentales del desmezclado espectral: la estimación del número de endmembers en disoluciones homogéneas de compuestos líquidos orgánicos.

El desafío principal en este tipo de análisis radica en determinar con precisión cuántos endmembers forman parte de una mezcla, lo cual es un paso esencial para la correcta identificación de los compuestos y la extracción de sus firmas espectrales.

El trabajo de investigación de este capítulo dio lugar a una publicación en la revista *Biomedical Signal Processing* de la editorial Elsevier, ver anexo B.1.



Biomedical Signal Processing and Control

Volume 95, Part A, September 2024, 106386



En el esquema que se presenta en la página siguiente, se muestran los diferentes procesos llevados a cabo para completar este estudio.

Se desarrolló un nuevo método no supervisado denominado NEEC, diseñado específicamente para mejorar la precisión en la estimación de endmembers en imágenes hiperespectrales. Este método se basa en el análisis de valores propios y emplea un enfoque energético para detectar el número de endmembers presentes en una muestra. A diferencia de otros métodos existentes en la literatura, el enfoque de NEEC introduce un concepto de energía que aprovecha la información de la matriz de correlación espectral de los datos, lo que permite una estimación más robusta, especialmente en mezclas con comportamientos no lineales.

Para evaluar el rendimiento del método NEEC, se llevaron a cabo experimentos tanto con mezclas reales obtenidas en laboratorio, como con mezclas sintéticas generadas a partir de la base de datos de compuestos orgánicos puros. Además, para asegurar una evaluación exhaustiva, se utilizaron bases de datos externas que simulan condiciones geológicas reales y espectros simulados:

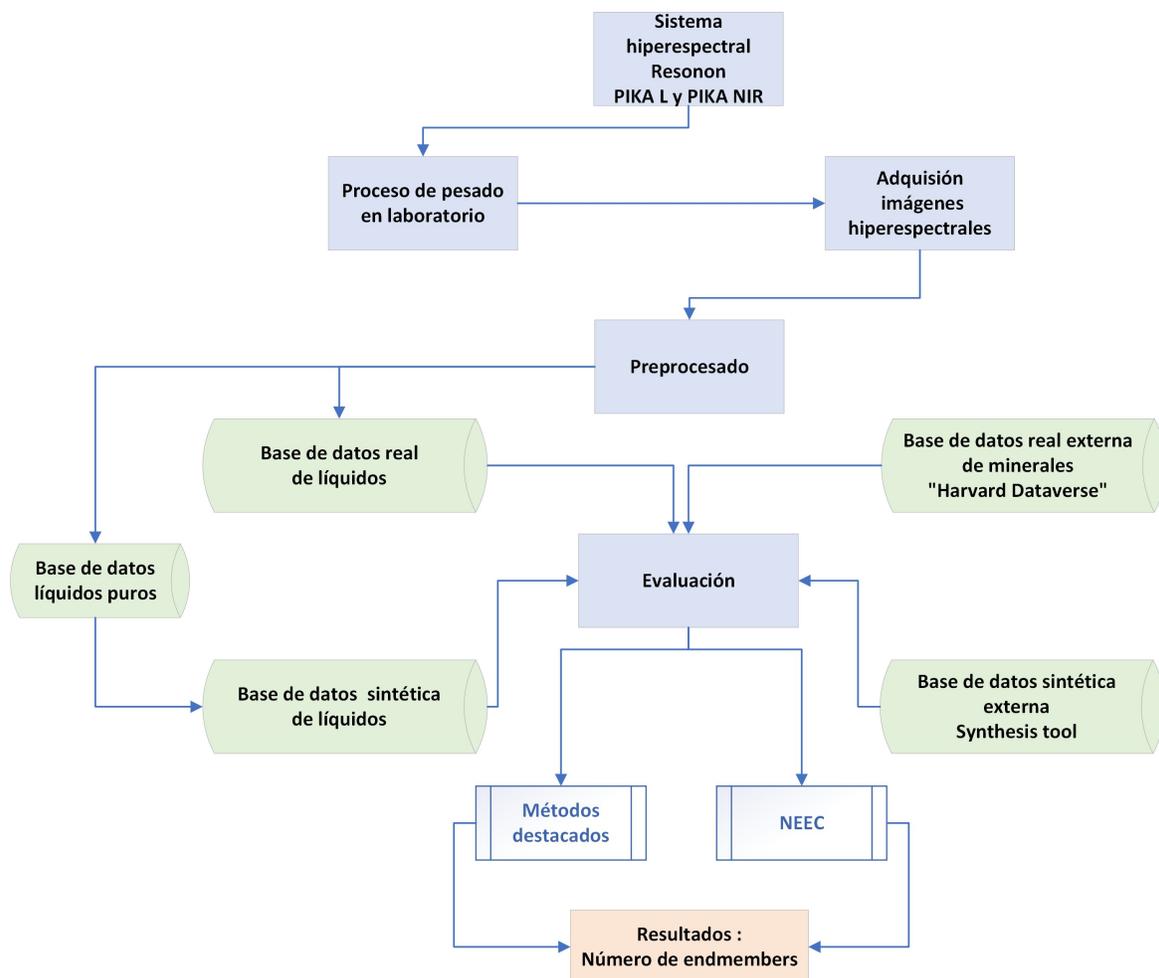


Figura 1.2: Diagrama de flujo del segundo estudio.

- Base de datos de líquidos reales obtenida en laboratorio: Esta base de datos consta de 42 mezclas de 2 endmembers en distintas proporciones. Cada mezcla se obtuvo en el rango VNIR (400-1000 nm) y NIR (900-1700 nm).
- Base de datos de minerales reales obtenida de "Harvard Dataverse": Esta base de datos simula el Mars Global Simulant (MGS-1), que es un estándar abierto que sirve como análogo mineralógico de alta fidelidad al regolito basáltico global de Marte, basado en el depósito eólico de Rocknest ubicado en el cráter Gale. Este simulante ha sido ampliamente utilizado en estudios planetarios para representar la composición del suelo de Marte, y su inclusión en este estudio permite validar la eficacia del método NEEC en un contexto completamente diferente al de los compuestos orgánicos líquidos, proporcionando una prueba más rigurosa de la eficacia del algoritmo.

- Base de datos de espectros simulados: En primer lugar, se creó una base de datos de espectros simulados a partir de las imágenes espectrales de compuestos orgánicos puros obtenidos en laboratorio, lo que permitió simular diferentes mezclas de 2, 3 y 4 endmembers.

En segundo lugar, se utilizaron espectros simulados externos creados con el paquete 'Synthesis tool', empleando 5 endmembers extraídos de la biblioteca espectral del USGS (United States Geological Survey). Esta combinación de espectros reales y simulados permitió evaluar el método NEEC en una amplia gama de escenarios, tanto controlados como simulados externamente, y proporcionó una validación de la robustez del método.

### 1.5.5. Capítulo 5. Extracción de firmas espectrales y abundancias

Finalmente, el **Capítulo 5** se centra en la extracción de las firmas espectrales de los endmembers y la estimación de sus abundancias en disoluciones. Se aplicaron diversos métodos de desmezclado, tanto lineales como no lineales, para evaluar su eficacia en la separación de las firmas espectrales puras y en la determinación de las proporciones de los componentes en las muestras, teniendo en cuenta las complejas interacciones moleculares que dificultan el uso de combinaciones lineales.

La figura 1.3 representa los procesos más relevantes de este estudio.

Se usaron mezclas sintéticas de 2, 3 y 4 endmembers en el rango espectral de 900 a 1700 nm, empleando compuestos orgánicos puros obtenidos mediante el proceso experimental del segundo estudio de esta tesis.

La metodología propuesta combina varios algoritmos de desmezcla en una secuencia progresiva:

- Iterated Constrained Endmembers (ICE) y Minimum Volume Constrained Non-negative Matrix Factorization (MVC-NMF): métodos aplicados inicialmente para obtener estimaciones robustas de las firmas espectrales y las abundancias de los componentes, logrando reducir el ruido en los datos y proporcionando una buena aproximación inicial.
- Gradient-based Nonnegative-Spectra Least-Squares Bilinear Matrix Factorization (Grd-NS-LS-BMF): método empleado para afinar la precisión de las firmas obtenidas mediante factorización matricial bilineal con restricciones de no negatividad, mejorando el ajuste de las firmas espectrales a los datos experimentales.

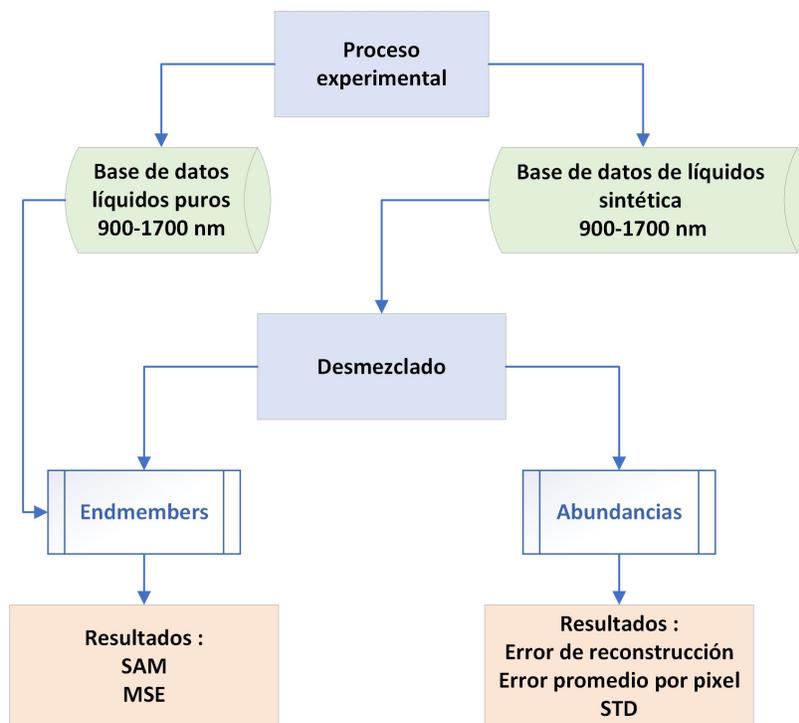


Figura 1.3: Diagrama de flujo del tercer estudio.

- Multiplicative Linear-Quadratic Non-negative Matrix Factorization (Multiplicative LQ NMF): utilizado como refinamiento final mediante actualizaciones multiplicativas, optimizando la factorización de matrices no negativas y logrando una mayor precisión en la convergencia de los resultados en las abundancias.

## 1.6. Contribuciones y relevancia

Esta tesis doctoral realiza una contribución significativa al campo del desmezclado espectral en disoluciones líquidas mediante el desarrollo de metodologías avanzadas que permiten una identificación y cuantificación precisa de componentes en mezclas homogéneas, abordando problemas clave como la estimación de endmembers y la extracción detallada de firmas espectrales y abundancias.

Esta investigación ofrece una alternativa innovadora a las técnicas tradicionales, utilizando imágenes hiperespectrales en el rango VNIR-SWIR (400-2500 nm), demostrando que es posible obtener resultados de alta precisión sin recurrir al MIR o LWIR, donde tradicionalmente se encuentran las firmas más específicas de los compuestos. Esto representa un avance importante, pues abre la puerta a análisis espectrales más accesibles y económicos, con potencial para ser aplicados en diversos sectores científicos

e industriales.

Uno de los principales aportes de este trabajo de investigación es el desarrollo del algoritmo NEEC, diseñado específicamente para la estimación precisa del número de endmembers en muestras complejas y no lineales. Este método demuestra ser superior a otros enfoques existentes, mostrando alta precisión y robustez en escenarios experimentales y en simulaciones de entornos variados. La validación del método NEEC en bases de datos externas, incluidas simulaciones geológicas como la de minerales de Marte, subraya su versatilidad y destaca su potencial para convertirse en una herramienta estándar en desmezclado espectral, no solo en líquidos orgánicos sino también en aplicaciones más amplias, como la identificación de minerales y la teledetección.

Además, este trabajo doctoral presenta un enfoque progresivo de desmezclado mediante la integración de métodos avanzados, tales como ICE, MVC-NMF, Grd-NS-LS-BMF, y Multiplicative LQ NMF. Esta secuencia metodológica permite extraer con alta precisión las firmas espectrales y las abundancias de los componentes en disoluciones. Al optimizar la identificación y cuantificación en escenarios de baja y media complejidad, esta estrategia de desmezclado progresivo establece una base sólida para el análisis detallado de las contribuciones de cada componente en imágenes hiperespectrales, y su eficacia en la estimación de abundancias la hace adecuada para aplicaciones en las que la precisión es crítica, como el control de calidad industrial o el monitoreo ambiental.

Las contribuciones de esta tesis van más allá de la precisión técnica, al hacer posible el uso de tecnología hiperespectral en aplicaciones industriales, ambientales y científicas con costos y complejidad reducidos. La capacidad de realizar análisis detallados en el rango VNIR-SWIR amplía la aplicabilidad de cámaras hiperespectrales comerciales en campos que requieren detección y cuantificación precisas, como la química analítica, el análisis de calidad de productos y la evaluación ambiental. La combinación de machine learning y desmezclado espectral progresivo permite una interpretación avanzada de la información espectral y abre nuevas posibilidades para una implementación eficiente y en tiempo real de esta tecnología en procesos de campo.

En resumen, esta investigación aporta avances metodológicos que mejoran la precisión y accesibilidad del desmezclado espectral en líquidos orgánicos. Las innovaciones desarrolladas, en particular el algoritmo NEEC y el enfoque de desmezclado progresivo, ofrecen una mayor precisión y eficacia en el análisis de mezclas orgánicas y sientan las bases para futuras aplicaciones, consolidando el potencial de la tecnología hiperespectral en el monitoreo, control y análisis de disoluciones en estado líquido en múltiples sectores de relevancia científica y práctica.

## Referencias

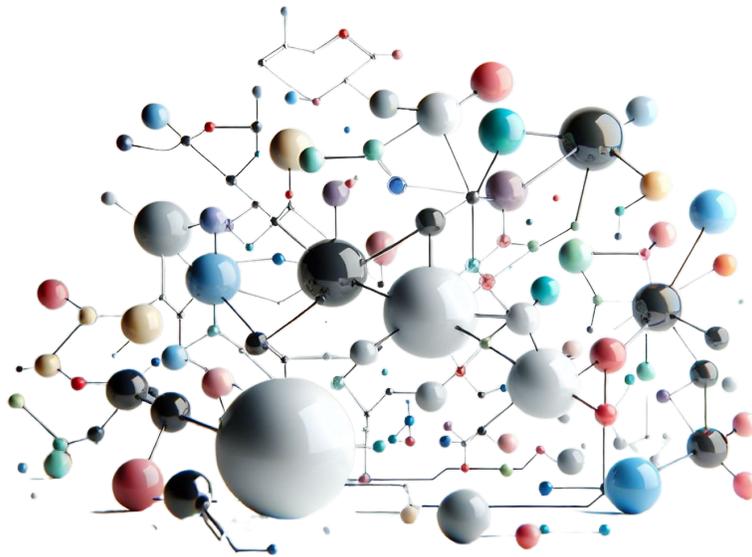
- [1] Gamal ElMasry y Da-Wen Sun. “Principles of hyperspectral imaging technology”. En: *Hyperspectral imaging for food quality analysis and control*. Elsevier, 2010, págs. 3-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374753-2.10001-2>.
- [2] Vittorio Ernesto Brando y Arnold G Dekker. “Satellite hyperspectral remote sensing for estimating estuarine and coastal water quality”. En: *IEEE transactions on geoscience and remote sensing* 41.6 (2003), págs. 1378-1387. DOI: [10.1109/TGRS.2003.812907](https://doi.org/10.1109/TGRS.2003.812907).
- [3] Jiunn-Lin Wu, Chung-Ru Ho, Chia-Ching Huang, Arun Lal Srivastav, Jing-Hua Tzeng y Yao-Tung Lin. “Hyperspectral Sensing for Turbid Water Quality Monitoring in Freshwater Rivers: Empirical Relationship between Reflectance and Turbidity and Total Solids”. En: *Sensors* 14.12 (2014), págs. 22670-22688. ISSN: 1424-8220. DOI: [10.3390/s141222670](https://doi.org/10.3390/s141222670).
- [4] Dhritiman Saha y Annamalai Manickavasagan. “Machine learning techniques for analysis of hyperspectral images to determine quality of food products: A review”. En: *Current Research in Food Science* 4 (2021), págs. 28-44. ISSN: 2665-9271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.01.002>.
- [5] Bruce Hapke. “Bidirectional reflectance spectroscopy: 1. Theory”. En: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86.B4 (1981), págs. 3039-3054. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p03039>.
- [6] Charles Ichoku y Arnon Karnieli. “A review of mixture modeling techniques for sub-pixel land cover estimation”. En: *Remote sensing reviews* 13.3-4 (1996), págs. 161-186. DOI: [10.1080/02757259609532303](https://doi.org/10.1080/02757259609532303).
- [7] Rob Heylen, Mario Parente y Paul Gader. “A review of nonlinear hyperspectral unmixing methods”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* 7.6 (2014), págs. 1844-1868.
- [8] Karina Baños, Julio Esclarín y Juan Ortega. “Unsupervised method for estimating the number of endmembers in hyperspectral images”. En: *Biomedical Signal Processing and Control* 95 (2024), pág. 106386. ISSN: 1746-8094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2024.106386>.
- [9] José M Bioucas-Dias y José MP Nascimento. “Hyperspectral subspace identification”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 46.8 (2008), págs. 2435-2445. DOI: [10.1109/TGRS.2008.918089](https://doi.org/10.1109/TGRS.2008.918089).

- [10] Nicolas Dobigeon, Jean-Yves Tourneret, Cedric Richard, Jose Carlos M. Bermudez, Stephen McLaughlin y Alfred O. Hero. “Nonlinear Unmixing of Hyperspectral Images: Models and Algorithms”. En: *IEEE Signal Processing Magazine* 31.1 (2014), págs. 82-94. DOI: [10.1109/MSP.2013.2279274](https://doi.org/10.1109/MSP.2013.2279274).
- [11] José M. P. Nascimento y José M. Bioucas-Dias. “Nonlinear mixture model for hyperspectral unmixing”. En: *Image and Signal Processing for Remote Sensing XV*. Ed. por Lorenzo Bruzzone, Claudia Notarnicola y Francesco Posa. Vol. 7477. International Society for Optics y Photonics. SPIE, 2009, pág. 74770I. DOI: [10.1117/12.830492](https://doi.org/10.1117/12.830492).

# Capítulo 2

## Marco teórico

---





## 2.1. Introducción

El conocimiento del espectro electromagnético y su interacción con la materia proporciona una base sólida para comprender los fenómenos físicos y químicos que rigen el comportamiento de la estructura molecular. La región IR resulta clave para la caracterización vibracional, ya que revela información sobre la disposición atómica/molecular debida a la absorción de radiación.

La espectroscopía vibracional permite identificar enlaces y grupos funcionales dentro de las moléculas mediante sus movimientos vibratorios específicos. Este proceso, modelado frecuentemente como un oscilador armónico, destaca por su capacidad para analizar las propiedades y características moleculares, tanto en sistemas simples como en sistemas moleculares complejos.

En este contexto, las imágenes hiperespectrales emergen como una herramienta avanzada, capturando datos espectrales detallados a través de múltiples longitudes de onda para cada píxel de una imagen. Su capacidad para combinar información espacial y espectral las hace esenciales en aplicaciones científicas e industriales.

Este capítulo explora la naturaleza del espectro electromagnético, los principios fundamentales de las interacciones moleculares en diversas regiones espectrales, y la importancia de las imágenes hiperespectrales. Asimismo, se detallan los modos de adquisición y las tecnologías asociadas, incluyendo fuentes de luz, dispositivos de dispersión y sensores, destacando su relevancia para la caracterización molecular y la identificación de materiales.

## 2.2. Espectro electromagnético

La combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí que se propagan en un medio, generan las ondas electromagnéticas u ondas de luz, ver figura 2.1.

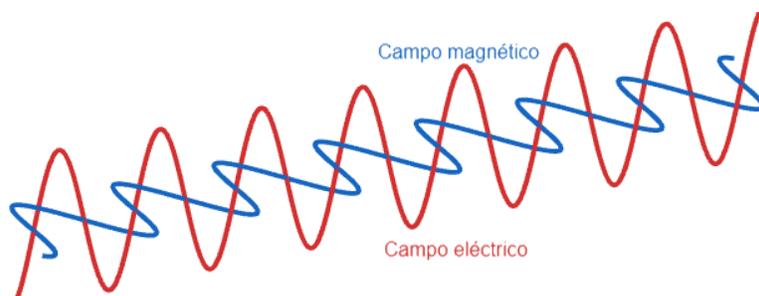


Figura 2.1: Campo eléctrico y campo magnético.

Estas ondas ordenadas en función de su longitud de onda (frecuencia) y, por tanto, de la energía que transportan, forman el espectro electromagnético, ver figura 2.2.

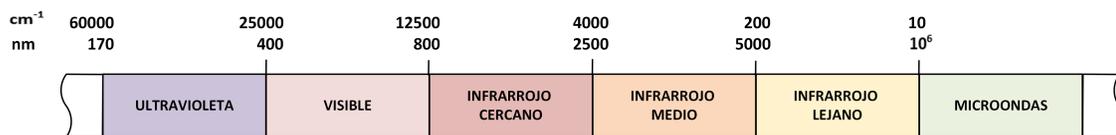


Figura 2.2: Espectro electromagnético

La energía electromagnética asociada a una longitud de onda particular  $\lambda$  en el vacío tiene una frecuencia  $f$  y una energía de fotón  $E$  correspondiente. Por lo tanto, el espectro electromagnético puede describirse en términos de cualquiera de estos parámetros. Estas magnitudes están relacionadas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 c &= f\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{c}{f} \\
 E &= hf \Rightarrow E = \frac{hc}{\lambda}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Donde:

- $c = 299,792,458 \frac{m}{s}$  es la velocidad de la luz.
- $h \approx 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s \approx 4,13567 \frac{\mu eV}{GHz}$  es la constante de Planck.

El espectro electromagnético y las moléculas están interrelacionados a través de las diversas formas en que la radiación electromagnética interactúa con las moléculas, según su longitud de onda o frecuencia. Estas interacciones permiten obtener información crucial sobre la estructura y la dinámica de las moléculas.

En el rango del infrarrojo, la radiación causa vibraciones en los enlaces moleculares, lo que es la base de la espectroscopía IR, útil para identificar grupos funcionales. En el rango de microondas, se inducen transiciones rotacionales, lo que permite estudiar la geometría molecular. La radiación ultravioleta y los rayos X pueden excitar electrones y provocar transiciones electrónicas o incluso ionización, lo que es fundamental en la espectroscopía UV-Visible.

Las interacciones en el rango de rayos gamma afectan a nivel nuclear, proporcionando información sobre isótopos y transiciones nucleares. Además, técnicas como la espectroscopía Raman ofrecen datos complementarios sobre las vibraciones moleculares.

En resumen, las diferentes regiones del espectro electromagnético permiten explorar desde vibraciones y rotaciones moleculares hasta las transiciones electrónicas y nuclea-

res, proporcionando una amplia gama de herramientas para la caracterización molecular, información necesaria para la comprensión teórica y práctica en ciertos campos de la Química, especialmente necesario en la generación de modelos de comportamiento como son los modelos actuales relacionados con la dinámica molecular.

## 2.3. Estudio vibracional

En su estructura fundamental, las moléculas están compuestas por átomos unidos mediante enlaces que actúan como resortes, vibrando de manera continua en torno a sus posiciones de equilibrio.

Cuando una molécula es expuesta a radiación electromagnética, ésta puede absorber energía si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de la vibración de los enlaces moleculares. Como consecuencia de esta absorción, la amplitud de la vibración se incrementa, lo que provoca que el resorte que une los átomos se estire y/o contraiga con mayor intensidad.

Cada frecuencia absorbida por una molécula está asociada con un movimiento vibracional específico. Esto permite, al medir el espectro infrarrojo de una molécula, identificar los diferentes tipos de movimientos vibratoriales que experimenta. A partir de la interpretación de estos movimientos, es posible determinar la presencia de distintos tipos de enlaces o grupos funcionales en la estructura molecular. Así, la espectroscopía IR se convierte en una herramienta poderosa para la caracterización molecular.

La radiación infrarroja proporciona la energía necesaria para que los enlaces dentro de una molécula se estiren y doblen con mayor intensidad, incrementando la amplitud de sus vibraciones.

Por otro lado, la radiación ultravioleta posee suficiente energía para promover la transición de un electrón desde un orbital de menor energía a uno de mayor energía. Cada una de estas frecuencias de radiación interactúa con las moléculas de manera distinta, pero todas aportan información crucial sobre la estructura molecular cuando los resultados se analizan e interpretan adecuadamente [1].

Las moléculas están en continuo movimiento, experimentando desplazamientos, rotaciones y vibraciones. Aunque el comportamiento vibratorio de los átomos en una molécula es complejo, la teoría del movimiento oscilatorio ha demostrado que puede modelarse como una combinación de movimientos vibratorios simples.

La complejidad de estos movimientos está directamente relacionada con la estructura de la molécula, y su estudio proporciona una comprensión más profunda de sus propiedades y características.

El movimiento de dos átomos unidos por un enlace puede aproximarse al comportamiento de un oscilador armónico simple. En este contexto, la energía potencial asociada al enlace se describe mediante la ecuación correspondiente a un oscilador armónico simple (2.2)

$$E = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.2)$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza del resorte, que representa la rigidez del enlace o la resistencia del resorte a la deformación. Cuanto mayor es el valor de  $k$ , más difícil es estirar o comprimir el resorte, lo que significa que el enlace es más rígido. La variable  $x$  es el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del sistema. Es decir,  $x$  indica cuánto se ha estirado o comprimido el enlace entre los átomos debido a las vibraciones.

En una molécula diatómica simple, los átomos permanecen unidos por el solapamiento de varios orbitales electrónicos. A una distancia internuclear determinada, se establece un equilibrio entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que ocurren entre los electrones de los dos átomos. Esta distancia de equilibrio puede alterarse mediante la adición de energía.

En este contexto, la molécula puede modelarse como dos masas conectadas por un resorte: el enlace químico actúa como un muelle que une dos átomos con masas  $M_1$  y  $M_2$ . Estas masas vibran a frecuencias características, que dependen tanto de sus valores como de la rigidez del enlace, descrita por la constante  $k$ , de acuerdo con la física clásica mediante la ecuación (2.3)

$$w = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Donde  $w$  es la frecuencia natural de vibración de las masas y  $\mu$  es la masa reducida. En un oscilador armónico los niveles de energía vienen dados por la ecuación (2.4)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h w \quad (2.4)$$

Donde:

- $E_n$  es la energía del nivel  $n$ -ésimo,
- $n$  es el número cuántico vibracional, el cual solo puede tomar valores enteros ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) y las transiciones permitidas ocurren únicamente entre niveles

energéticos consecutivos, es decir,  $\Delta_n = \pm 1$ .

- Siendo  $h$  la constante de Planck reducida y, por tanto  $hw$  la unidad de energía dependiente de la frecuencia del sistema.

Esto muestra que las energías permitidas para un oscilador armónico cuántico son cuantizadas y que el estado de energía más bajo, también conocido como el estado fundamental, tiene una energía de  $E_0 = \frac{1}{2}hw$ , mientras que los niveles de energía superiores están separados por  $hw$ . En ambos casos, estas magnitudes aumentan si el enlace es más rígido y las masas de los átomos involucrados en la vibración son pequeñas.

Este modelo vibracional presenta limitaciones en ciertos aspectos, ya que no tiene en cuenta la repulsión ni la disociación en los extremos de la vibración.

En realidad, el comportamiento de las moléculas se aproxima más a un comportamiento anarmónico, donde la separación entre los niveles de energía disminuye a medida que aumenta el número cuántico. En este caso, los niveles no están igualmente espaciados, y pueden ocurrir transiciones con  $\Delta_n = \pm 2, 3, \dots$  conocidas como sobretonos. Estos sobretonos se manifiestan en frecuencias que son múltiplos de la vibración fundamental, aunque con una probabilidad menor y decreciente.

En moléculas poliatómicas el número de modos independientes de vibración en una molécula compuesta por  $N$  átomos se determina bajo la suposición de que el movimiento de cada átomo puede describirse mediante desplazamientos en tres direcciones espaciales. De esta manera, se consideran  $3N$  desplazamientos, lo que equivale a decir que la molécula tiene  $3N$  grados de libertad. De estos, tres combinaciones corresponden al movimiento de la molécula completa en el espacio, asociadas con las traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no lineal, otras tres combinaciones describen su rotación alrededor del centro de masas.

Como resultado, quedan  $3N - 6$  combinaciones de desplazamientos que no afectan ni al centro de masas ni a la orientación de la molécula, y que son las distorsiones internas que constituyen los modos de vibración que nos interesan estudiar.

Los movimientos vibratorios que puede experimentar una molécula se dividen en dos tipos principales: los movimientos de estiramiento y los de flexión. En los de estiramiento, se produce una variación en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, ver figura 2.3. En los de flexión, ocurre un cambio en el ángulo del enlace entre átomos, ver figura 2.4.

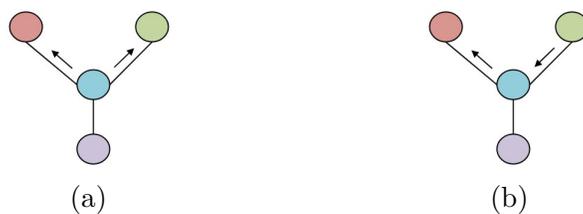


Figura 2.3: Movimientos de estiramiento. En (a) los átomos se mueven respecto del centro simultáneamente. En (b) mientras un átomo se acerca el otro se aleja del centro.

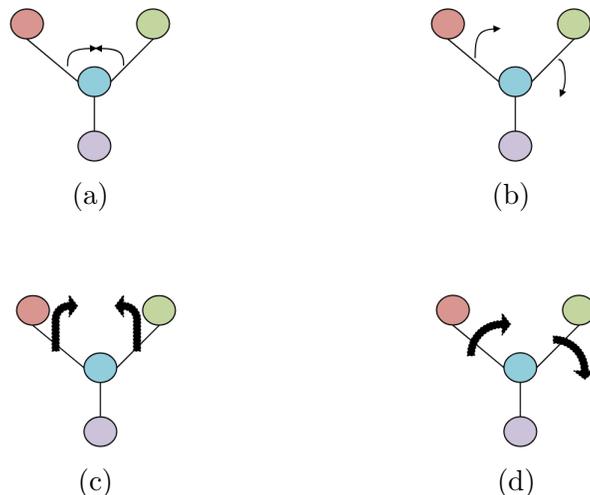


Figura 2.4: Movimientos de flexión. (a) Movimiento de tijera. (b) Movimiento de torsión. (c) Movimiento de balanceo. (d) Movimiento de aleteo.

### 2.3.1. Absorción en el Infrarrojo cercano

Cuando un compuesto orgánico se expone a un haz de radiación electromagnética, absorbe energía en ciertas longitudes de onda, mientras que permite la transmisión de otras. Al irradiar la muestra con diferentes longitudes de onda y determinar cuáles son absorbidas y cuáles transmitidas, es posible medir su espectro de absorción.

En NIR se identifican los sobretonos y las bandas de combinación correspondientes a las vibraciones fundamentales observadas en MIR. Las bandas de combinación resultan de la suma aproximada de diferentes energías vibratorias, ya sean de vibraciones fundamentales o de sobretonos. Los sobretonos, asociados a transiciones con  $\Delta_n \geq 2$ , son aproximadamente múltiplos de la frecuencia vibracional fundamental.

La intensidad de absorción en la región NIR está influenciada por la anarmonicidad del enlace; cuanto mayor es la anarmonicidad, mayor es la probabilidad de observar sobretonos y bandas de combinación. Por esta razón, los enlaces  $C-H$ ,  $N-H$ ,  $O-H$ , que presentan una alta anarmonicidad debido a la diferencia de masa entre los átomos involucrados, muestran una fuerte absorción en la región NIR [2]. En contraste, las

bandas asociadas a grupos como  $C = O$ ,  $C - C$ ,  $C - F$ ,  $C - Cl$  generalmente tienen menor intensidad o no se detectan en esta región.

## 2.4. Imágenes Hiperespectrales

Una imagen hiperespectral es un conjunto de datos multidimensionales que captura información espectral a través de una amplia gama de longitudes de onda para cada píxel en una imagen, a diferencia de las imágenes tradicionales o multispectrales, que registran información en solo tres (RGB) o varias decenas de bandas espectrales.

Estas imágenes se caracterizan por su composición de numerosos píxeles, donde cada uno posee una alta correlación espectral con sus adyacentes, proporcionando así una detallada representación de la escena observada. En este contexto, cada píxel individual actúa como una muestra independiente, conteniendo cientos o incluso miles de bandas espectrales.

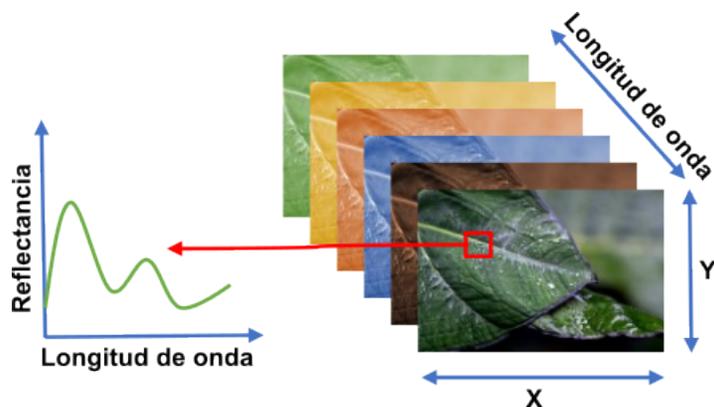


Figura 2.5: Hiperespacio

Las imágenes hiperespectrales se desarrollaron inicialmente para la teledetección y la astronomía [3]. La llegada de los dispositivos de carga acoplada (CCD) en la década de 1980 marcó un punto de inflexión. Estos dispositivos permitieron la captura de imágenes en un número mucho mayor de bandas espectrales, lo que llevó a la creación de las primeras imágenes hiperespectrales.

Más adelante, comenzó a utilizarse en una variedad de campos, incluyendo la agricultura, la geología, la medicina, y la investigación militar. En las últimas dos décadas, ha habido mejoras significativas en la tecnología de sensores y en las técnicas de análisis de datos. El uso de algoritmos avanzados, como el aprendizaje automático y la inteligencia artificial, ha permitido extraer información más detallada y precisa de los datos hiperespectrales.

### 2.4.1. Modos de adquisición del cubo tridimensional

Hay cuatro enfoques para adquirir cubos de imágenes hiperespectrales tridimensionales  $(x, y, \lambda)$ : el escaneo por punto, el escaneo lineal, el escaneo de áreas y el método de captura única.

- En el método de escaneo por punto, también conocido como método whiskbroom, se escanea un único punto de un píxel para obtener su espectro, ver figura 2.6(a), y luego se escanean otros puntos desplazando el detector o la muestra a lo largo de las dos dimensiones espaciales ( $x$  e  $y$ ). El cubo hiperespectral resultante se almacena en formato BIP (band-interleaved-by-pixel).

En este formato, el primer píxel para todas las bandas se organiza de manera secuencial, seguido del segundo píxel para todas las bandas, y así sucesivamente, hasta cubrir todos los píxeles. Este formato es ideal para acceder a la información espectral de cada píxel. Sin embargo, el método whiskbroom presenta desventajas, como el tiempo que requiere para posicionar la muestra y la necesidad de un hardware avanzado de reposicionamiento para asegurar la repetibilidad.

- El segundo enfoque, ilustrado en la figura 2.6(b), se conoce como método de escaneo lineal o método pushbroom. Este método captura una línea completa de la imagen junto con la información espectral correspondiente a cada píxel de la línea de manera simultánea. A medida que se desplaza la línea a lo largo de la dirección de la dimensión  $x$ , se obtiene un cubo hiperespectral completo, el cual se almacena en el formato band-interleaved-by-line (BIL).

En este formato, los valores de los píxeles se almacenan banda por banda para cada línea o fila de la imagen. La desventaja de este método es que puede ser menos preciso en la medición espectral porque el tiempo de exposición debe ser el mismo para todas las longitudes de onda y lo suficientemente corto para evitar la saturación del espectro en algunas longitudes de onda.

- Los dos métodos anteriores corresponden a enfoques de escaneo espacial, mientras que el escaneo de área o plano, también conocido como método secuencial de bandas o escaneo por longitud de onda, es un método de escaneo espectral, como se muestra en la figura 2.6(c). En este enfoque, se mantiene fijo el campo de visión y se adquiere una imagen monocromática bidimensional  $(x, y)$  con información espacial completa para una sola longitud de onda a la vez. Este proceso se repite a lo largo de todo el rango de longitudes de onda, resultando en una serie de imágenes de banda única almacenadas en formato secuencial de bandas (BSQ).

En el formato BSQ, cada línea de la imagen se codifica de manera que la primera banda de todas las líneas se sigue inmediatamente de la segunda banda para todas las líneas, y así sucesivamente, hasta completar el número total de bandas. Este formato simplifica el acceso espacial  $(x, y)$  a una única banda espectral. Dado que el detector se expone a una sola longitud de onda en cada adquisición, es posible ajustar el tiempo de exposición óptimo para cada una. Además, el escaneo de área no requiere mover ni la muestra ni el detector. Sin embargo, una limitación de este método es que no es adecuado para muestras en movimiento o para inspecciones en tiempo real.

- Finalmente, el método de captura única registra tanto la información espacial como la espectral utilizando un detector de área grande con una sola exposición, ver figura 2.6(d), lo que lo hace especialmente útil cuando se necesita adquirir imágenes hiperespectrales de manera rápida.

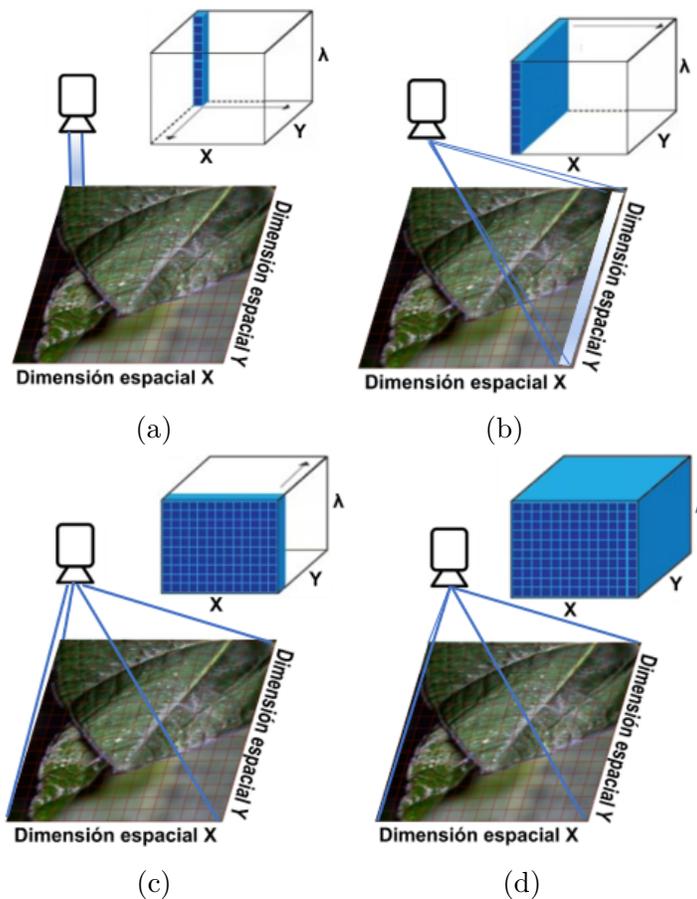


Figura 2.6: Modos de escanear un hipercubo. (a) escaneo por punto (b) escaneo lineal (c) escaneo de áreas y (d) método de captura única

### 2.4.2. Modos de muestreo para la obtención de IH

Las imágenes hiperespectrales se pueden adquirir de distintas formas dependiendo de la ubicación de la fuente de luz, el sensor y la muestra. Estos métodos son:

- **Reflectancia:** El detector capta la luz reflejada de la muestra, con una disposición diseñada para evitar la reflexión especular.
- **Transmitancia:** El detector se coloca en el lado opuesto de la fuente de luz y capta la luz que atraviesa la muestra, proporcionando información interna, aunque con señales más débiles y afectadas por el grosor de la muestra.
- **Interactancia:** Tanto la fuente de luz como el detector están en el mismo lado de la muestra. Este método obtiene información más profunda, minimiza los efectos superficiales y reduce la influencia del grosor en comparación con los otros métodos. Sin embargo, es necesario un sistema controlado que evite que la reflexión especular llegue directamente al sensor.

### 2.4.3. Fuentes de luz

Una parte esencial del sistema hiperespectral es la presencia de una fuente de luz para iluminar la muestra. Entre las principales fuentes de iluminación se destaca las siguientes:

1. Las lámparas halógenas emiten luz mediante la incandescencia de su filamento de tungsteno a altas temperaturas, produciendo un espectro continuo y uniforme que cubre desde el rango visible hasta el infrarrojo, sin picos marcados. Sin embargo, presentan algunas desventajas, como una vida útil relativamente corta, alta emisión de calor, desplazamiento del pico espectral, inestabilidad en la potencia debido a fluctuaciones de voltaje y sensibilidad a las vibraciones.
2. Los LED son fuentes de estado sólido que no utilizan un filamento para la emisión incandescente. En función de los materiales utilizados pueden producir no solo luz de banda estrecha en diferentes longitudes de onda de la región ultravioleta, visible o infrarroja, sino también luz blanca de banda ancha de alta intensidad. Los LED pueden enviar todos los fotones en una dirección sin perder energía. Las desventajas de los LED incluyen que son sensibles a amplias fluctuaciones de tensión que presentan bajas intensidades de luz en comparación con las luces halógenas y la producción de luz granulada cuando se utilizan múltiples LED en bombillas.

3. A diferencia de las lámparas halógenas de tungsteno y de los LED blancos, los láseres son fuentes de luz monocromática y direccional muy utilizadas como fuentes de excitación en las medidas de fluorescencia y Raman, que son técnicas que obtienen información sobre la composición de una muestra a nivel de píxel.

#### 2.4.4. Dispositivos de dispersión de longitud de onda

Los dispositivos de dispersión son componentes clave en un sistema de IH, colocándose entre la fuente de luz y la muestra para seleccionar la longitud de onda de excitación, o entre la muestra y los detectores para dispersar la longitud de onda de emisión.

Los dispositivos de dispersión más comúnmente mencionados en la literatura [4] se agrupan en tres categorías: (1) monocromadores, como prismas y rejillas de difracción, (2) filtros ópticos de paso de banda, que incluyen tanto filtros fijos como ajustables, y (3) generadores de imágenes de disparo único.

A continuación, se describen los mecanismos, ventajas y desventajas de cada uno de estos dispositivos.

1. Los monocromadores separan la luz policromática o blanca en su respectivo espectro de colores. En los sistemas hiperespectrales de barrido lineal son componentes esenciales la rejilla de difracción y los prismas.

Una rejilla de difracción, por otro lado, está compuesta por elementos reflectantes o transmisores espaciados a una distancia similar a la longitud de onda de la luz que se analiza. Gracias a las líneas o ranuras en su superficie, la rejilla puede difractar la luz incidente y modificar tanto la amplitud como la fase del campo eléctrico de la onda electromagnética entrante.

El prisma dispersa la luz debido a la variación del índice de refracción de su material, que varía según la longitud de onda de la luz incidente, lo que hace que las distintas longitudes de onda se desvíen en diferentes ángulos al salir del prisma.

Estos dispositivos ofrecen un alto rendimiento lumínico y baja dispersión en VIS y en NIR, además de estar libre de los solapamientos que complican el uso de las rejillas. La desventaja es que los prismas suelen ser más complejos que los de rejilla debido a la dispersión no lineal que generan.

2. Los filtros ópticos de paso de banda, tanto fijos como ajustables, son ampliamente utilizados en los sistemas de escaneo de área. Los filtros de paso de banda fijos,

como los filtros de interferencia, suelen montarse en una rueda que gira frente a los conjuntos de detectores o delante de la fuente de luz, permitiendo el paso de la longitud de onda deseada y bloqueando la luz fuera de la banda de paso.

Las ruedas de filtros suelen incorporarse en sistemas multiespectrales, ya que normalmente contienen menos de 10 filtros de paso de banda. Aunque estas ruedas son fáciles de usar, presentan desventajas como un rango espectral limitado, baja resolución, velocidad lenta de cambio de longitud de onda, vibración mecánica en las piezas móviles y errores en el registro de la imagen debido al movimiento del filtro.

3. Los filtros ajustables se utilizan comúnmente en los sistemas de exploración de área, ya que pueden controlarse electrónicamente, sin necesidad de piezas móviles, y permiten una sintonización a altas velocidades. Tanto los filtros ajustables de cristal líquido como los filtros ajustables acústico-ópticos ofrecen una alta calidad de imagen y la capacidad de ajustarse rápidamente en un amplio rango espectral.

Los filtros de cristal líquido están compuestos por una serie de polarizadores y placas de cristal líquido con retardo ajustable, y funcionan en el rango espectral desde el VIS hasta el NIR.

Los filtros acústico-ópticos, por su parte, están formados por un cristal en el que se emplean ondas acústicas de radiofrecuencia para separar una longitud de onda específica de la luz incidente, cubriendo un rango más amplio que los filtros de cristal líquido, desde el UV hasta el IR. Aunque los filtros acústico-ópticos ofrecen velocidades de sintonización más rápidas que los filtros de cristal líquido, su calidad de imagen es relativamente inferior debido a los principios acústico-ópticos que los rigen.

4. Los sistemas de imagen de disparo único pueden recolectar simultáneamente datos espaciales y espectrales multiplexados, permitiendo la adquisición de un hipercubo a velocidades comparables a las de fotogramas de vídeo.

### 2.4.5. Sensores

Los sensores de imagen espectral muestrean la irradiación espectral de una escena y recopilan un conjunto de datos tridimensional, llamado cubo de datos, que contiene información espectral (longitud de onda) e información espacial.

Estos sensores permiten cuantificar la luz captada, la cual se origina a partir de la transformación de fotones incidentes en electrones [5].

Para efectuar tal transformación se emplean preeminentemente dos tipos de sensores: los dispositivos de carga acoplada (CCD) y los sensores semiconductores complementarios de óxido metálico (CMOS), ambos compuestos por matrices de fotodiodos susceptibles de ser fabricados con diversos materiales. Los sensores CCD y CMOS presentan diferencias significativas en su tratamiento de la energía incidente.

Los CCD trasladan las cargas eléctricas de los fotodiodos hacia un área específica para su medición. Por el contrario, los CMOS combinan en un solo componente el fotodetector y el amplificador de lectura, permitiendo convertir directamente la señal de voltaje derivada de los electrones —antes fotones— a través de transistores de alta intensidad óptica situados en proximidad al fotodiodo.

Esta integración confiere a los CMOS una velocidad superior en la captura y cuantificación de la intensidad lumínica. No obstante, son más susceptibles al ruido y a las corrientes oscuras en comparación con los CCD, debido a los circuitos integrados que manejan la transferencia y amplificación de señales, lo que acarrea un rango dinámico y sensibilidad reducidos, tal y como se expone por Wu y Sun en [5].

La corriente oscura, dependiente de la temperatura y promotora de ruido en las mediciones del sensor, es un fenómeno que se debe atender durante la calibración para su correcta compensación.

J-P Carrère y col. [6], establecen que tal fenómeno puede originarse por el proceso de Shockley–Read–Hall (SRH), el cual implica un estado energético intermedio inducido por impurezas en la red cristalina, provocando múltiples efectos que culminan en la formación de píxeles anómalos. Información suplementaria indica que los sensores CCD superan en sensibilidad para la adquisición de datos espectrales, mientras que los CMOS de gama alta ostentan una eficiencia cuántica superior en el rango del NIR.

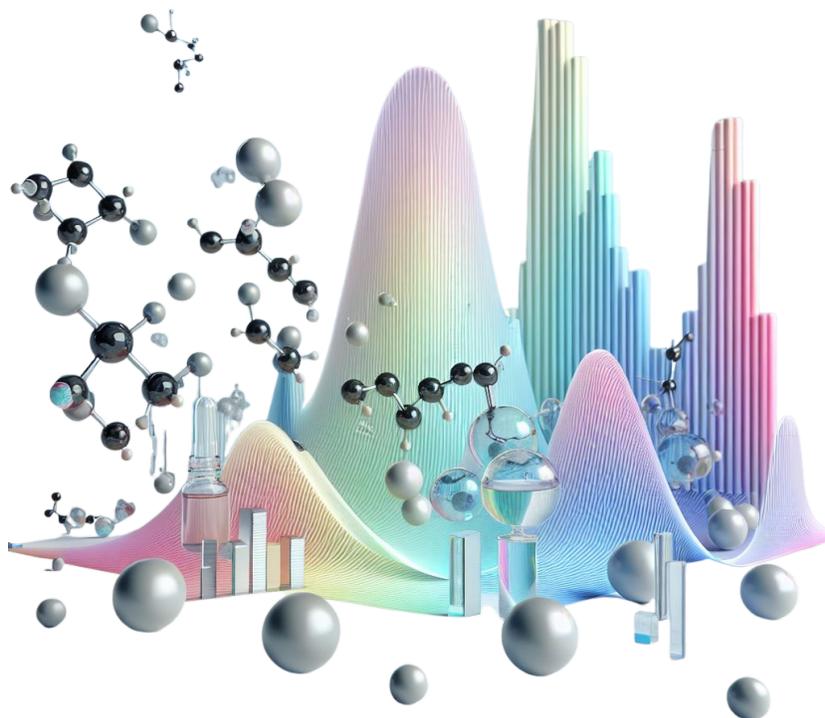
## Referencias

- [1] John McMurry. *Química Orgánica*. 8.<sup>a</sup> ed. Boston: Cengage Learning, 2012.
- [2] Phil Williams y Karl Norris. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. American Association of Cereal Chemists, Inc., 1987.
- [3] Alexander F.H. Goetz, Gregg Vane, Jerry E. Solomon y Barrett N. Rock. “Imaging spectrometry for earth remote sensing”. En: *Science* 228.4704 (1985), págs. 1147-1153. ISSN: 00368075. DOI: [10.1126/science.228.4704.1147](https://doi.org/10.1126/science.228.4704.1147).
- [4] Guolan Lu y Baowei Fei. “Medical hyperspectral imaging: a review”. En: *Journal of Biomedical Optics* 19.1 (2014), pág. 010901. DOI: [10.1117/1.JBO.19.1.010901](https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.1.010901).
- [5] Di Wu y Da-Wen Sun. “Advanced applications of hyperspectral imaging technology for food quality and safety analysis and assessment: A review — Part I: Fundamentals”. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 19 (2013), págs. 1-14. ISSN: 1466-8564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.04.014>.
- [6] J-P Carrère, S. Place, J-P Oddou, D. Benoit y F. Roy. “CMOS image sensor: Process impact on dark current”. En: *2014 IEEE International Reliability Physics Symposium*. 2014, págs. 3C.1.1-3C.1.6. DOI: [10.1109/IRPS.2014.6860620](https://doi.org/10.1109/IRPS.2014.6860620).

## Capítulo 3

# Clasificación de sustancias puras mediante Machine Learning

---





### **3.1. Introducción**

Concretamente, en el análisis de procesos químicos, las técnicas espectroscópicas son herramientas útiles para esclarecer el comportamiento de algunos compuestos y ampliar el conocimiento sobre su actividad molecular [1].

Algunas de las más conocidas y utilizadas en la actualidad son la resonancia magnética nuclear (NMR), el IR, el UV y la espectrometría de masas (ME). Cada una de ellas analiza las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, mediante emisión o absorción de energía radiante.

La técnica de absorción IR fue una de las primeras en utilizarse [2] en sectores como el petroquímico, agroalimentario, textil, biotecnológico, farmacéutico y otros, ya que permite detectar la naturaleza de las moléculas presentes en el material al interactuar con el IR [3].

Esta técnica se basa en la absorción de la radiación IR, lo que genera un espectro que muestra la fracción de radiación incidente en función de la longitud de onda absorbida por la muestra. De esta forma, esta técnica no invasiva detecta la presencia de determinados compuestos y, en algunos casos, permite incluso determinar sus propiedades físicas a partir de sus espectros, ya que el espectro vibracional es único para cada molécula y se identifica con ella.

La radiación absorbida se refleja en un pico del espectro y está relacionada con la frecuencia vibracional de determinadas partes de la molécula. Lógicamente, la detección de ese pico requiere un dispositivo cuyo rango espectral incluya la frecuencia del pico. Por ejemplo, la mayoría de los compuestos orgánicos presentan picos espectrales en el MIR y en el LWIR, de modo que la espectroscopía en esos rangos espectrales puede lograr resultados óptimos. El principal problema es que la instrumentación necesaria para trabajar en esos rangos es cara y requiere una tediosa calibración.

Se han realizado investigaciones previas en la clasificación e identificación de productos en estado líquido. En estos estudios, las técnicas de imágenes hiperespectrales y los algoritmos de aprendizaje automático han demostrado ser herramientas eficaces para diferenciar entre diversos compuestos líquidos, aprovechando sus capacidades de absorción en MIR [4] para resolver problemas en formulaciones farmacéuticas, detectar contaminación en el agua y abordar otros desafíos, como la evaluación de líquidos de frenos o aceites sintéticos de transmisión, la detección y clasificación de fenoles en bebidas alcohólicas [5], entre muchas otras aplicaciones.

Sin embargo, hasta donde tenemos conocimiento, no se ha llevado a cabo ningún estudio utilizando tecnología hiperespectral en VNIR y SWIR (380-2500 nm) para la

detección y clasificación de sustancias líquidas puras.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar una técnica hiperespectral para caracterizar y/o identificar la presencia de cinco compuestos líquidos puros de distinta naturaleza química, dado que los compuestos orgánicos presentan su firma espectral en las bandas MIR y LWIR. El objetivo principal es evaluar su identificación mediante hiperespectroscopía en los rangos VNIR (380-1000 nm) y SWIR (900-2500 nm).

Para validar este enfoque, se construirán dos bases de datos de cubos hiperespectrales en ambos rangos. Se emplean dos algoritmos, Support Vector Machine y Least-Squares Support Vector Machine, aplicados a distintos experimentos para configurar la adquisición y procesamiento de imágenes hiperespectrales, logrando así una identificación óptima.

## 3.2. Identificación de compuestos orgánicos en estado líquido

Cuando una sustancia es expuesta a un haz de radiación electromagnética, la energía absorbida por sus moléculas se distribuye en su interior. En particular, la radiación infrarroja provoca cambios en los niveles vibracionales, lo que genera que los enlaces moleculares se estiren o se doblen [6].

Las diferentes frecuencias de radiación influyen en las moléculas de distintas formas, proporcionando así información sobre su estructura. La mayoría de los grupos funcionales tienen bandas de absorción características en el espectro IR, las cuales son constantes entre compuestos.

La tabla 3.1 muestra las bandas de absorción IR correspondientes a los grupos funcionales que caracterizan las sustancias seleccionadas.

Tabla 3.1: Absorción infrarroja de grupos funcionales.

Grupo funcional	Longitud de onda (nm)	Intensidad
Alcanos		
tensión C-H	3570 - 3330	Fuerte
	6660 - 6890	Media
Alcoholes		
enlace de hidrógeno O-H	2850 - 3125	Fuerte, amplia
C-O	7400 - 9300	Media
Ésteres		
tensión C=O	5700 - 5760	Fuerte

La capacidad de discriminación que permite identificar diferentes compuestos orgánicos a través de la presencia de grupos funcionales específicos se encuentra en longitudes de onda superiores a los 2500 nm, dentro de las bandas MIR y LIR.

Dado que los SIH en estas bandas es costosa, se pretende explorar rangos espectrales más asequibles, como el VNIR (380-1000 nm) y el SWIR (900-2500 nm). El objetivo es evaluar si la información obtenida en estos rangos es suficiente para diferenciar entre compuestos orgánicos, lo cual representa un desafío interesante, ya que las respuestas espectrales entre compuestos químicos en estos rangos no presentan grandes diferencias.

Por lo tanto, este estudio busca determinar si la información capturada en los rangos VNIR-SWIR, combinada con algoritmos de aprendizaje automático, es capaz de distinguir los compuestos seleccionados.

La figura 3.1 muestra los espectros en IR de los cinco compuestos elegidos para este estudio.

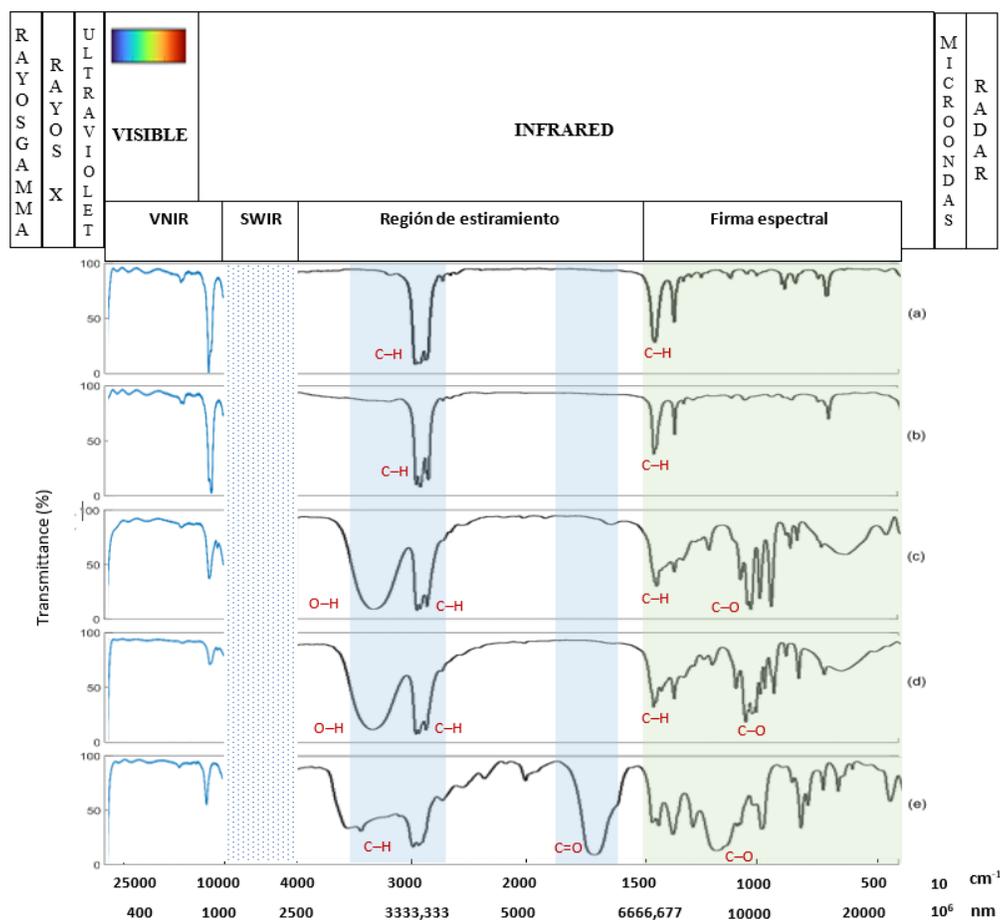


Figura 3.1: Firmas espectrales en IR de: (a)Pentano, (b) Octano, (c)Butanol, (d)Propanol, (e)Formiato de etilo.

### 3.3. Procedimiento experimental

#### 3.3.1. Materiales utilizados

Se seleccionaron cinco compuestos orgánicos líquidos a temperatura ambiente y presión normal, cada uno con una naturaleza química distinta según sus características estructurales. En particular, su análisis espectral varía debido a su polaridad, ya sean compuestos polares o no polares.

Los compuestos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich con una pureza comercial máxima del 99 %. No obstante, para evitar posibles interferencias espectrales, todos fueron desgasificados con ultrasonidos durante varias horas antes de su uso y posteriormente almacenados en la oscuridad durante varios días junto a un tamiz molecular para eliminar cualquier traza de humedad.

Además, se midieron otras propiedades clave, como la densidad ( $\rho$ ) y el índice de refracción ( $n_D$ ), donde los valores a,b,c se encuentran referenciados en [7], comprobándose que coincidían adecuadamente con los valores reportados en la literatura, ver tabla 3.2.

Tabla 3.2: Propiedades de los compuestos orgánicos bajo estudio.

Líquido	Grupo Principal	$n_{Dexp/lit}$	$\rho/\text{kg.m}^{-3}$
Butanol	OH-	1,3971/1,3973 <sup>a</sup>	805,75/805,75 <sup>a</sup>
Propanol	OH-	1,3835/1,3837 <sup>a</sup>	799,44/799,60 <sup>a</sup>
Pentano	CH <sub>2</sub>	1,3697/1,3700 <sup>a</sup>	621,35/621,39 <sup>c</sup>
Octano	CH <sub>2</sub>	1,3952/1,3951 <sup>b</sup>	698,60/698,40 <sup>b</sup>
Formiato de Etilo	COO-	1,3614/1,3614 <sup>a</sup>	923,95/924,59 <sup>a</sup>

#### 3.3.2. Sistema Hiperespectral

##### Espectrómetros en UV-Vis y IR

Se utilizaron dos espectrómetros para obtener los espectros de los cinco compuestos orgánicos. Se utilizó un espectrómetro Agilent UV-Vis Cary 60 que trabaja en el rango del espectro electromagnético de 150 a 1000 nm.

Para los espectros IR, se utilizó un espectrómetro PerkinElmer *Spectrum<sup>TM</sup> 3 FT-IR* que trabaja en la gama de longitudes de onda de 900 a 333 x10<sup>3</sup> nm.

### Cámaras hiperespectrales

Las imágenes hiperespectrales se capturaron en una instalación equipada con dos cámaras ①, que operan en los rangos VNIR y SWIR respectivamente, junto con un sistema de desplazamiento automático ② y un sistema de iluminación ⑤, como se ilustra en la figura 3.2. Otros elementos auxiliares incluyeron papel blanco y negro ③ para generar el fondo de referencia y pequeñas cubetas de vidrio ④ para almacenar los compuestos.

A continuación, se detalla el propósito de cada uno de estos elementos.

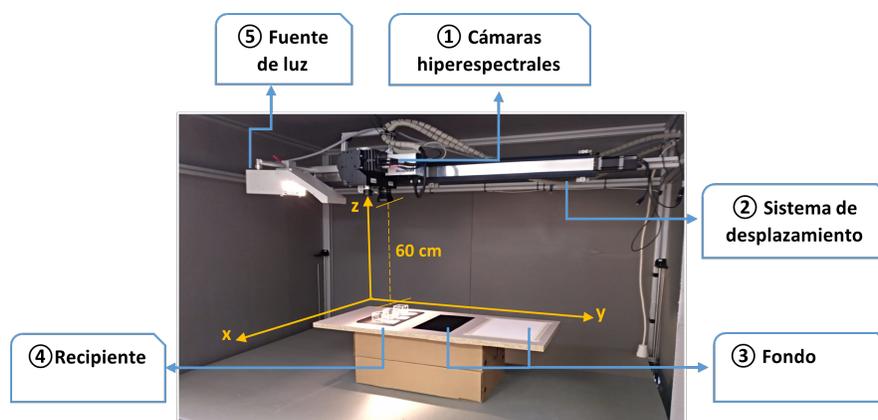


Figura 3.2: Sistema hiperespectral

Las cámaras utilizadas, fabricadas por Headwall Photonics Inc., emplean un método de barrido lineal (pushbroom) que captura una línea completa de la imagen, junto con la información espectral correspondiente a cada píxel de esa línea. Ambas cámaras están montadas en el mismo soporte, pero se activan de manera independiente: primero se opera la cámara VNIR y luego la SWIR. Esto implica que se requieren dos barridos para registrar los datos de una línea completa.

Para obtener el hipercubo completo, las cubetas (como se muestra en la figura 2) se colocan a 60 cm de las cámaras para asegurar un enfoque óptimo. En el plano horizontal, cada línea se escanea a lo largo del eje virtual x, mientras que las cámaras se desplazan a lo largo del eje y.

Esta configuración del sistema produce un tamaño de píxel de  $0,056 \text{ mm}^2$  para la cámara VNIR y de  $0,81 \text{ mm}^2$  para la cámara SWIR. Las características de ambas cámaras se resumen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Especificaciones de las cámaras hiperespectrales

Especificaciones	VNIR	SWIR
Longitud de onda (nm)	380-1000	900-2500
Bandas espectrales	837	267
Bandas espaciales	1004	384
Distancia entre píxeles (micras)	7.4	24
Dispersión por pixel(nm/pixel)	0.74	6
Detector	Silicon CCD	MCT

### 3.3.3. Recipientes

Se emplearon cubetas de vidrio óptico, cuya composición es ideal para la transmisión en el rango de longitudes de onda requerido en este estudio. Estas cubetas, fabricadas por Hellma GmbH con dimensiones de [4x4x4] cm, garantizan una transmisión superior al 80 % en un rango espectral de 360 a 2500 nm, cubriendo así todo el espectro necesario para los experimentos, como se muestra en la figura 3.3.

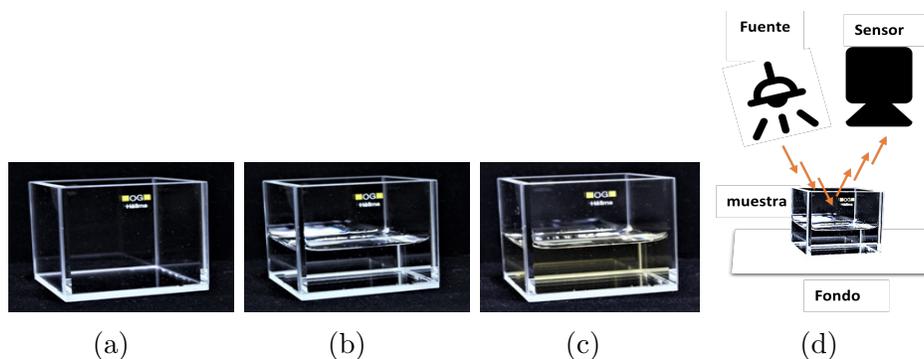


Figura 3.3: Recipientes, de izquierda a derecha: (a) vacías, (b) con compuesto incoloro, (c) con compuesto coloreado que ocupa una altura media de 25 mm, (d) situación de las cubetas en el modo de reflectancia.

### 3.3.4. Sistema de iluminación

Una parte fundamental del sistema hiperespectral es la presencia de una fuente de luz para iluminar la muestra, como se muestra en la figura 3.2. Para este propósito, se utilizó un sistema de fibra óptica TechniQuip modelo 21 DC, equipado con una lámpara halógena de cuarzo tungsteno de 150 W, que emite en el rango de 360 a 2500 nm.

Este sistema proporciona una iluminación estable, minimizando cualquier luz parásita que pudiera interferir con el sistema de adquisición.

Debido a la disposición del sistema de iluminación con respecto a la muestra, los experimentos se llevaron a cabo en modo de reflectancia, con el detector ubicado en el

mismo lado que la fuente de luz para captar la luz reflejada por la muestra. Es crucial ajustar la posición de la fuente de luz para evitar la reflexión especular, como se indica en la figura 3.3(d).

### **3.3.5. Procedimiento de medición en laboratorio**

Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura ambiente de  $(21 \pm 1)$  °C. Usando el sistema hiperespectral se obtuvieron cubos hiperespectrales para los cinco compuestos seleccionados.

En el proceso de medición se utilizó una muestra inicial de 5 ml alcanzando una altura de  $\sim 3$  mm. La cantidad de líquido se incrementó en 5 ml para cada líquido, hasta alcanzar un total de 55 ml ( $\sim 34$  mm de altura). De este modo, se realizaron once conjuntos de medidas para cada compuesto.

Durante el procedimiento, primero se obtuvieron los espectros validados de cada cubo hiperespectral, proceso que se detallará más adelante.

Tras una revisión visual de los espectros en función del volumen de líquido (o la altura) en la cubeta, se determinó que, por encima de los 40 ml ( $\sim 25$  mm de altura), la calidad de los espectros era deficiente. Por lo tanto, las bases de datos VNIR y SWIR se generaron utilizando volúmenes de muestra entre 5 ml y 35 ml.

## **3.4. Preprocesamiento de imágenes hiperespectrales**

Antes de evaluar y clasificar las imágenes obtenidas, es necesario realizar una etapa de preprocesamiento, ya que las imágenes hiperespectrales obtenidas no están exentas de ruido. Cada cubo hiperespectral se adquirió en formato BIL (sección 2.4.1).

En la figura 3.4 se muestra un esquema general de estas operaciones.

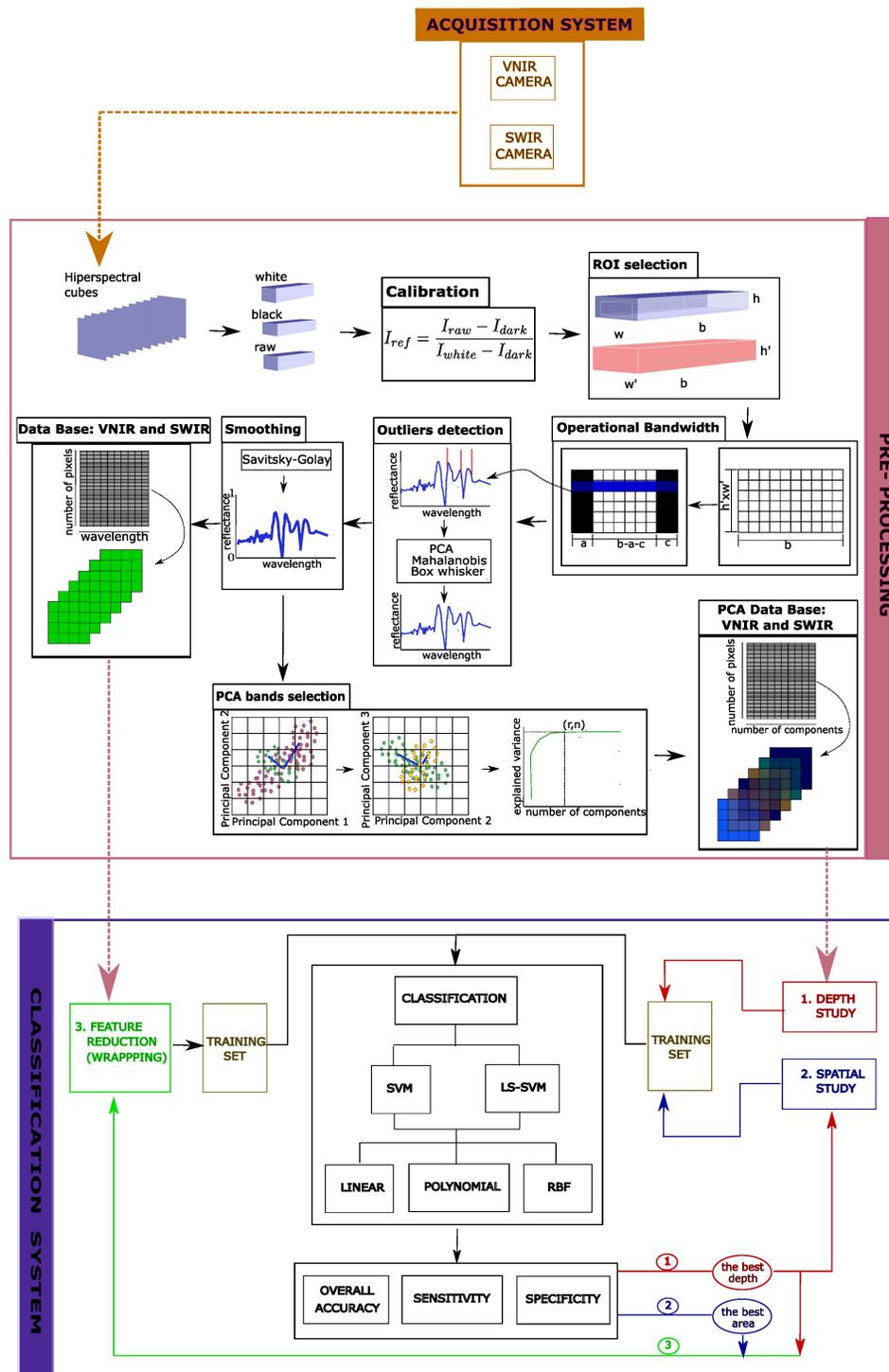


Figura 3.4: Esquema de las acciones realizadas en el preprocesamiento de IH.

### 3.4.1. Calibración

La imagen espectral en bruto obtenida a través de un SIH representa la intensidad de la señal detectada. Por ello, es necesario realizar una calibración de reflectancia para convertir esta imagen de intensidad en una imagen de reflectancia o absorbancia, utilizando imágenes de referencia en blanco y negro.

Para eliminar el efecto de la corriente oscura del sensor de la cámara, se adquiere una imagen en negro (N, con  $\approx 0\%$  de reflectancia) cuando la fuente de luz está completamente apagada y el objetivo de la cámara está cubierto con una tapa no reflectante.

La imagen de referencia en blanco (B) se toma en las mismas condiciones que la imagen en bruto, usando una superficie blanca con una reflectancia estándar uniforme y estable ( $\approx 99,9\%$ ).

Estas dos imágenes de referencia se utilizan para corregir las imágenes hiperespectrales en bruto mediante la siguiente ecuación :

$$I_{ref} = \frac{I_{raw} - I_N}{I_B - I_N} \quad (3.1)$$

donde  $I_{ref}$  es la imagen hiperespectral corregida en valores de reflectancia,  $I_{raw}$  es la imagen hiperespectral en bruto,  $I_N$  es la imagen en negro e  $I_B$  es la imagen de referencia en blanco [8].

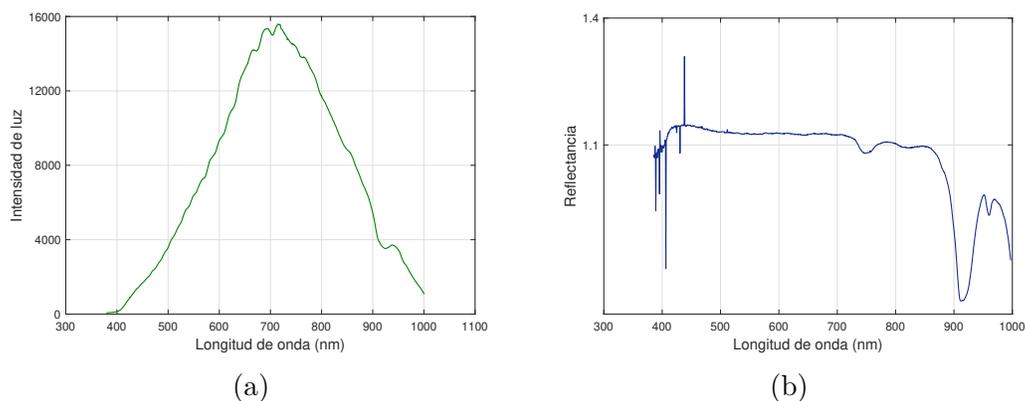


Figura 3.5: Conversión en reflectancia del espectro obtenido para el Butanol en el rango VNIR, (a) espectro bruto (b) espectro calibrado obtenido tras aplicar la ecuación 3.1.

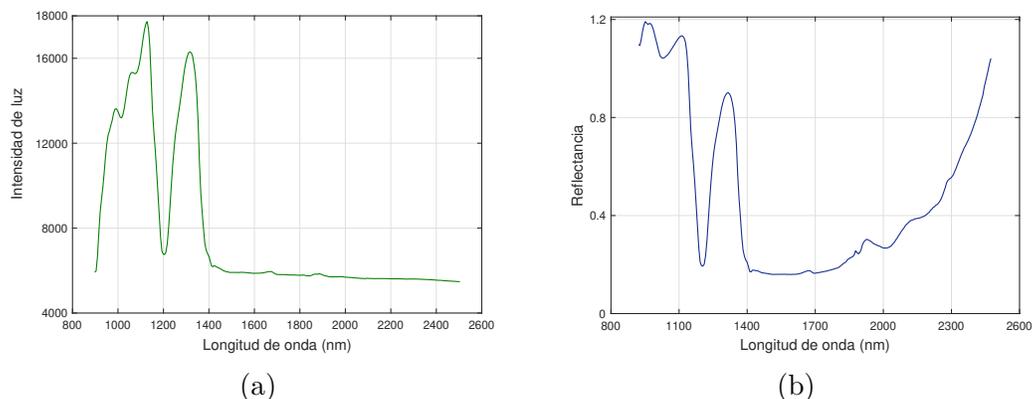


Figura 3.6: Conversión en reflectancia del espectro obtenido para el Butanol en el rango SWIR, (a) espectro bruto (b) espectro calibrado obtenido tras aplicar la ecuación 3.1.

### 3.4.2. Selección de una región de interés

Los cristales y los líquidos provocan reflexión especular de la luz, lo que genera deslumbramiento. Las figuras 3.7(a) y 3.7(b) muestran el deslumbramiento lateral causado por el impacto de la luz en la cubeta vacía y llena de líquido, respectivamente. Por esta razón, se llevaron a cabo varias pruebas para determinar la intensidad de luz óptima, de modo que los fotones regresen al sensor después de que una fracción fuese absorbida por el líquido, sin producir deslumbramiento. Finalmente, en cada imagen se realizó una selección manual de la mayor área o región de interés (ROI) posible, evitando los bordes, como se observa en la figura 3.7(c).

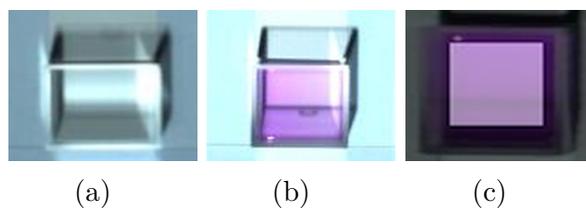


Figura 3.7: Deslumbramiento causado por la reflexión especular (a) Deslumbramiento lateral con el recipiente vacío (b) Deslumbramiento lateral con el recipiente lleno (c) Región seleccionada evitando el deslumbramiento lateral.

### 3.4.3. Reducción de bandas en los extremos

Para identificar las bandas más discriminativas, se analizaron los espectros de los compuestos de las dos bases de datos.

En el rango VNIR, todos mostraron bastante ruido en el rango 380-450 nm. Esto se debe a que las superficies de la lente no son completamente planas y el grosor del

vidrio no es uniforme, lo que provoca una variación de la refracción de la luz a lo largo de la lente y es más pronunciada en los extremos.

Por lo tanto, el rango útil en VNIR se limitó a 450-1000 nm. En el rango SWIR, se consideró un rango útil de 900-2400 nm, ya que por encima de 2400 nm aparecieron picos de ruido significativos.

### 3.4.4. Detección de valores atípicos

No existe una definición universalmente aceptada para clasificar los valores atípicos (outliers), y su identificación tiende a ser un proceso bastante subjetivo [9].

Un valor atípico es una observación que se encuentra a una distancia inusualmente grande en comparación con otros valores normales dentro de una muestra aleatoria de una población, lo que facilita la identificación de dichos valores.

El primer paso consiste en caracterizar las observaciones que se consideran "normales". Aunque los valores atípicos pueden detectarse matemáticamente, su identificación no siempre es sencilla.

Teniendo en cuenta lo anterior, se consideraron valores atípicos aquellos que mostraban anomalías con respecto al comportamiento promedio de sus vecinos.

Se identificaron dos tipos de valores atípicos: a) los relacionados con la dimensión espacial, conocidos como píxeles muertos, que son resultado de defectos de fabricación y cuyo número aumenta con el uso del sensor, o se producen por interferencias de radiación parásita en el dispositivo de medida; y b) los relacionados con la dimensión espectral, que corresponden a deformaciones a lo largo del espectro causadas por radiaciones externas no deseadas, a las cuales el dispositivo es sensible.

Para detectar valores atípicos relacionados con píxeles, se utilizó la ecuación de Mahalanobis, citada en [10], que identifica outliers a través de la distancia multivariante. La ecuación es:

$$DM_i = \sqrt{(x_i - \mu)^T S_n^{-1} (x_i - \mu)} \quad (3.2)$$

Dado que las firmas espectrales contienen un gran número de variables (longitudes de onda)  $x_i$ , se empleó el espacio de variables proporcionado por el Análisis de Componentes Principales (PCA) para reducir la dimensionalidad y eliminar las bandas más correlacionadas. Tras realizar este análisis, en el que  $T$  es la matriz transpuesta, se calcularon la matriz de covarianza  $S_n$ , su matriz inversa  $S_n^{-1}$  y el vector del valor medio  $\mu$ .

A continuación, para determinar si una observación es un valor atípico, la  $DM$  se

compara con el valor crítico correspondiente al cuartil 0.95 de la distribución Chi-cuadrado, con  $p$  grados de libertad, donde  $p$  es la dimensionalidad de los datos.

Las observaciones cuyo DM excede el valor crítico se identifican como valores atípicos y se interpolan utilizando la media de los 8 vecinos más cercanos. Este proceso se repite hasta eliminar todos los píxeles muertos.

Una vez completado este procedimiento, se buscan valores atípicos en la dimensión espectral utilizando una ventana boxplot. En cada ventana, el rango intercuartílico o Inter-Quartile Range (IQR) define la amplitud del box-and-whisker plot, es decir,

$$IQR = Q_3 - Q_1 \quad (3.3)$$

$Q_1$  y  $Q_3$  representan, respectivamente, el cuartil 1 y el cuartil 3. El  $IQR$  puede utilizarse como medida de dispersión. Puesto que los valores de la ventana se agrupan en torno a algún valor central, el  $IQR$  establece el grado de dispersión de los valores medios y permite encontrar los valores alejados del valor central. Los puntos fuera del rango esperado se consideran valores atípicos, por lo que sus valores se intercambian por el valor de los extremos.

$$valor_{corregido} = \begin{cases} Q_1 - 1,5(IQR) & \text{if } valor < Q_1 - 1,5(IQR) \\ Q_3 + 1,5(IQR) & \text{if } valor > Q_3 + 1,5(IQR) \\ valor & \text{resto de casos} \end{cases} \quad (3.4)$$

Los resultados de los dos métodos de eliminación de valores atípicos se presentan en la figura 3.8 y figura 3.9 tanto para el rango VNIR como para el rango SWIR respectivamente.

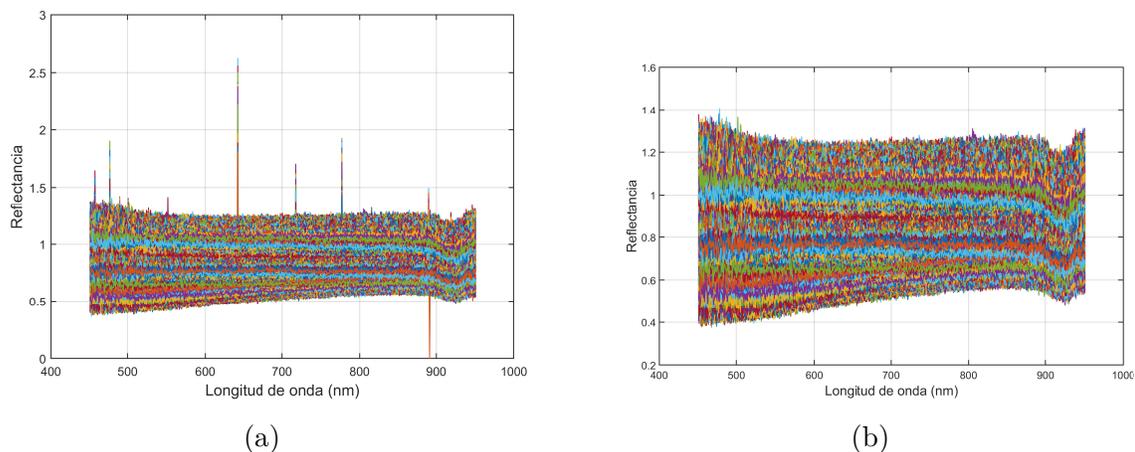


Figura 3.8: Procesamiento de valores atípicos sobre todas las firmas espectrales de Butanol en el rango VNIR, (a) firmas espectrales antes del proceso de valores atípicos, (b) firmas espectrales después del proceso de valores atípicos.

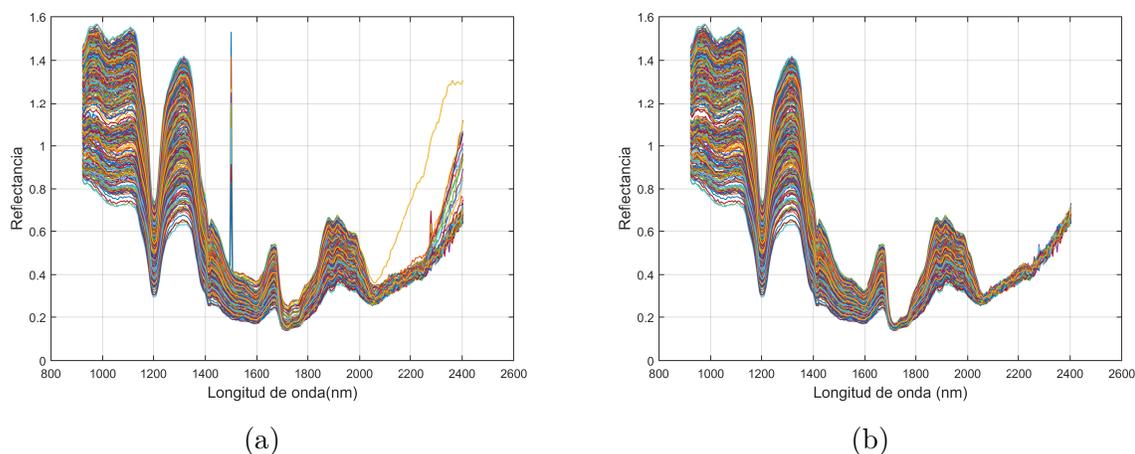


Figura 3.9: Procesamiento de valores atípicos sobre todas las firmas espectrales de Butanol en el rango SWIR, (a) firmas espectrales antes del proceso de valores atípicos, (b) firmas espectrales después del proceso de valores atípicos.

### 3.4.5. Suavizado

Los sensores, el canal de transmisión y los factores externos (aire, polvo en suspensión, etc.) añaden ruido a la señal durante el proceso de adquisición de la información. Para reducir algunos de estos factores se utiliza el método Savitzky-Golay, conocido por la comunidad científica para suavizar y diferenciar espectros de absorción [11].

El objetivo aquí es encontrar un suavizado para cada longitud de onda del espectro basado en un ajuste por mínimos cuadrados de un subconjunto de datos dentro de una

ventana definida. Dicha ventana contiene la longitud de onda que se va a suavizar en su parte central, así como la de varias de sus vecinas a ambos lados del espectro. Todos los datos de la ventana se utilizan para realizar el ajuste anterior; los de otras longitudes de onda se suavizan desplazando la ventana a lo largo del espectro.

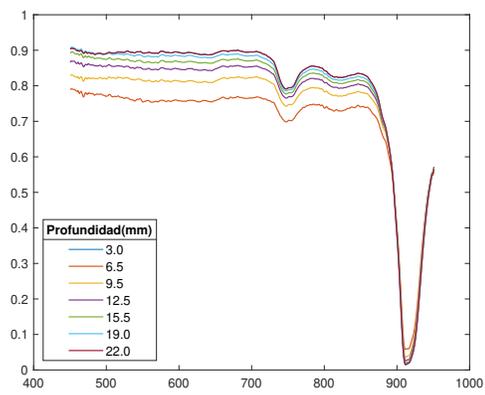
La aplicación del método Savitzky-Golay requiere una convolución lineal con un conjunto de coeficientes de filtro, y es equivalente a un ajuste y diferenciación por mínimos cuadrados, realizados computacionalmente en un solo paso [12].

Otras técnicas de filtrado conocidas, como la media móvil, pueden eliminar más ruido, pero a medida que aumenta el orden del filtro, también aumenta la distorsión. La estrategia consiste en priorizar la característica espectral sobre la reducción del ruido.

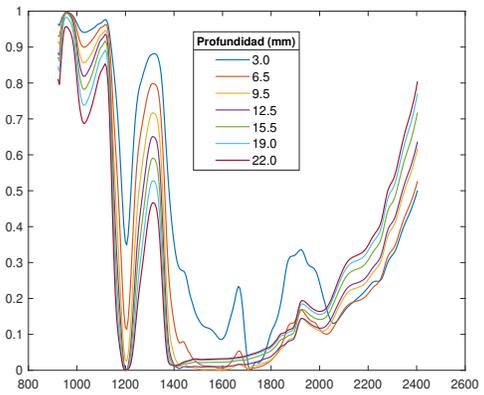
### **3.4.6. Normalización**

Los espectros adquiridos pueden verse afectados por la dispersión no uniforme de la luz en la superficie, lo que produce píxeles con variaciones en la intensidad de radiación. Por esta razón, antes de iniciar el proceso de clasificación, la información obtenida fue normalizada, escalando los valores al intervalo [0,1].

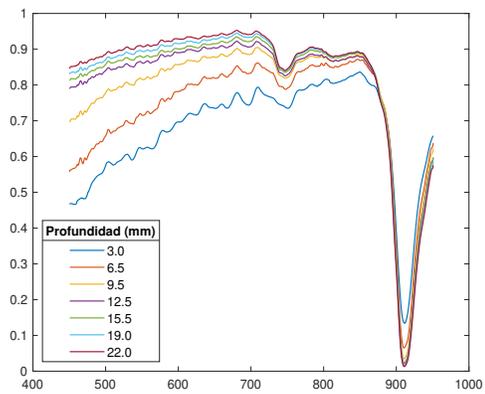
En esta etapa del procesamiento, se generaron dos bases de datos (una para VNIR y otra para SWIR), compuestas por muestras de los cinco compuestos orgánicos, con un tamaño de PxL, donde P representa el número de píxeles y L el número de longitudes de onda. Los espectros de cada uno de los cinco compuestos orgánicos se presentan en las figuras 3.10(a-j).



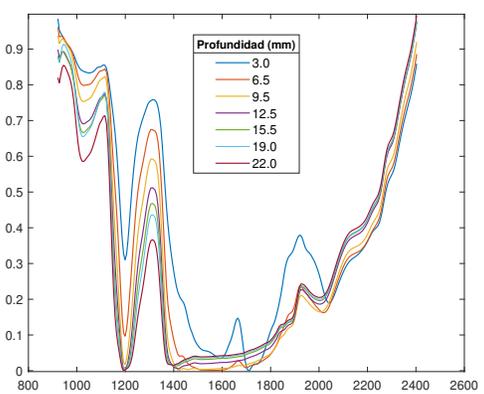
(a)



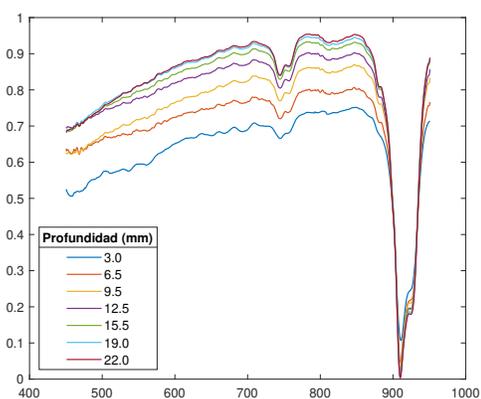
(b)



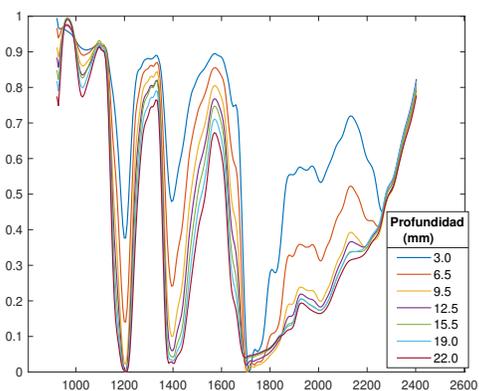
(c)



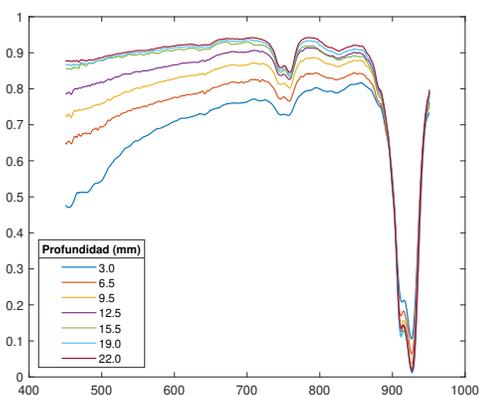
(d)



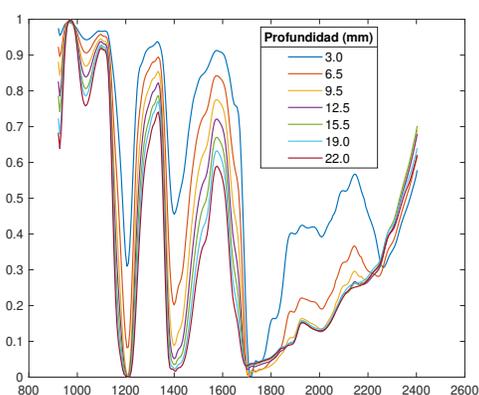
(e)



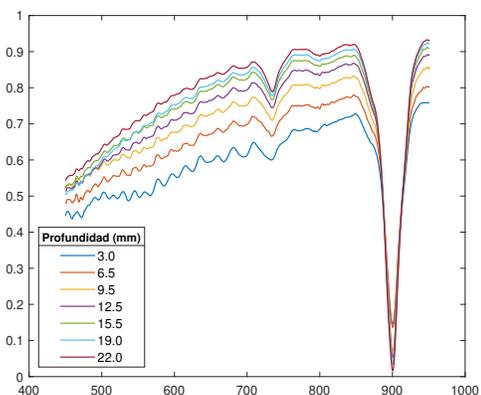
(f)



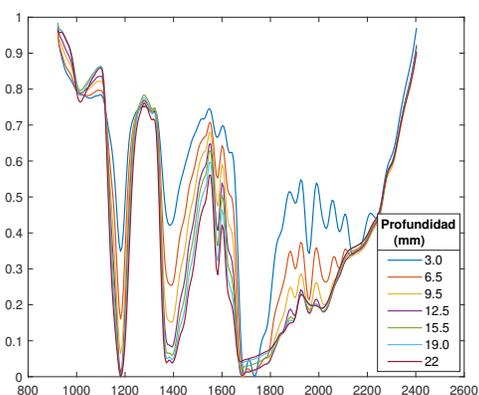
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 3.10: El eje X muestra la longitud de onda (nm) y el eje Y la reflectividad. Los espectros de reflectancia, suavizados y normalizados, se obtuvieron tras el preprocesado de 5 líquidos en diferentes profundidades, en los rangos VNIR y SWIR respectivamente. (a)(b) Butanol, (c)(d) Propanol, (e)(f) Pentano, (g)(h) Octano y (i)(j) Formiato de etilo.

### **3.4.7. Selección de bandas**

Debido a su alta resolución, las imágenes hiperespectrales proporcionan mucha información y pueden aumentar tanto la complejidad como el tiempo de procesamiento. El método PCA muestra que las primeras bandas tienen el mayor contraste o varianza y, por tanto, contienen la mayor parte de la información de las imágenes hiperespectrales y pueden ser utilizadas para un análisis más preciso reduciendo el número de bandas y el ruido de la imagen presente [13]. Por el contrario, las últimas bandas muestran menor contraste o varianza.

El número total de bandas en el VNIR y SWIR obtenidas en la sección 3.4.3 fueron, respectivamente, 785 (450-1000 nm) y 252 (900-2400 nm). Para reducir el número de bandas, se obtuvo el vector porcentual de la varianza explicada acumulada de cada componente principal y la matriz de puntuaciones (scores) de los componentes principales, donde las filas corresponden a las observaciones y las columnas a los componentes principales. La elección del número de componentes principales se basó en el análisis de la varianza explicada. La figura 3.11 representa, respectivamente, la varianza explicada acumulada de cada componente principal en el eje y, y el componente principal en el eje x.

En el rango SWIR, se observó un aumento gradual de la varianza acumulada para los cinco líquidos, comenzando desde el 99 % hasta alcanzar un nivel suficientemente representativo. Por esta razón, se realizaron varios experimentos utilizando conjuntos de datos individuales para cada líquido, con el objetivo de identificar el número óptimo de componentes principales que maximizaran la varianza mientras se minimizaba el incremento en el número de componentes. En este rango, se seleccionaron 19 componentes principales, los cuales explican el 99.9 % de la varianza.

Por otro lado, en el rango VNIR, se notó que el aumento en el porcentaje de varianza acumulada estaba directamente relacionado con un aumento en el número de componentes principales. En este caso, se estableció un umbral de varianza acumulada inferior al 99 %, lo que llevó a la selección de 138 componentes principales.

Como resultado de esta etapa de preprocesamiento, se generaron dos bases de datos distintas en los rangos VNIR y SWIR, formadas por muestras de los cinco compuestos orgánicos. Cada base de datos tiene un tamaño  $P \times C$ , donde  $P$  representa el número de píxeles y  $C$  el número de componentes principales seleccionados.

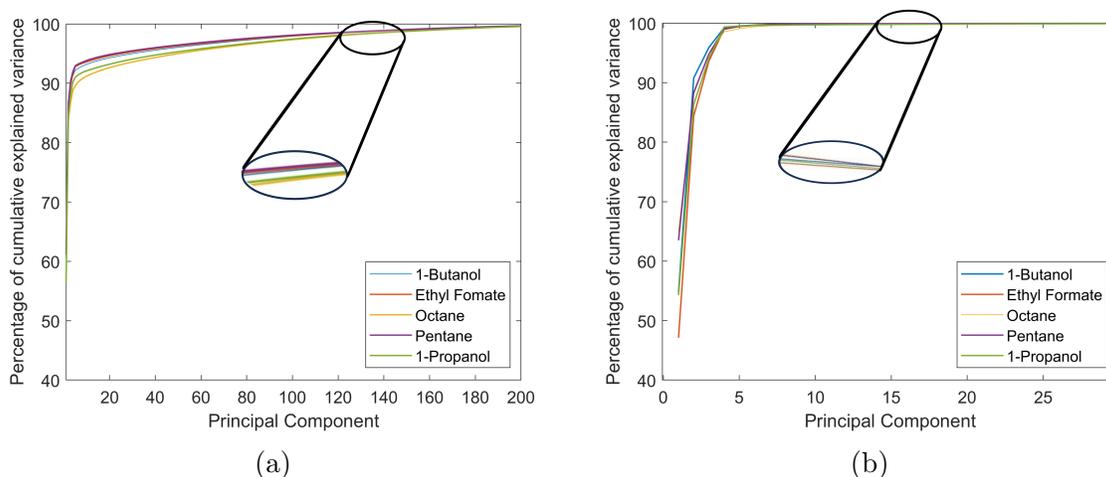


Figura 3.11: El eje Y representa la varianza acumulada explicada y el eje X representa el número de componentes principales. (a) VNIR y (b) SWIR.

### 3.5. Sistema de clasificación

Para reducir la complejidad y el costo computacional del proceso de clasificación, se empleó un método de filtrado. Según la bibliografía, los métodos de reducción de características se dividen en tres categorías: 1) Los métodos de filtrado, que seleccionan características en una etapa previa al proceso de clasificación. Las características seleccionadas luego se utilizan como entradas para el sistema de clasificación. Estos métodos son independientes del diseño del sistema de clasificación. 2) Los métodos envolventes, que buscan un subconjunto de características que optimicen el rendimiento utilizando un clasificador específico. 3) Los métodos embebidos, en los que la selección de características y el diseño del clasificador están completamente integrados [14].

Por otro lado, la identificación espectral de los compuestos orgánicos se llevó a cabo mediante un sistema de clasificación utilizando las bases de datos generadas en la etapa de preprocesamiento. Para ello, se emplearon dos algoritmos pertenecientes a la categoría de «aprendizaje automático supervisado»: SVM (Máquinas de Vectores de Soporte) y LS-SVM (Máquinas de Vectores de Soporte de Mínimos Cuadrados).

El SVM ha demostrado ser una herramienta eficaz para la clasificación de información espectral en el rango IR, debido a varias ventajas: puede manejar grandes bases de datos con un bajo costo computacional, soporta niveles de ruido comunes y produce soluciones dispersas. Esto significa que el modelo que define el límite de decisión se expresa como una función de un subconjunto de las muestras de entrenamiento [15].

Consideremos un conjunto de entrenamiento de  $N$  puntos  $\{y_k; x_k\}_{k=1}^N$  donde  $x_k \in \mathbb{R}^n$

es el  $k$ -ésimo patrón de entrada y  $y_k \in \mathfrak{R}$  es el  $k$ -ésimo patrón de salida, el enfoque SVM tiene como objetivo construir un clasificador de la forma:

$$y(x) = sig \left[ \sum_{k=1}^N \alpha_k y_k \Psi(x, x_k) + b \right], \quad (3.5)$$

siendo,  $\alpha_k > 0$  y  $b$  es el sesgo (bias)  $\in \mathfrak{R}$ . Cuando los datos no son separables linealmente en su espacio original, el SVM utiliza una función de núcleo, denotada como  $\Psi(\cdot, \cdot)$ , para mapear los puntos de entrada a un espacio de mayor dimensión. En este espacio transformado, los datos pueden volverse linealmente separables. El objetivo del SVM es encontrar un hiperplano que maximice el margen entre las dos clases en este espacio de alta dimensión. Este margen se define como la distancia más amplia posible entre los puntos de las dos clases más cercanos al hiperplano. Al utilizar un núcleo, el SVM puede manejar datos con distribuciones complejas y no lineales.

El tipo de función de núcleo  $\Psi(\cdot, \cdot)$  a utilizar depende del problema y puede ser de varios tipos, cada uno adaptado a diferentes formas de separabilidad en los datos:

1. Linear :  $\Psi(x, x_k) = x_k^T x$
2. Radial Basis Function (RBF) :  $\Psi(x, x_k) = e^{-\frac{\|x-x_k\|^2}{2\sigma^2}}$ , donde  $\sigma$  es la varianza del kernel Gaussiano.
3. Polynomial:  $\Psi(x, x_k) = (x_k^T x + t)^d$ , con  $t \geq 0$  y  $d$  es el grado del polinomio.

El clasificador se construye del siguiente modo:

$$y_k [\omega^T \varphi(x_k) + b] \geq 1 - \xi_k, \quad \xi_k \geq 0, \quad k = 1, \dots, N. \quad (3.6)$$

donde  $\varphi(\cdot)$  es una función no lineal que mapea el espacio de entrada a un espacio de mayor dimensión, y  $\xi_k$  es una variable de tolerancia que permite al hiperplano aceptar algunos puntos mal clasificados en ambos lados. El número de estos errores está controlado por el hiperparámetro  $C$ , que equilibra la maximización del margen y la penalización por errores de clasificación.

La función objetivo que minimiza el error del clasificador está dada por:

$$\min_{\omega, \xi_k} J_1(\omega, \xi_k) = \frac{1}{2} \omega^T \omega + C \sum_{k=1}^N \xi_k^N \quad (3.7)$$

que está sujeta a las restricciones impuestas por la ecuación anterior. La solución de este problema se obtiene mediante técnicas de programación cuadrática, como se describe

en [16, 17].

La reformulación de la SVM utilizando mínimos cuadrados da lugar al método LS-SVM, que resuelve algunos de los inconvenientes del método clásico, principalmente al intentar identificar un margen amplio para la clasificación. En esta nueva versión, se utilizan restricciones de igualdad en lugar de desigualdades, lo que simplifica el problema. Como resultado, en lugar de resolver un sistema de optimización con restricciones de desigualdad, el problema se transforma en la resolución de un conjunto de ecuaciones lineales. El LS-SVM tiene una función objetivo modificada que es «ligeramente» diferente a la de SVM estándar:

$$\min_{w,b,e} J_2(\omega, b, e) = \frac{1}{2}\omega^T\omega + \gamma\frac{1}{2}\sum_{k=1}^N e_k^2 \quad (3.8)$$

Esta función objetivo minimiza el tamaño de  $\omega$  (para maximizar el margen) y los errores cuadráticos  $e_k$ , ponderados por un parámetro  $\gamma$ , que controla el equilibrio entre el margen y los errores permitidos. La función está sujeta a las siguientes restricciones de igualdad:

$$y_k[\omega^T\varphi(x_k) + b] = 1 - e_k, \quad e_k \geq 0, \quad k = 1, \dots, N. \quad (3.9)$$

Donde  $\varphi(x_k)$  representa la transformación no lineal del espacio de entrada, y  $e_k$  son los errores asociados a cada observación.

### 3.5.1. Medidas del sistema de clasificación

Los métodos de clasificación se evaluaron utilizando diversos parámetros para medir su rendimiento.

- Precisión (accuracy) : Mide cuántas observaciones, tanto positivas como negativas, se clasificaron correctamente. Donde  $TP$  son los verdaderos positivos,  $TN$  son los verdaderos negativos,  $P$  es el total de observaciones positivas, y  $N$  es el total de observaciones negativas.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{P + N} \quad (3.10)$$

- Sensibilidad (Sensitivity) : Mide cuántas de todas las observaciones positivas se clasifican correctamente como positivas.

$$Sensitivity = \frac{TP}{TP + FN} \quad (3.11)$$

- Especificidad (Specificity) : Mide cuántas de todas las observaciones negativas se clasifican correctamente como negativas.

$$Specificity = \frac{TN}{TN + FP} \quad (3.12)$$

- Matriz de confusión (Confusion Matrix) : Es una tabla que muestra el rendimiento del sistema de clasificación, donde las filas representan las observaciones de la clase real y las columnas las observaciones de la clase estimada.

## 3.6. Resultados y discusión

Se llevaron a cabo tres estudios para optimizar el sistema de clasificación:

1. El primer estudio se centra en evaluar la influencia de la cantidad de líquido en la precisión del sistema de clasificación.
2. El segundo estudio se analiza la ventaja espacial (es decir, el número de píxeles) que proporciona la técnica hiperespectral.  
Ambos estudios utilizan un método de filtrado basado en la selección previa de características mediante PCA. Estos dos estudios usan como entrada del sistema de clasificación matrices de dimensión PxC (base de datos obtenida en la sección 3.4.7), donde P es el número de píxeles y C las componentes principales.
3. El tercer estudio está basado en el método "wrapper", donde la selección de características se lleva a cabo utilizando los resultados de los dos primeros estudios. En este caso, la base de datos de entrada (obtenida al finalizar la sección 3.4.5 ) son matrices de dimensión MxL, siendo L las longitudes de onda.

Las muestras de las dos bases de datos se etiquetaron de la siguiente manera: Clase 1 (Butanol), Clase 2 (Formiato de etilo), Clase 3 (Octano), Clase 4 (Pentano) y Clase 5 (Propanol).

### 3.6.1. Influencia de la cantidad de líquido en el sistema de clasificación

Uno de los principales objetivos de este estudio es determinar qué profundidad del líquido en la cubeta ofrece los mejores resultados de clasificación, tanto en el rango

VNIR como en el SWIR, de forma independiente. Para cada compuesto, se realizaron experimentos utilizando siete profundidades diferentes, tal como se describió en la sección 3.3.5. En total, se procesaron 35 imágenes, de forma que se obtuvo el número de píxeles por cada líquido que se presenta en la tabla 3.4.

Se implementó una clasificación multiclase balanceada utilizando la metodología «uno contra todos» para cada compuesto químico, aplicando los algoritmos SVM y LS-SVM con hiperparámetros optimizados. Además, se realizó 5-fold cross-validation para cada kernel: Linear, RBF y Polynomial.

Para determinar la configuración óptima del clasificador y evitar el sobreajuste, se realizaron una serie de experimentos para identificar el número adecuado de muestras para el entrenamiento. Se dividió el conjunto de datos, utilizando la mitad de los píxeles para el entrenamiento y la otra mitad para las pruebas. se realizó 10-fold cross-validation para evaluar la precisión en cada iteración. Este proceso comenzó con solo el 10 % de las muestras y se incrementó progresivamente en un 10 % hasta que la precisión se mantuvo estable. En total, se procesaron 5900 muestras en el rango VNIR y 1000 en el rango SWIR para el entrenamiento en cada profundidad.

El conjunto de datos de prueba para cada profundidad se obtuvo combinando los datos de todas las demás mediciones del líquido sometido a prueba, excluyendo la profundidad que se estaba evaluando. En total, se procesaron 17700 muestras en el rango VNIR y 1200 en el rango SWIR para probar cada una de las profundidades.

Tabla 3.4: Número de píxeles de los 5 líquidos en el rango VNIR y SWIR

Número de píxeles								
Líquido	Profundidad (mm) en el rango VNIR							Total por líquido
	3.0	6.5	9.5	12.5	15.5	19.0	22.0	
Butanol	6731	6188	6834	7182	6985	6750	4720	<b>45390</b>
Propanol	6962	6426	6188	7625	7772	6832	6500	<b>48305</b>
Pentano	6136	6875	7011	6413	6625	6681	6784	<b>46525</b>
Octano	6372	6528	7076	7410	6864	7392	6912	<b>48554</b>
Formiato de etilo	6466	7308	6930	7564	7112	7772	6608	<b>49760</b>
<b>Total por profundidad</b>	<b>32667</b>	<b>33325</b>	<b>34039</b>	<b>36194</b>	<b>35358</b>	<b>35427</b>	<b>31524</b>	<b>238534</b>
Número de píxeles								
Líquido	Profundidad (mm) en el rango SWIR							Total por líquido
	3.0	6.5	9.5	12.5	15.5	19.0	22.0	
Butanol	570	640	646	570	481	570	532	<b>4009</b>
Propanol	248	310	385	341	396	481	456	<b>2617</b>
Pentano	403	360	476	448	504	420	432	<b>3043</b>
Octano	374	340	396	380	429	420	407	<b>2746</b>
Formiato de etilo	341	360	416	442	416	418	432	<b>2825</b>
<b>Total por profundidad</b>	<b>1936</b>	<b>2010</b>	<b>2319</b>	<b>2181</b>	<b>2226</b>	<b>2309</b>	<b>2259</b>	<b>15240</b>

Resultados en el rango VNIR:

La figura 3.12 muestra los resultados de la precisión global de los núcleos RBF, Linear y Polynomial (grado 3) utilizando los algoritmos LS-SVM y SVM en el rango VNIR. El mejor resultado se obtuvo con SVM utilizando un kernel Linear y una profundidad de líquido de 9,5 mm en la cubeta, alcanzando una precisión global del 99 % ( $\pm 0,00$ ), una sensibilidad del 97 % y una especificidad del 99 %. La figura 3.13 muestra

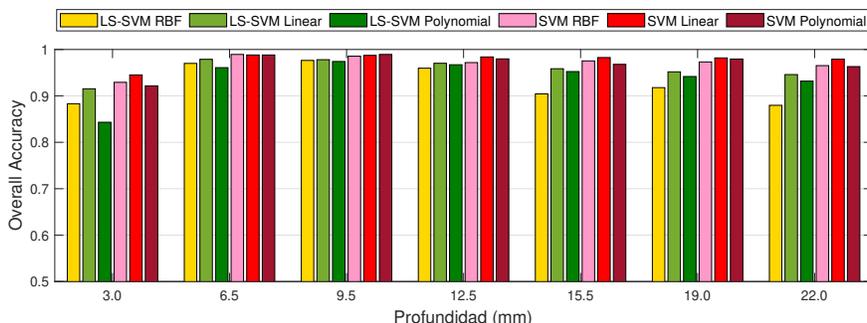
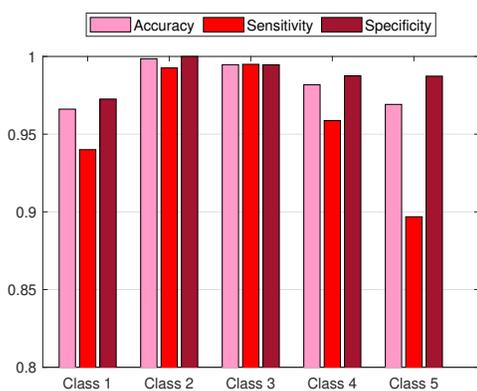


Figura 3.12: Overall accuracy de los kernel RBF, linear y polynomial (grado 3) en función de la profundidad del líquido. Resultados de los métodos LS-SVM frente a SVM en VNIR.

las métricas de las cinco clases a una profundidad de 9,5 mm. El sistema de clasificación logra discriminar con una precisión global del 99 %, alcanzando una precisión del 98 % para la clase 1 (butanol) y del 100 % para la clase 2 (formiato de etilo). Las clases 3 (octano), 4 (pentano) y 5 (propanol) obtuvieron una precisión del 99 %.



True Class \ Predicted Class	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
Class 1	3358	15	90	43	34
Class 2		3515		6	19
Class 3	53		3470	17	
Class 4	39	7	50	3419	25
Class 5	33	88	18	23	3378

(a)

(b)

Figura 3.13: Métricas con la muestra de 9,5 mm de profundidad con el método SVM de: Clase 1 (1-butanol), Clase 2 (formiato de etilo), Clase 3 (octano), Clase 4 (pentano), Clase 5 (propanol).

### Resultados en el rango SWIR:

La figura 3.14 presenta los resultados de la evaluación de los kernels RBF, Linear y Polinomial (grado 3) utilizando los algoritmos LS-SVM y SVM en el rango SWIR. El mejor rendimiento se alcanzó con el método LS-SVM y el kernel Linear a una profundidad de 15,5 mm, obteniendo una precisión global del 95 % ( $\pm 0,05$ ), una sensibilidad del 87 % y una especificidad del 97 %.

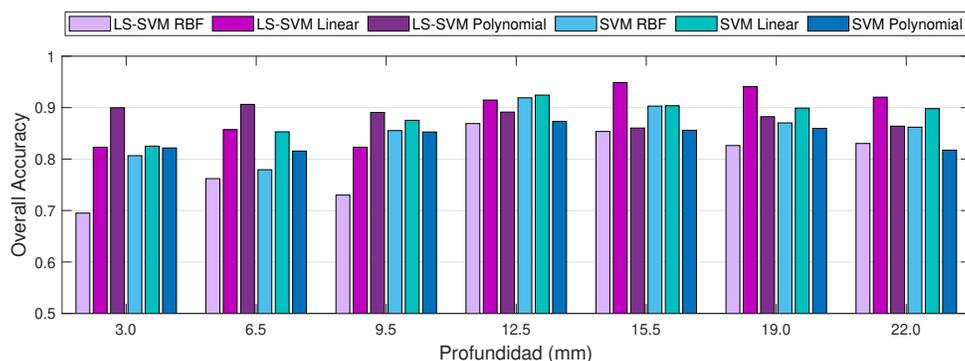


Figura 3.14: Overall accuracy por profundidad de los kernel RBF, Linear y Polynomial (grado 3). Resultados de los métodos LS-SVM frente a SVM en SWIR.

La figura 3.15 muestra los resultados obtenidos con el algoritmo LS-SVM y kernel Linear a una profundidad de 15,5 mm. El sistema de clasificación logra una precisión global del 95 %, siendo capaz de discriminar la Clase 1 (butanol) con un 89 %, la Clase 2 (formiato de etilo) con un 100 %, el mejor valor entre los cinco líquidos, la Clase 3 (octano) con un 93 %, la Clase 4 (pentano) con un 99 % y la Clase 5 (propanol) con un 94 %.

Por último, estas métricas se analizaron considerando un único rango de longitudes de onda, entre 450 y 2400 nm, para determinar la profundidad óptima, utilizando los mejores resultados en ambos rangos. En el rango VNIR (450-1000 nm), las métricas son muy similares con el núcleo lineal en profundidades entre 6,5 y 19 mm, con una precisión global en el rango de 97 % a 99 %. En el rango SWIR, los resultados para profundidades de 12,5 a 19 mm se consideran buenos, ya que ofrecen una precisión global entre 91 % y 95 %. Se concluyó que una profundidad de 15,5 mm proporciona el mejor resultado para un solo rango de longitudes de onda, con una precisión global del 98 % en VNIR y del 95 % en SWIR. Los detalles de los resultados finales se presentan en la tabla A.1 y la tabla A.2.

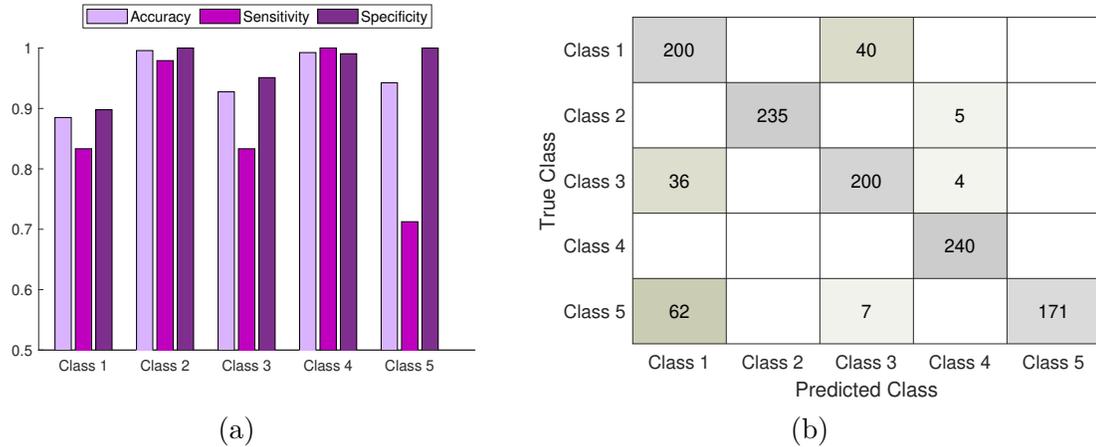


Figura 3.15: Métricas de la muestra de 15,5 mm de profundidad con el método LS-SVM para: Clase 1 (1-butanol), Clase 2 (formiato de etilo), Clase 3 (octano), Clase 4 (pentano), Clase 5 (propanol).

### 3.6.2. Estudio espacial

Dado que la técnica hiperespectral permite procesar y analizar un mayor número de píxeles en una sola adquisición, obteniendo así más información, este estudio se centró en determinar el número mínimo de píxeles necesarios para obtener el máximo rendimiento.

Se realizó una clasificación multiclase uno contra todos para los cinco líquidos en los rangos VNIR y SWIR. Para ello, se implementó LS-SVM con parámetros optimizados, utilizando un algoritmo simplex y 5-fold cross-validation como función de coste, probando los kernels RBF, Linear y Polynomial.

Como se mencionó previamente, la profundidad de 15.5 mm ofrece un buen rendimiento tanto en VNIR como en SWIR. Por ello, los píxeles correspondientes a esas imágenes fueron utilizados para el conjunto de entrenamiento, mientras que el conjunto de prueba se conformó con los píxeles de las imágenes del resto de profundidades. La clasificación se llevó a cabo incrementando iterativa y acumulativamente el número de píxeles tanto en el conjunto de entrenamiento como en el de prueba, hasta que el rendimiento alcanzó un máximo constante. En cada iteración, el número de píxeles en ambos conjuntos era el mismo.

Los resultados mostraron que, en el rango VNIR, aumentar el número de píxeles mejora la precisión. Los kernel Polynomial (grado 3) y Linear proporcionaron resultados similares a partir de 1000 píxeles, sin variaciones significativas más allá de este punto. La figura 3.16(a) indica que, utilizando un kernel Linear con 1000 muestras, se requiere

un área de  $56 \text{ mm}^2$  para obtener una precisión global del 96 %, una sensibilidad del 91 % y una especificidad del 98 %.

En el rango SWIR, el mejor rendimiento también se obtuvo con el kernel Linear. La figura 3.16(b) muestra que, a partir de 100 píxeles (equivalentes a un área de  $81 \text{ mm}^2$ ), el sistema alcanzó una precisión global del 96 %, una sensibilidad del 89 % y una especificidad del 97 %. A partir de ese punto, la curva de rendimiento no presenta cambios significativos. La tabla A.3 detalla los resultados obtenidos en el estudio espacial.

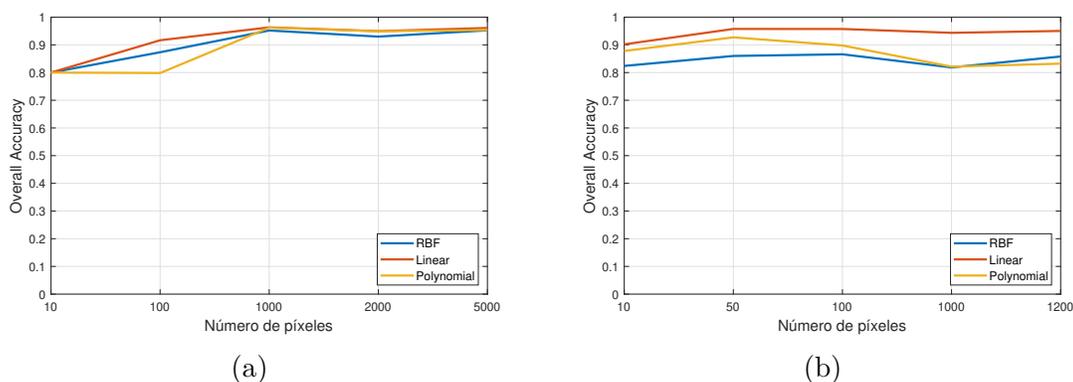


Figura 3.16: Overall accuracy del rendimiento utilizando kernels RBF, Linear y Polynomial (grado 3). (a) VNIR (b) SWIR

### 3.6.3. Estudio mediante reducción de características

La reducción de características (feature reduction) se aplicó para eliminar la redundancia en el conjunto de datos, optimizando así el proceso de clasificación y reduciendo el coste computacional. En este estudio, se empleó el método de selección de características basado en el enfoque wrapper, con el objetivo de encontrar un subconjunto de características que maximizara el rendimiento del algoritmo SVM con kernel Linear, identificando las características más discriminativas para mejorar el sistema de clasificación.

Los estudios previos en las secciones 3.6.1 y 3.6.2 permitieron identificar la configuración óptima para este análisis. La base de datos correspondiente a la profundidad de 15,5 mm contenía 11,800 píxeles para el entrenamiento y 17,700 para la prueba, con 785 bandas en el rango VNIR. En el rango SWIR, se utilizaron 1000 píxeles para el entrenamiento y 1200 para la prueba, distribuidos en 252 bandas.

Durante el proceso, se realizaron 10 iteraciones con diferentes conjuntos de datos, procesando 1180 píxeles en el rango VNIR y 100 píxeles en el SWIR por iteración, para

entrenar utilizando 5-crossvalidation . En cada iteración, se optimizaron los hiperparámetros para mejorar la precisión y ajustar los pesos. Las bandas correspondientes a los pesos más bajos se fueron eliminando antes de la siguiente iteración de entrenamiento.

Como resultado, se escogió un subconjunto de 187 bandas en el rango VNIR y 35 bandas en el rango SWIR, mejorando así el rendimiento del sistema de clasificación en ambos rangos. La figura 3.17 muestra la comparación de las métricas promedio frente a la reducción de características usando PCA. En el rango VNIR, el sistema alcanzó una precisión del 99 %, una sensibilidad del 98 % ( $\pm 0,01$ ) y una especificidad del 100 % ( $\pm 0,01$ ). En el rango SWIR, se obtuvo una precisión del 98 % ( $\pm 0,02$ ), una sensibilidad del 96 % ( $\pm 0,07$ ) y una especificidad del 99 % ( $\pm 0,02$ ). La figura 3.18 muestra la matriz de confusión para ambos rangos.

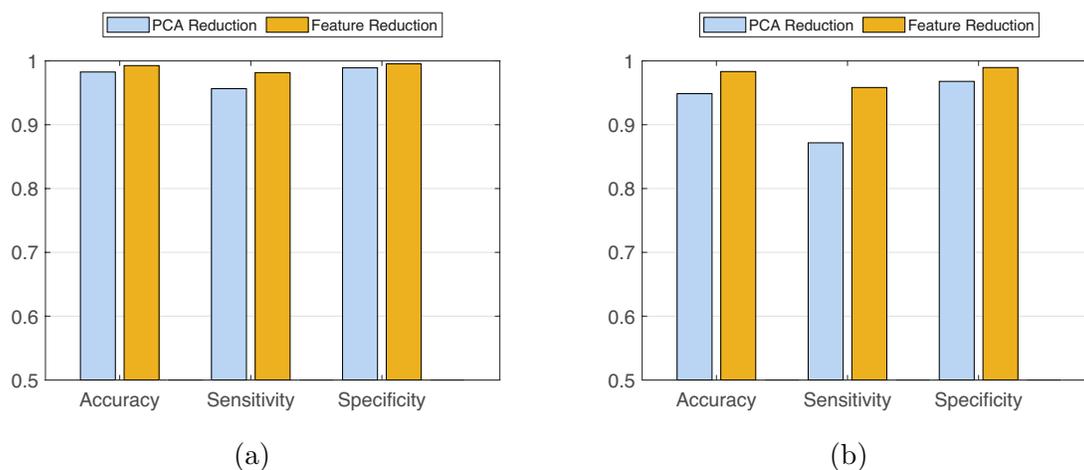


Figura 3.17: Medidas estadísticas obtenidas por el sistema de clasificación con 15.5 mm de profundidad. (a) Resultados obtenidos mediante la reducción por PCA (138 bandas) frente al método de reducción de características (135 bandas) en VNIR (b) Resultados obtenidos mediante reducción por PCA (19 bandas) frente al método de reducción de características (35 bandas) en SWIR.



Figura 3.18: Matriz de confusión de las 5 clases obtenidas mediante el método de reducción de características con 15.5 mm de profundidad en (a) rangos VNIR (b) SWIR.

### 3.7. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado el procesamiento hiperespectral de imágenes como una técnica innovadora para la caracterización de compuestos orgánicos en estado puro, utilizando cubos hiperespectrales en las bandas VNIR y SWIR. Aunque se sabe que las longitudes de onda más discriminantes (aquellas que revelan la presencia de grupos funcionales específicos) suelen encontrarse en las bandas infrarrojas de onda media y larga (MWIR y LWIR), se realizaron estudios experimentales para clasificar estas sustancias en base a sus firmas espectrales en los rangos VNIR y SWIR.

Se crearon dos bases de datos con información de cinco compuestos puros pertenecientes a distintos grupos funcionales, para ambos rangos espectrales (VNIR y SWIR). Además, se aplicaron técnicas de preprocesamiento como la reducción de bandas, suavizado, normalización y PCA para reducir la dimensionalidad de los datos, lo que también permitió identificar y eliminar valores atípicos en las dimensiones espectral y espacial.

Los algoritmos de clasificación LS-SVM y SVM, utilizando núcleos RBF, Linear y Polynomial, se emplearon para evaluar la influencia de la cantidad de líquido en los experimentos y determinar el número ideal de píxeles (estudio espacial) para obtener la configuración óptima. La tabla 3.5 recoge los mejores resultados, obtenidos con el kernel Linear en ambos experimentos y para los dos rangos espectrales (VNIR y SWIR). Se determinó que una profundidad óptima de 15.5 mm (equivalente a  $25\text{ cm}^3$ ) que proporciona una precisión global del 98 % en el rango VNIR y del 95 % en el SWIR.

Tabla 3.5: Resultados de la clasificación de dos experimentos: profundidad y número de píxeles

	Medición del líquido			Número de píxeles	
	Overall accuracy	Volumen	Profundidad	Overall accuracy	Área
VNIR	99 %	$15\text{cm}^3$	9.5 mm	96 %	$56\text{mm}^2$
SWIR	95 %	$25\text{cm}^3$	15.5 mm	96 %	$81\text{mm}^2$

Con esta configuración óptima, se mejoraron los resultados mediante el método de reducción de características denominado "wrapper". El sistema de clasificación alcanzó una precisión global del 99 % en el VNIR y del 98 % en el SWIR. Esto demuestra que es posible discriminar con alta precisión los compuestos orgánicos propuestos en este estudio utilizando tecnología hiperespectral en longitudes de onda más asequibles (VNIR y SWIR), a pesar de que las diferencias espectrales en estos rangos no sean tan evidentes. Esto se logró mediante el uso de técnicas de procesamiento de señales para filtrar el ruido en etapas iniciales, estudios basados en aprendizaje automático para

optimizar la configuración experimental y métodos de reducción de características para mejorar la precisión final.

## Referencias

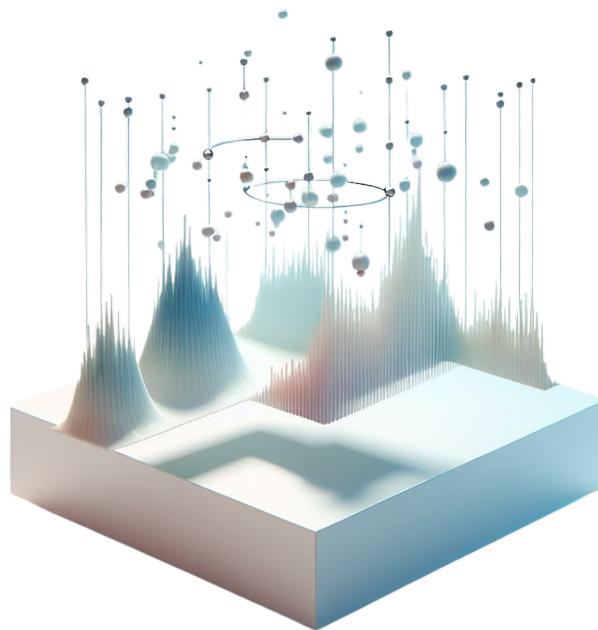
- [1] Roberto Daniel García. “Instrumentos que revolucionaron la química: la historia del espectrofotómetro”. En: *Avances en Química* 13.3 (2019), págs. 79-82. ISSN: 1856-5301.
- [2] David Bannon. “Hyperspectral imaging: Cubes and slices”. En: *Nature Photonics* 3.11 (2009), págs. 627-629. ISSN: 1749-4885. DOI: [10.1038/nphoton.2009.205](https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.205).
- [3] Mark C Phillips y Nicolas Ho. “Infrared hyperspectral imaging using a broadly tunable external cavity quantum cascade laser and microbolometer focal plane array.” En: *Optics express* 16.3 (2008), págs. 1836-1845. ISSN: 1094-4087. DOI: [10.1364/OE.16.001836](https://doi.org/10.1364/OE.16.001836).
- [4] Luke Maidment, Zhaowei Zhang, Christopher R Howle, Stephen T Lee, Allan Christie y Derryck T Reid. “Stand-off detection of liquid thin films using active mid-infrared hyperspectral imaging”. En: *Cleo: 2015* 9648 (2015), paper JTh2A.88. DOI: [10.1117/12.2197586](https://doi.org/10.1117/12.2197586).
- [5] Julius Tschannerl, Jinchang Ren, Frances Jack, Julius Krause, Huimin Zhao, Wenjiang Huang y Stephen Marshall. “Potential of UV and SWIR hyperspectral imaging for determination of levels of phenolic flavour compounds in peated barley malt”. En: *Food Chemistry* 270. January 2018 (2019), págs. 105-112. ISSN: 18737072. DOI: [10.1016/j.foodchem.2018.07.089](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.089).
- [6] John Mc Murry. *Espectroscopía de los derivados de los ácidos carboxílicos*. 2012, pág. 852. ISBN: 9780840054449. URL: [https://www.academia.edu/38246455/Quimica%7B%5C\\_%7Dorganica%7B%5C\\_%7D7ma%7B%5C\\_%7DEdicion%7B%5C\\_%7DJohn%7B%5C\\_%7DMcMurry](https://www.academia.edu/38246455/Quimica%7B%5C_%7Dorganica%7B%5C_%7D7ma%7B%5C_%7DEdicion%7B%5C_%7DJohn%7B%5C_%7DMcMurry).
- [7] John A Riddick. “Organic solvents”. En: *Techniques of chemistry* 2 (1986), pág. 192.
- [8] Sildomar T Monteiro, Yukio Kosugi, Kuniaki Uto y Eiju Watanabe. “Towards applying hyperspectral imagery as an intraoperative visual aid tool”. En: *Proc. 4th Int. Conf. on Visualization, Imaging and Image Processing*. 2004, págs. 483-488.
- [9] Mosè Casalegno, Guido Sello y Emilio Benfenati. “Definition and Detection of Outliers in Chemical Space”. En: *Journal of Chemical Information and Modeling* 48.8 (2008). PMID: 18652445, págs. 1592-1601. DOI: [10.1021/ci7004065](https://doi.org/10.1021/ci7004065). eprint: <https://doi.org/10.1021/ci7004065>.

- [10] Dirk Borghys, Ingebjorg Kåsen, Véronique Achard y Christiaan Perneel. “Hyperspectral anomaly detection: Comparative evaluation in scenes with diverse complexity”. En: *Journal of Electrical and Computer Engineering* 2012 (2012). ISSN: 20900147. DOI: [10.1155/2012/162106](https://doi.org/10.1155/2012/162106).
- [11] José Manuel Amigo, Hamid Babamoradi y Saioa Elcoroaristizabal. “Hyperspectral image analysis. A tutorial”. En: *Analytica Chimica Acta* 896 (2015), págs. 34-51. ISSN: 18734324. DOI: [10.1016/j.aca.2015.09.030](https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.030).
- [12] Manfred U.A. Bromba y Horst Ziegler. “Application hints for Savitzky-Golay digital smoothing filters”. En: *Analytical Chemistry* 53.11 (1981), págs. 1583-1586. ISSN: 15206882. DOI: [10.1021/ac00234a011](https://doi.org/10.1021/ac00234a011).
- [13] Martín Díaz Rodríguez, Ángel León González Ariza, Alvin Henao Pérez y Martín Emilio Díaz Mora. *Análisis de componentes principales*. 2018. DOI: [10.2307/j.ctvvn8c9.5](https://doi.org/10.2307/j.ctvvn8c9.5).
- [14] Federico De Martino, Giancarlo Valente, Noël Staeren, John Ashburner, Rainer Goebel y Elia Formisano. “Combining multivariate voxel selection and support vector machines for mapping and classification of fMRI spatial patterns”. En: *NeuroImage* 43.1 (2008), págs. 44-58. ISSN: 10538119. DOI: [10.1016/j.neuroimage.2008.06.037](https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2008.06.037).
- [15] Gustavo Camps-Valls y Lorenzo Bruzzone. “Kernel-based methods for hyperspectral image classification”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 43.6 (2005), págs. 1351-1362. ISSN: 01962892. DOI: [10.1109/TGRS.2005.846154](https://doi.org/10.1109/TGRS.2005.846154).
- [16] Hamed Akbari, Luma V. Halig, David M. Schuster, Adeboye Osunkoya, Viraj Master, Peter T. Nieh, Georgia Z. Chen y Baowei Fei. “Hyperspectral imaging and quantitative analysis for prostate cancer detection”. En: *Journal of Biomedical Optics* 17.7 (2012), pág. 0760051. ISSN: 1083-3668. DOI: [10.1117/1.jbo.17.7.076005](https://doi.org/10.1117/1.jbo.17.7.076005).
- [17] Chun Fu Lin y Sheng De Wang. “Fuzzy support vector machines”. En: *IEEE Transactions on Neural Networks* 13.2 (2002), págs. 464-471. ISSN: 10459227. DOI: [10.1109/72.991432](https://doi.org/10.1109/72.991432).

# Capítulo 4

## Estimación del número de endmembers.

---





## 4.1. Introducción

En una imagen hiperespectral, cada píxel se considera una combinación de varios componentes puros, conocidos como endmembers. Un desafío clave en el procesamiento de imágenes hiperespectrales es separar estos endmembers, estimar el número óptimo de ellos presentes en un píxel, extraer sus firmas espectrales y calcular la abundancia relativa de cada endmember.

El proceso de desmezcla espectral varía según la naturaleza de las mezclas. En las mezclas lineales, la luz reflejada por los componentes puros está suficientemente diferenciada, lo que permite que se mezclen dentro del sensor.

Por otro lado, las mezclas no lineales ocurren cuando la luz se dispersa debido a interacciones con diferentes materiales en la escena antes de llegar al sensor o cuando los materiales están completamente mezclados a nivel molecular, como en el caso de una disolución líquida.

En este contexto, las técnicas de desmezclado son esenciales para identificar y caracterizar las contribuciones individuales de cada componente, ya que en un solo píxel pueden superponerse señales de diversas fuentes. El Modelo de Desmezcla Lineal (MDL) es una herramienta clave para interpretar y aprovechar los datos hiperespectrales.

MDL es un enfoque matemático que supone que una observación hiperespectral puede expresarse como una combinación lineal de las firmas espectrales presentes en la escena. Este modelo permite estimar la fracción de cada componente en cada píxel, proporcionando información valiosa sobre la composición y distribución de los endmembers.

Este modelo es ampliamente aceptado debido a su simplicidad y facilidad de implementación, en comparación con los algoritmos no lineales. Aunque es un modelo lineal, ofrece una aproximación inicial adecuada para aplicaciones donde las mezclas son no lineales. En este sentido, Hapke [1] propuso un modelo macroscópico que linealiza el comportamiento no lineal de las mezclas íntimas, de forma que asume que el espectro observado de un píxel es una combinación lineal ponderada de los espectros de los endmembers.

Los avances en este campo son fundamentales para explotar el potencial de SIH en diversas áreas, como la agricultura de precisión, la exploración geológica, la monitorización de la salud de los cultivos y la detección de contaminación en el agua. Las técnicas de desmezcla resultan esenciales en la gestión de la calidad del agua, ya que permiten identificar y cuantificar contaminantes como aceites, productos químicos, sólidos en suspensión, hidrocarburos, entre otros. Esta capacidad destaca la relevancia de SIH en

la gestión de recursos hídricos, facilitando la detección temprana de contaminación y la evaluación detallada de su alcance e impacto [2, 3, 4, 5].

Además, se ha observado un aumento significativo en el uso de técnicas de aprendizaje automático, en particular redes neuronales, para abordar los desafíos relacionados con la desmezcla de imágenes hiperespectrales. Estas estrategias basadas en el aprendizaje, que incluyen tanto algoritmos supervisados como no supervisados, han agregado una nueva dimensión al campo, permitiendo mejoras en la precisión y capacidad de generalización de los modelos.

En este capítulo, se presenta el método 'Number of endmembers by energy criteria' (NEEC), el cual utiliza el análisis de valores propios para estimar el número de endmembers en disoluciones líquidas homogéneas no lineales. Estas disoluciones se generan combinando líquidos puros, como alcoholes, hidrocarburos y ésteres, en diversas proporciones. Un aspecto destacado del método NEEC es que no requiere parámetros específicos. El enfoque se basa en una transformación de los valores propios de la matriz de correlación de una muestra para calcular un funcional a partir de estos valores propios ordenados.

A través de esta transformación, se obtiene una secuencia que refleja la relación entre los valores consecutivos del funcional previamente calculado. El número estimado de endmembers se determina identificando el índice del valor máximo en dicha secuencia.

En los experimentos realizados, se emplearon tanto imágenes reales como simuladas, obtenidas de nuestras propias colecciones (ver capítulo 3) y de bases de datos externas. Los espectros simulados se generaron mediante el modelo Linear Quadratic Mixing (LQM) para reflejar los aspectos no lineales presentes en los experimentos. Además, se llevó a cabo una exhaustiva comparación con otros métodos existentes para evaluar la eficacia y robustez del método NEEC propuesto.

## **4.2. Estudio del ruido**

El análisis de ruido en datos multiespectrales e hiperespectrales es un paso esencial en numerosas aplicaciones científicas y técnicas, como la teledetección, el procesamiento de imágenes médicas y el análisis ambiental.

En el contexto de la estimación del número de endmembers en imágenes hiperespectrales, el ruido desempeña un papel fundamental, ya que afecta la calidad de los datos y, por ende, la precisión de los métodos empleados. Las imágenes hiperespectrales utilizadas en este estudio fueron capturadas en un laboratorio bajo condiciones controladas, donde el ruido es prácticamente despreciable gracias a la estabilidad de los equipos y

las condiciones de iluminación. Esto permitió omitir procesos de eliminación de ruido durante el análisis, simplificando los cálculos y enfocándonos en la estimación de los endmembers presentes en las mezclas estudiadas.

Sin embargo, es crucial abordar el tema del ruido porque en escenarios reales, como aplicaciones de campo en agricultura, teledetección o monitoreo ambiental, las condiciones son significativamente menos controladas. Factores como la variabilidad atmosférica, las reflexiones no deseadas y las fluctuaciones en los sensores introducen niveles significativos de ruido que pueden distorsionar los datos espectrales. En estas situaciones, el ruido afecta directamente la capacidad para identificar de manera precisa los endmembers y estimar sus abundancias.

La matriz de covarianza del ruido desempeña un papel crucial al permitir caracterizar las propiedades estadísticas del ruido que afectan a las señales. Comprender esta matriz es clave para diseñar algoritmos efectivos de filtrado, desmezclado espectral y clasificación, así como para garantizar que los datos extraídos de imágenes sean precisos y fiables.

Esta matriz, denotada como  $\mathbf{K}_{L \times L}$ , es una representación matemática que describe la relación entre el ruido en diferentes bandas espectrales. Sus elementos diagonales,  $\sigma_l^2$ , indican la varianza del ruido en cada banda  $B_l$ , mientras que los elementos fuera de la diagonal,  $\rho_{mn}$ , cuantifican la correlación entre el ruido de las bandas  $B_m$  y  $B_n$ . Esta estructura es especialmente útil porque permite no solo medir la intensidad del ruido, sino también analizar cómo el ruido de diferentes bandas está interrelacionado, algo crítico en imágenes hiperespectrales donde las bandas suelen estar correlacionadas.

Para estimar  $\mathbf{K}_{L \times L}$ , se utiliza un enfoque basado en residuos propuesto por Roger y Arnold [6], complementado con la teoría desarrollada por Du y Chang [7]. Este enfoque es preferido sobre métodos como la diferencia de vecinos más cercanos (NND) [8] debido a que este último tiende a ofrecer estimaciones deficientes en escenarios con alta correlación interbanda. La matriz  $\mathbf{K}_{L \times L}$  puede descomponerse en términos de matrices fundamentales [9]:

$$\mathbf{K}_{L \times L} = \mathbf{D}_k \mathbf{E}_k \mathbf{D}_k$$

Aquí,  $\mathbf{D}_k$  es una matriz diagonal que contiene las varianzas de cada banda, y  $\mathbf{E}_k$  es una matriz de correlación que describe las relaciones estadísticas entre el ruido en las diferentes bandas. La matriz  $\mathbf{D}_k$  permite normalizar las contribuciones de cada banda, mientras que  $\mathbf{E}_k$  captura dependencias importantes entre las mismas. Por ejemplo, un elemento  $\rho_{12}$  de  $\mathbf{E}_k$  alto indicaría que el ruido en las bandas 1 y 2 está altamente correlacionado.

La inversa de  $\mathbf{K}_{L \times L}$ , representada como  $\mathbf{K}_{L \times L}^{-1}$ , también puede descomponerse de

manera análoga:

$$\mathbf{K}_{L \times L}^{-1} = \mathbf{D}_{k-1} \mathbf{E}_{k-1} \mathbf{D}_{k-1}$$

En este caso,  $\mathbf{D}_{k-1}$  es una matriz diagonal cuyos elementos están relacionados inversamente con las varianzas, mientras que  $\mathbf{E}_{k-1}$  describe correlaciones condicionadas obtenidas mediante teoría de regresión múltiple. Es importante destacar que  $\mathbf{E}_k$  y  $\mathbf{E}_{k-1}$  no son matrices inversas entre sí; en cambio, ofrecen perspectivas complementarias sobre las correlaciones directas y condicionadas entre bandas.

Una relación fundamental en esta descomposición es la que conecta los elementos  $\zeta_l$  de  $\mathbf{D}_{k-1}$  con los  $\sigma_l$  de  $\mathbf{D}_k$ :

$$\zeta_l = \frac{1}{\sigma_l \sqrt{1 - r_{L-l}^2}}$$

Aquí,  $r_{L-l}^2$  es el coeficiente de correlación múltiple de la banda  $B_l$  respecto a las otras  $L - 1$  bandas. Esta expresión resalta que  $\zeta_l$  no solo depende de la varianza de la banda individual, sino también de cómo esta banda está correlacionada con las demás. Los valores de  $\zeta_l^2$  representan una estimación robusta de la varianza del ruido, ya que eliminan correlaciones no deseadas que podrían sesgar las mediciones.

Con esta estructura, la matriz de covarianza del ruido  $K_n$  puede estimarse de forma eficiente como:

$$K_n = \text{diag} \left\{ \frac{1}{\zeta_1^2}, \frac{1}{\zeta_2^2}, \dots, \frac{1}{\zeta_L^2} \right\}$$

Esta representación diagonal es especialmente ventajosa porque simplifica los cálculos y reduce la complejidad computacional en aplicaciones prácticas.

En conclusión, la matriz de covarianza del ruido no solo es una herramienta matemática, sino una pieza clave para abordar desafíos fundamentales en el procesamiento de señales e imágenes. Su capacidad para caracterizar y modelar el ruido de manera precisa permite optimizar una variedad de algoritmos, desde el filtrado adaptativo hasta el desmezclado espectral. El enfoque basado en residuos, complementado con las descomposiciones presentadas, proporciona un marco robusto para su estimación, asegurando que las aplicaciones que dependen de datos hiperspectrales puedan alcanzar altos niveles de precisión y confiabilidad.

### 4.3. Métodos destacados

#### 4.3.1. HySIME

Este método se fundamenta en el principio de minimización del error cuadrático medio para inferir el subespacio de la señal. Un ejemplo destacado es el método HySime, el cual es no supervisado y no requiere parámetros de ajuste. Su algoritmo estima las matrices de correlación tanto de la señal como del ruido, y representa el subespacio de la señal mediante un subconjunto de los vectores propios de la matriz de correlación de la señal. Este subespacio se deduce minimizando la suma de la potencia del error de proyección y la potencia del ruido.

A partir de la matriz de correlación de la muestra  $R_{l,l} = \frac{1}{n} \sum_{h=1}^n x_h x_h^T$  y considerando el ruido,  $\epsilon_i$ , se obtiene la siguiente ecuación  $\hat{R}_{l,l} = \frac{1}{n} \sum_{h=1}^n (y_h - \epsilon_i)(y_h - \epsilon_i)^T$  puede escribirse como la matriz de correlación de muestras de la señal. Además, realizando la descomposición de valores propios de la matriz de correlación de muestras de la señal  $\hat{R}_{l,l}$ , que es:

$\hat{R}_{l,l} = E\Lambda E^T$  donde  $E = \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_l\}$  es una matriz cuyas columnas son los vectores propios de  $\hat{R}_{l,l}$  y  $\Lambda$  es la matriz de valores propios de  $\hat{R}_{l,l}$ . La dimensión del subespacio de la señal se obtiene seleccionando un subconjunto de vectores propios  $E_K = \{\xi_{i_1}, \xi_{i_2}, \dots, \xi_{i_K}\}$  donde  $\{i_1, \dots, i_K\}$  es un subconjunto de  $\{1, 2, \dots, l\}$ . El subespacio de señal óptimo se obtiene minimizando el ECM entre la señal  $x_i$  y  $\hat{x}_i = E_K E_K^T y_i$  donde  $y_i$  es la proyección de la muestra observada. Este paso es crucial para identificar el subespacio de la señal, que se conforma por los vectores propios asociados con los valores propios más grandes, mientras que los valores menores se consideran como parte del ruido.

#### 4.3.2. Incremental lattice source induction algorithm (ILSIA)

ILSIA [10] comienza con una selección inicial de píxeles que se consideran miembros finales potenciales. A continuación, inicia un proceso iterativo para añadir y refinar los endmembers identificados. En cada iteración, se examina la coherencia entre los nuevos píxeles y los endmembers existentes. Se añaden los píxeles con una diferencia espectral suficiente, medida por un mapeador de ángulos espectrales (SAM) o por la distancia euclidiana. Esto puede evaluarse cuantitativamente del siguiente modo:

$D(pixel, endmember) = \arccos \frac{\langle pixel, endmember \rangle}{\|pixel\| \|endmember\|}$  donde  $D$  es la diferencia espectral, y el objetivo es seleccionar los píxeles con  $D$  que superen un determinado umbral. A

medida que se añaden nuevos endmembers, el algoritmo ajusta las abundancias espectrales correspondientes para reflejar cada contribución de los endmembers a los píxeles de la imagen. La estimación de la abundancia para el píxel  $i$  con respecto al endmember  $j$  puede representarse mediante:  $A_{ij} = \operatorname{argmin}_A \|I_i - \sum_j A_{ij} S_j\|^2$  donde  $A_{ij}$  es la abundancia del miembro final  $j$  en el píxel  $i$ ,  $I_i$  es la intensidad del píxel  $i$ , y  $S_j$  es la firma espectral del miembro final  $j$ . Esta optimización está sujeta a las restricciones de que todas las abundancias sean no negativas y su suma para cada píxel sea uno. Este proceso de estimación de endmembers y abundancias continúa hasta que se cumple un criterio de convergencia predefinido, como un cambio mínimo en la divergencia de información espectral (DIE) entre iteraciones:

$$\text{DIE} = \sum_i \left( A_{i,\text{new}} \log \frac{A_{i,\text{new}}}{A_{i,\text{old}}} + A_{i,\text{old}} \log \frac{A_{i,\text{old}}}{A_{i,\text{new}}} \right) < \epsilon$$

donde  $A_{i,\text{new}}$  y  $A_{i,\text{old}}$  representan los vectores de abundancia de las iteraciones actual y anterior, respectivamente, y  $\epsilon$  es un número positivo pequeño.

### 4.3.3. Uniform Manifold Approximation and Projection (UMAP)

UMAP [11] es un algoritmo de reducción de dimensionalidad que se basa en principios de la topología y la teoría de grafos.

Su propósito es simplificar los datos de alta dimensionalidad preservando sus estructuras esenciales, apoyándose en conceptos de la geometría riemanniana. La idea principal es modelar los datos de alta dimensión como una superficie plana, asumiendo que los puntos están distribuidos uniformemente a lo largo de una forma indefinida. Para ello, el método utiliza la distancia de Mahalanobis para medir la proximidad entre puntos en un espacio lineal, y luego transforma estas distancias en probabilidades de conexión.

Los principales pasos del método se describen a continuación:

- Para el conjunto  $X = x_i$ , donde  $i = 1 \dots N$ , de puntos de datos en el espacio multidimensional  $\mathbb{R}^M$ , se encuentran los conjuntos  $\mu_i$ . Cada conjunto consta de  $k$  puntos vecinos para cada punto de datos  $x_i$ .
- Para cada punto  $i$ , se encuentran el vecino más próximo y la distancia:  $\rho_i = \min(d(x_i, x_j) | x_j \in \mu_i, d(x_i, x_j) > 0)$  y también  $\sigma_i$  tal que
 
$$\sum_{x_j \in \mu_j} \exp\left(\frac{-\max(0, d(x_i, x_j)) - \rho_j}{\sigma_i}\right) = \log_2 k.$$
- Un grafo UMAP  $G$  se construye como un grafo ponderado no dirigido con una matriz de adyacencia  $B = A + A^t - A \cdot A^t$  donde los elementos de  $A$  vienen dados

por los pesos en el grafo dirigido correspondiente:

$$w(x_i, x_j) = \exp\left(\frac{-\max(0, d(x_i, x_j)) - \rho_j}{\sigma_i}\right)$$

Para organizar los datos de forma más comprensible, las coordenadas  $y_i, i = 1 \dots N$ , de los puntos de datos en el espacio de baja dimensión se determinan mediante la colocación dirigida por fuerzas del grafo utilizando fuerzas de atracción  $F^a$  y repulsión  $F^r$  entre los vértices  $i$  y  $j$  [12].

#### 4.3.4. Saliency-based autonomous endmember detection (SAED)

El algoritmo SAED [13] se basa en el principio de que ciertos endmembers, que no fueron detectados inicialmente, pueden ser identificados prominentemente dentro del subespacio de anomalías de abundancia (AA) como puntos significativos. Esta técnica mejora el enfoque de detección de miembros finales basado en la saliencia [14] mediante la incorporación de superpíxeles para una mejor comprensión espacial de los miembros finales. SAED utiliza superpíxeles para identificar el número óptimo de endmembers detectando cuando no hay objetos prominentes adicionales en el subespacio AA. Este enfoque crea un mapa de saliencia a partir de la imagen hiperespectral, evaluando cada píxel en función de su saliencia en lugar de las métricas tradicionales de intensidad o espectrales. El valor de saliencia del píxel  $i$  puede calcularse mediante la siguiente fórmula:  $S(i) = \sum_{j \in N(i)} w_{ij} \cdot |I(i) - I(j)|$  donde  $N(i)$  representa los píxeles vecinos alrededor del píxel  $i$ ,  $w_{ij}$  es el peso que indica la distancia espacial entre los píxeles  $i$  y  $j$ , y  $|I(i) - I(j)|$  mide la diferencia de intensidad o información espectral entre los píxeles  $i$  y  $j$ .

El algoritmo selecciona los píxeles más significativos como candidatos a miembros finales basándose en sus características espectrales únicas. El proceso de selección se basa en un umbral de saliencia ajustable,  $T_s$ , para refinar la detección.

Candidatos a miembros finales =  $\{i | S(i) > T_s\}$

Tras el proceso de selección, se lleva a cabo una fase de refinamiento para garantizar que los endmembers elegidos son eficaces y distintos. Esto puede implicar la optimización de la distribución espacial o la distinción espectral de los endmembers seleccionados.

#### 4.3.5. Modelos de desmezclado lineal y no lineal

El modelo de mezcla puede ser lineal o no lineal en función de cómo llegue la luz al sensor. En el MDL, la mezcla se produce dentro del sensor como una combinación lineal

de los endmembers que lo componen. Los coeficientes de estas combinaciones lineales representan las abundancias de cada endmember.

Un vector de píxel hiperespectral  $x_h \in R^P$  en el píxel  $h$  se denota por  $y_h \in R^L$ . Aquí,  $L$  es el número de bandas de longitud de onda y  $P$  es el número de píxeles. El MDL se define como sigue:

$$y_h = x_h + \epsilon_h = \sum_{i=1}^K s_i a_i + \epsilon_h = SA + \epsilon, i = 1, \dots, n \quad (4.1)$$

donde  $S = [s_1, \dots, s_K] \in R^K$  es la matriz de miembros finales dentro de cada columna,  $s_j$  representa un miembro final, y  $a_i$  es el vector de abundancia, donde  $K$  es el número de miembros finales presentes en la escena. Se suele asumir que  $\epsilon$  es un vector de ruido adicional, modelado generalmente como ruido gaussiano no correlacionado.

Como se ha señalado en trabajos anteriores [15, 16], las abundancias deben cumplir dos restricciones fundamentales:

- Restricción de no negatividad: Todas las abundancias deben ser no negativas, lo que refleja el hecho de que no puede haber proporciones negativas de los materiales en un píxel. Esto se expresa como:

$$a_i \geq 0, \quad \forall i \in \{1, \dots, P\}$$

- Restricción de suma a uno: Las abundancias deben sumar uno, lo que implica que la combinación de todos los materiales en un píxel explica completamente la observación espectral en ese píxel. Esto se expresa como:

$$\sum_{i=1}^K a_i = 1.$$

Estas restricciones garantizan que las abundancias representan proporciones físicas realistas en el MDL, reflejando la distribución de los miembros finales en cada píxel.

El método bilineal es uno de los enfoques más utilizados para la desmezcla no lineal en imágenes hiperespectrales. Este método tiene en cuenta la posibilidad de interacciones fotónicas múltiples entre los miembros finales  $i$  and  $j$  (for  $i, j = 1, \dots, p$  and  $i \neq j$ ), lo que permite modelar las interacciones no lineales que ocurren cuando la luz se refleja entre diferentes materiales dentro de un píxel.

El píxel mezclado observado se puede expresar como:

$$y = AS + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \beta_{ij} s_i \odot s_j + \epsilon \quad (4.2)$$

donde  $S$  y  $A$  se definen en MDL, y  $\odot$  es la operación de producto de Hadamard (término a término)

$$s_i \odot s_j = (s_{1,i}, s_{2,i}, \dots, s_{p,i})^T \odot (s_{1,j}, s_{2,j}, \dots, s_{p,j})^T = (s_{1,i} * s_{1,j}, s_{2,i} * s_{2,j}, \dots, s_{p,i} * s_{p,j})^T.$$

En cuanto a los parámetros  $\beta_{ij}$  y sus restricciones, algunas de las aproximaciones propuestas [17] pueden verse en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros y restricciones de los modelos bilineales, donde  $s_i \geq 0$

Modelo	Parámetros	Restricciones
Nascimento	$\forall i \geq j : \beta_{ij} = 0$ $\forall i < j : \beta_{ij} \geq 0$	$\sum_i a_i + \sum_{ij} \beta_{ij} = 1$
Fan	$\forall i \geq j : \beta_{ij} = 0$ $\forall i < j : \beta_{ij} = s_i * s_j$	$\sum_i a_i = 1$
GBM	$\forall i \geq j : \gamma_{ij} = 0$ $\forall i < j : 0 \leq \gamma_{ij} \leq 1$	$\sum_i a_i = 1$

El modelo General Bilinear Model (GBM) puede derivarse reescribiendo el Modelo Bilineal definido en la ecuación (4.2):

$$y = AS + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \gamma_{ij} a_i a_j s_i \odot s_j + \epsilon \quad (4.3)$$

El coeficiente  $\gamma_{ij}$  controla las interacciones entre los endmembers  $i, j$  en el píxel. Si  $\gamma_{ij} = 0$ , el modelo bilineal se convierte en el MDL. Si  $\gamma_{ij} = 1$ , el modelo bilineal se convierte en el modelo de Fan [18].

Todos los modelos bilineales tienen en cuenta exclusivamente las interacciones entre componentes  $m_i \odot m_j$ , con  $i \neq j$ , despreciando cualquier interacción dentro de los propios componentes  $m_i \odot m_i$ . En [19] los autores introdujeron un modelo de desmezcla no lineal empleando un modelo de Transferencia Radiativa y empleando aproximaciones sucesivas y simplificando supuestos, el resultante es el modelo LQM.

$$y = AS + \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \gamma_{ij} s_i \odot s_j + \epsilon \quad (4.4)$$

siendo,  $a_i > 0 \forall i$ ,  $\sum_{i=1}^M a_i = 1$  y  $\gamma_{ij} \in (0, 1)$ .

### 4.3.6. Método propuesto NEEC

Este método está diseñado para determinar el número de miembros finales en soluciones químicas sin la necesidad de introducir parámetros adicionales. El método se

basa en el análisis de valores propios.

Las imágenes de las muestras contienen tanto señal como ruido, cuya magnitud depende de las condiciones de adquisición y procesamiento de los datos. Entre las fuentes de ruido se incluyen el ruido térmico, el ruido de cuantificación y el ruido espacial. En este estudio, las imágenes fueron adquiridas en condiciones de laboratorio, lo que minimiza la cantidad de ruido. Además, para reducir aún más el ruido, se aplicó el método de reducción de ruido HFC, descrito en [9].

En el contexto de imágenes hiperespectrales, cada píxel está caracterizado por su información espectral distribuida a lo largo de numerosas bandas. Un enfoque metodológico clave para analizar las señales en este tipo de imágenes consiste en aplicar la matriz de correlación, la cual permite extraer información estructural relevante al evaluar las relaciones entre las distintas bandas espectrales.

$$R_{L,L} = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P y_j * y_j^T \quad (4.5)$$

La variable  $y$  representa la matriz de datos de dimensiones  $L \times P$ , donde  $L$  es el número de bandas espectrales y  $P$  es el número de píxeles de la muestra. Esta matriz describe las características espectrales de la imagen, cuantificando el grado de dependencia lineal entre las distintas bandas espectrales.

El análisis de la señal a través de los valores propios de esta matriz permite identificar la dimensión efectiva de la imagen, es decir, el número mínimo de bandas espectrales necesarias para preservar la mayor parte de la información relevante. Los valores propios más grandes corresponden a las componentes principales de la señal, mientras que los valores propios pequeños suelen estar asociados al ruido. Este enfoque ayuda a reducir la dimensionalidad de los datos sin perder información significativa, lo que es crucial para la desmezcla espectral.

El proceso comienza estableciendo la matriz de correlación  $R_{L,L}$  para la muestra. Posteriormente, se calculan los valores propios  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, L$ ) y se disponen en orden descendente, siendo los elementos iniciales las bandas con mayor varianza explicada. En esencia, la varianza explicada puede entenderse como la cantidad de energía presente en la señal.

Los primeros  $K$  eigenvalores representan la señal, mientras que los restantes se consideran ruido. Por lo tanto, los principales  $K$  vectores propios de la matriz de correlación constituyen el subespacio de la señal, como se propone en [20, 16, 21].

El objetivo de este proceso es distinguir el subespacio de señal del subespacio de ruido identificando el valor óptimo de  $K$ , que representa el número de miembros finales

de la muestra.

Normalmente, los primeros valores propios son significativamente mayores que los demás, lo que puede crear un efecto dominante. Para resolver este problema, una función no lineal

$$g(x) = \frac{x}{x+1} \quad (4.6)$$

se utiliza para transformar los valores propios originales y limitarlos al rango  $[0, 1)$ . Esta transformación aumenta simultáneamente la proporción entre los valores propios transformados no nulos, que después se utilizan para definir el criterio que se describe más abajo.

En [22] se demostró que es imposible elegir una función que consiga simultáneamente el mejor efecto de compresión y aumento. Sin embargo, esta transformación tiene varias ventajas, como reducir la asimetría de los datos y lograr una distribución uniforme. Además, reduce el impacto de los valores más altos al situarlos cerca de 1.

La transformación de los valores propios realizada por la función en la ecuación (4.6) satisface las siguientes condiciones:

- Todos los valores propios deben ser inferiores a 1.
- Para valores propios distintos de cero  $\lambda_i$  and  $\lambda_{i+1}$ , la desigualdad  $\frac{g(\lambda_{i+1})}{g(\lambda_i)} > \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}$  (o equivalentemente  $\frac{g(\lambda_i)}{g(\lambda_{i+1})} < \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}}$ ) es cierta.

Por tanto, todos los valores propios están limitados a valores inferiores a 1. La derivada de la función es  $g'(x) = \frac{1}{(1+x)^2}$ , que disminuye a medida que  $x$  aumenta en el dominio positivo. Por lo tanto, la tasa de crecimiento de  $g(x)$  para valores positivos de  $x$  es menos pronunciada comparada con la de la función identidad  $id(x) = x$ , que tiene una derivada constante de 1.

Así, la transformación aplicada a los valores propios,  $\lambda_i$ , da como resultado:  $\mu_j = \frac{\lambda_j}{\lambda_{j+1}}$ , donde cada  $\mu_j$  cae dentro del intervalo  $[0, 1)$  para  $j = 1, \dots, L$ . Posteriormente, se diseñó un funcional para establecer un criterio para calcular K, expresado como:

$$I[h] = \int_0^1 h^2(x) dx \quad (4.7)$$

Este proceso requiere definir lo siguiente:

- A partición  $\mathcal{P}$  del intervalo  $[0,1]$  donde

$$\mathcal{P} = \begin{cases} t_0 = 0 \\ t_k = \frac{\mu_k + \mu_{k+1}}{2} \quad \forall k \in \mathbb{Z} : 1 \leq k \leq L-1 \\ t_L = 1 \end{cases}$$

- Una familia de funciones  $f_k : [0, 1) \rightarrow [0, 1)$

$$f_k(x) = \begin{cases} \mu_k & \text{si } x \in [t_{k-1}, t_k) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Tras aplicar el funcional descrito en la ecuación 4.7 al conjunto de funciones  $f_k$ , se derivan una serie de valores  $\gamma_k$ , como se muestra en la ecuación 4.8. Este proceso considera tanto los valores de  $\mu_k$  como la distancia entre  $\mu_{k-1}$  y  $\mu_{k+1}$ .

$$\gamma_k = I[f_k(x)] = \int_0^1 f_k^2(x) dx \quad (4.8)$$

A continuación, los valores  $\gamma_k$  se ordenan de forma descendente. El resultado es que los valores funcionales correspondientes a los valores propios representativos del ruido se aproximan a cero. En cambio, los valores funcionales de los valores propios restantes son significativamente superiores a cero. Esta distinción ayuda a separar eficazmente el ruido de los componentes significativos de la señal.

Se realiza un análisis de la secuencia definida por los cocientes de los sucesivos valores de  $\gamma_k$ , representados como:

$$\delta_j = \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}} \quad (4.9)$$

La tasa máxima, descrita en la ecuación (4.9), se calcula dividiendo el valor final de la señal por el valor inicial del ruido. En este contexto, la posición  $j$ , que corresponde al último valor de la señal, indica la dimensión del subespacio de la señal  $K$ . Para evitar problemas como un denominador igual a cero y reducir las fluctuaciones abruptas dentro del segmento de ruido, se introduce una constante  $C_P$  tanto en el denominador como en el numerador. Esta inclusión asegura que  $K$  sea más estable y fiable.

La constante  $C_P$ , también conocida como el factor de cresta en la literatura estadística [23], se define en este estudio como  $C_P = \frac{\log(P)}{\sqrt{P}}$ . Esta constante depende únicamente del tamaño de la imagen según el enfoque que se propone en esta tesis. En otros trabajos, como en [24] determinaron que  $C_P$  no solo depende del tamaño de la imagen, sino también del valor de sus píxeles. Además, de la inclusión de un parámetro de umbral externo, lo que sugiere una dependencia más compleja que va más allá del tamaño de la imagen en sí.

El algoritmo NEEC, presentado en este estudio, tiene una ventaja clave: su independencia de parámetros externos. El cálculo de  $C_P$  depende exclusivamente de las propiedades intrínsecas de la imagen de muestra, concretamente del número total de píxeles y de los valores individuales de cada píxel. Esta autosuficiencia mejora tanto la

aplicabilidad como la fiabilidad del algoritmo, ya que se basa únicamente en los aspectos fundamentales de los propios datos de la imagen para llevar a cabo el análisis, sin necesidad de parámetros o entradas externas adicionales.

Dado que el número de bandas ( $L$ ) en una imagen hiperespectral es considerablemente alto, se elige un subconjunto formado por el segundo decil de los valores  $\gamma_j$  para determinar la constante  $C_P$ , ya que el número de miembros finales es inferior a  $\frac{L-1}{10}$ . En consecuencia,  $C_P$  se calcula del siguiente modo:

$$C_P = \frac{10}{L} \sum_{m=\frac{L}{10}+1}^{\frac{2*L}{10}} \gamma_m \quad (4.10)$$

La secuencia de la tasa de proporción,  $\delta_j$ , en la ecuación (4.9) se modifica por el valor de  $C_P$  como sigue:

$$\phi_j = \frac{\gamma_j + C_P}{\gamma_{j+1} + C_P} \quad (4.11)$$

La secuencia  $\{\phi_j\}_{j=1}^{L-1}$  satisface el Teorema 1:

**Teorema 1** *Sea  $L$  el número de valores propios de la matriz de correlación ( $R_{L,L}$ ) y sea  $\lambda_q$  el último valor de la señal. Entonces, la secuencia  $\{\phi_j\}_{j=1}^{L-1}$  satisface:*

$$\phi_j = \begin{cases} \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}} \in \mathfrak{R}^+, & \text{para } 1 < j < q \\ \text{máx}(\phi_j), & \text{para } j = q \\ 1, & \text{para } q < j < L-1 \end{cases}$$

Para demostrar el Teorema 1, considere el efecto de  $C_P$  en  $\phi_j$ :

- Si  $1 < j < q$ ,  
 $C_P \ll \{\gamma_j\}_{j=1}^q \Rightarrow \phi_j = \frac{\gamma_j + C_P}{\gamma_{j+1} + C_P} \approx \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}} \in \mathfrak{R}^+$
- Si  $q < j < L - 1$ ,  
 $\{\gamma_j\}_{j=q+1}^{L-1} \ll C_P \Rightarrow \phi_j = \frac{\gamma_j + C_P}{\gamma_{j+1} + C_P} \approx \frac{C_P}{C_P} = 1$
- Si  $j = q$ , entonces  $\phi_q$  representan el cociente entre el último valor de la señal  $\gamma_q$  y el primer valor del ruido  $\gamma_{q+1}$ . Dado que el ruido es de media cero, este cociente es el valor máximo de  $\phi_j$

El algoritmo del método NEEC se presenta a continuación:

---

**Algorithm 1** Estimación del número de endmembers

---

**Entrada:** Matriz (píxeles x longitud de onda)

**Salida:** número de endmembers

---

1. Calcular la matriz de correlación de la muestra  $R_{L,L}$  (ecuación 4.5)
  2. Calcular y ordenar  $\lambda_i$  d  $R_{L,L}$  en orden descendente.
  3. Transformar los valores propios  $\lambda_i$  in  $\mu_i$  into  $[0 1)$  (ecuación 4.6)
  4. Calcular y ordenar los valores  $\gamma_k$  en orden descendente mediante la ecuación 4.8
  5. Calcular  $\delta_j = \frac{\gamma_j}{\gamma_{j+1}}$  (ecuación 4.9)
  6. Calcular  $C_P$  (ecuación 4.10)
  7. Calcular  $\phi_j = \frac{\gamma_j + C_P}{\gamma_{j+1} + C_P}$  (ecuación 4.11)
  8. Número de endmembers =  $j$ , índice del  $\text{Max}(\phi_h)$ , donde  $\phi_h$  ( $h = 1, \dots, L - 1$ )
- 

## 4.4. Experimentos

La metodología experimental se dividió en cuatro etapas. En la primera, se prepararon varias mezclas en diferentes proporciones, así como líquidos puros, bajo condiciones de laboratorio estrictamente controladas. En la segunda etapa, se adquirieron imágenes hiperespectrales de las muestras previamente preparadas. La tercera etapa consistió en el preprocesamiento de las imágenes obtenidas, con el objetivo de mejorar su calidad y prepararlas de manera óptima para el análisis posterior. Finalmente, en la cuarta etapa, se evaluó el método NEEC, aplicándolo tanto a una base de datos real de líquidos como a una base de datos real de minerales.

Adicionalmente, el método NEEC se evaluó utilizando una base de datos de líquidos sintéticos y otra base de datos sintética de diversos materiales, generada mediante el paquete Synthesis Tool.

Por último, se realizó una evaluación comparativa con otros métodos: ILSIA<sup>1</sup>, HySime<sup>2</sup>, SAED<sup>3</sup> and UMAP<sup>4</sup>, a los que se accedió a través de los sitios web recomendados por sus respectivos autores.

La figura 4.1 ilustra los diferentes procesos llevados a cabo en este estudio.

---

<sup>1</sup>[https://www.ehu.es/ccwintco/index.php?title=Endmember\\_Induction\\_Algorithms](https://www.ehu.es/ccwintco/index.php?title=Endmember_Induction_Algorithms)

<sup>2</sup><http://www.lx.it.pt/~bioucas/code.htm>

<sup>3</sup>[https://github.com/Xinyu-Wang/SGSNMF\\_TGRS](https://github.com/Xinyu-Wang/SGSNMF_TGRS)

<sup>4</sup><https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/71902-uniform-manifold-approximation-and-projection-umap>

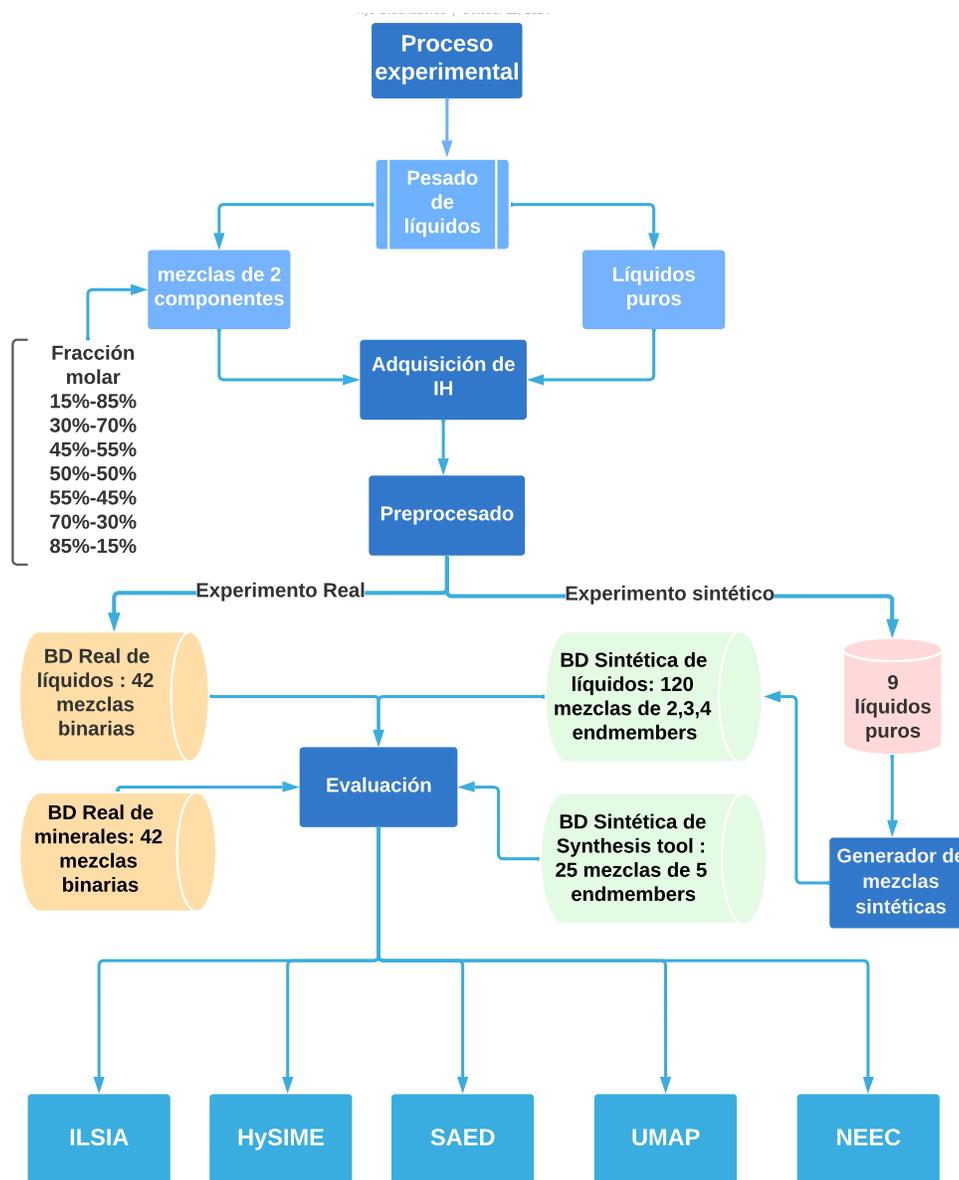


Figura 4.1: Esquema del proceso experimental.

#### 4.4.1. Base de datos real de líquidos

##### Proceso de pesado:

Para la creación de las mezclas, se seleccionaron cuatro compuestos orgánicos con diferentes propiedades químicas. Los compuestos utilizados fueron: un hidrocarburo saturado (hexano), dos alcoholes normales (2-propanol y 2-butanol), y un éster (acetato de etilo). La preparación de estas mezclas se llevó a cabo bajo condiciones controladas

en el laboratorio, manteniendo una temperatura ambiente de  $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

La tabla 4.2 proporciona información detallada sobre la densidad y el peso molecular de los líquidos puros empleados en el proceso de mezcla, lo cual fue esencial para asegurar la precisión y uniformidad en la preparación de las muestras.

Tabla 4.2: Propiedades de los líquidos puros

Líquido	densidad (gr/ml)	peso molecular (gr/mol)
2-Propanol	0.786	60.09
2-Butanol	0.808	74.12
Acetato de etilo	0.902	88.11
Hexano	0.654	86.18

Se pesaron un total de 42 mezclas homogéneas, cada una con un volumen de 20 ml. En la preparación de estas mezclas, se consideró tanto la composición molar de los compuestos orgánicos como sus respectivas densidades y masas moleculares. Las seis combinaciones binarias de compuestos orgánicos analizadas en el estudio se muestran en la figura 4.2. Para cada una de estas combinaciones binarias, se prepararon siete muestras con diferentes fracciones molares: 15-85, 30-70, 45-55, 50-50, 55-45, 70-30 y 85-15. Estas fracciones fueron cuidadosamente seleccionadas para la preparación de las mezclas de dos componentes, con el fin de abarcar una amplia gama de proporciones entre los compuestos.

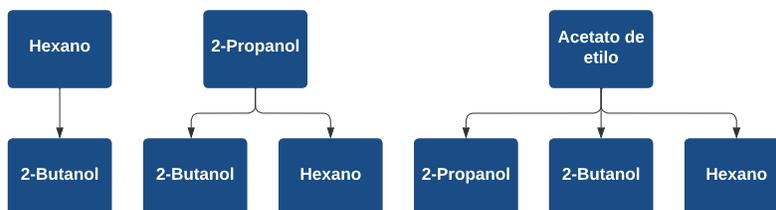


Figura 4.2: 6 disoluciones homogéneas obtenidas a partir de dos componentes puros.

### Adquisición de IH de las disoluciones

El sistema de adquisición de imágenes constó de dos cámaras hiperespectrales, un sistema de iluminación, un sistema de desplazamiento y un recipiente de vidrio, como se muestra en la figura 4.3. Esta configuración permitió capturar información espectral detallada a través de imágenes precisas y controladas de las muestras.

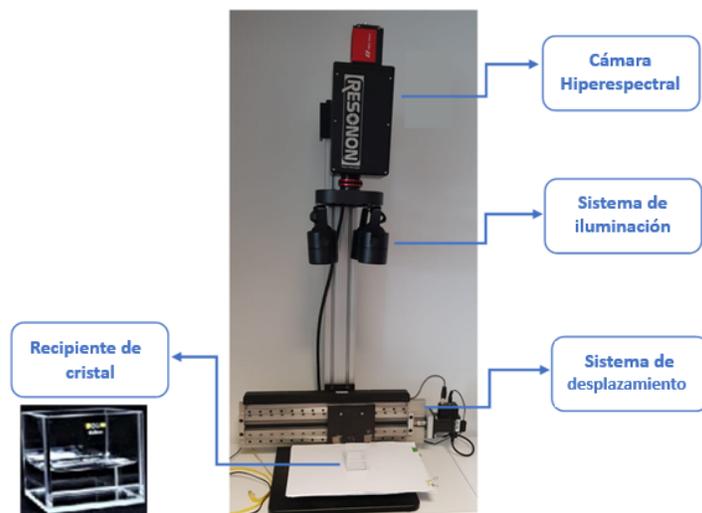


Figura 4.3: Sistema de adquisición hiperespectral.

La captura de las imágenes se realizó utilizando dos rangos de longitud de onda diferentes. La cámara Resonon Pika L se utilizó para el rango VNIR de 400 nm a 1000 nm, mientras que la cámara PIKA NIR se utilizó para el rango de 900 nm a 1700 nm. La tabla 4.3 ofrece una visión general de las principales características de estas cámaras. Además, se utilizó un iluminador de fibra óptica TechniQuip Modelo 21 DC para proporcionar una iluminación estable durante los experimentos. El sistema de iluminación se colocó por encima de la muestra, lo que permitió realizar los experimentos en modo de reflexión.

Por otro lado, se utilizaron recipientes de vidrio óptico de 40x40x40 mm suministradas por Hellma GmbH. Estas cubetas ofrecen un índice de transmisión superior al 80 % en una amplia gama espectral de 360 nm a 2500 nm. El uso de estas cubetas de alta calidad garantizó una transmisión eficaz de la luz y mediciones precisas en toda la gama de longitudes de onda especificada.

La adquisición de imágenes se realizó en un laboratorio con condiciones estandarizadas, manteniendo una temperatura constante y unas condiciones de iluminación uniformes. Como resultado, la relación señal-ruido (SNR) se mantuvo estable. Los valores de SNR observados en el estudio oscilaron entre 35 y 40 dB, lo que indica una calidad óptima de la señal con una interferencia de ruido mínima.

## Preprocesamiento

Cada imagen adquirida se sometió a un proceso de calibración mediante la ecuación (3.1), que convirtió de forma efectiva los valores de intensidad brutos en valores de

Tabla 4.3: Especificaciones de las cámaras hiperespectrales.

Especificaciones	PIKA L	PIKA NIR
Rango de la longitud de onda (nm)	400-1000	900-1700
Bandas espectrales	281	164
Bandas espaciales	900	320
Resolución espectral FWHM (nm)	3.7	9.7
Resolución de muestreo	2.1	4.9
Frecuencia máxima (fps)	249	520

reflectancia. El proceso de calibración se llevó a cabo como se describe en la sección 3.4.1.

La región de interés fue seleccionada manualmente como se muestra en la figura 4.4(b).

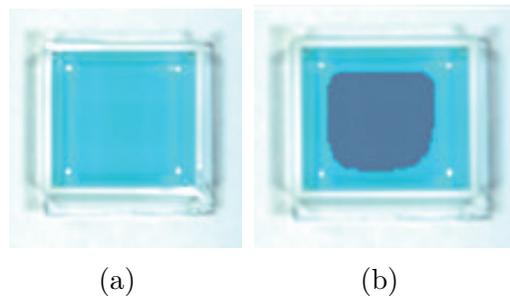


Figura 4.4: (a) Imagen RGB capturada por el SIH que muestra una mezcla de acetato de etilo y 2-butanol en una proporción del 50-50 % en el rango NIR (b) Selección de la región de interés (ROI).

El contorno de la cubeta de vidrio se excluyó deliberadamente de la selección de ROI, ya que estas zonas tienden a provocar reflejos cuando se exponen a la luz. Para cada solución y proporción, se obtuvo un tamaño de imagen de 825 píxeles (33x25). Por último, se realizó un proceso de normalización para tener en cuenta las variaciones en la intensidad de la luz en toda la imagen y garantizar la uniformidad en todas las muestras. Este paso de normalización desempeñó un papel fundamental en la estandarización de los valores de intensidad luminosa para su posterior análisis y comparación.

La figura 4.5 muestra los espectros de la base de datos de 2 endmembers obtenida tras completar la etapa de preprocesamiento de los cubos hiperespectrales. Estos espectros ofrecen información valiosa y establecen la base para analizar e interpretar los datos.

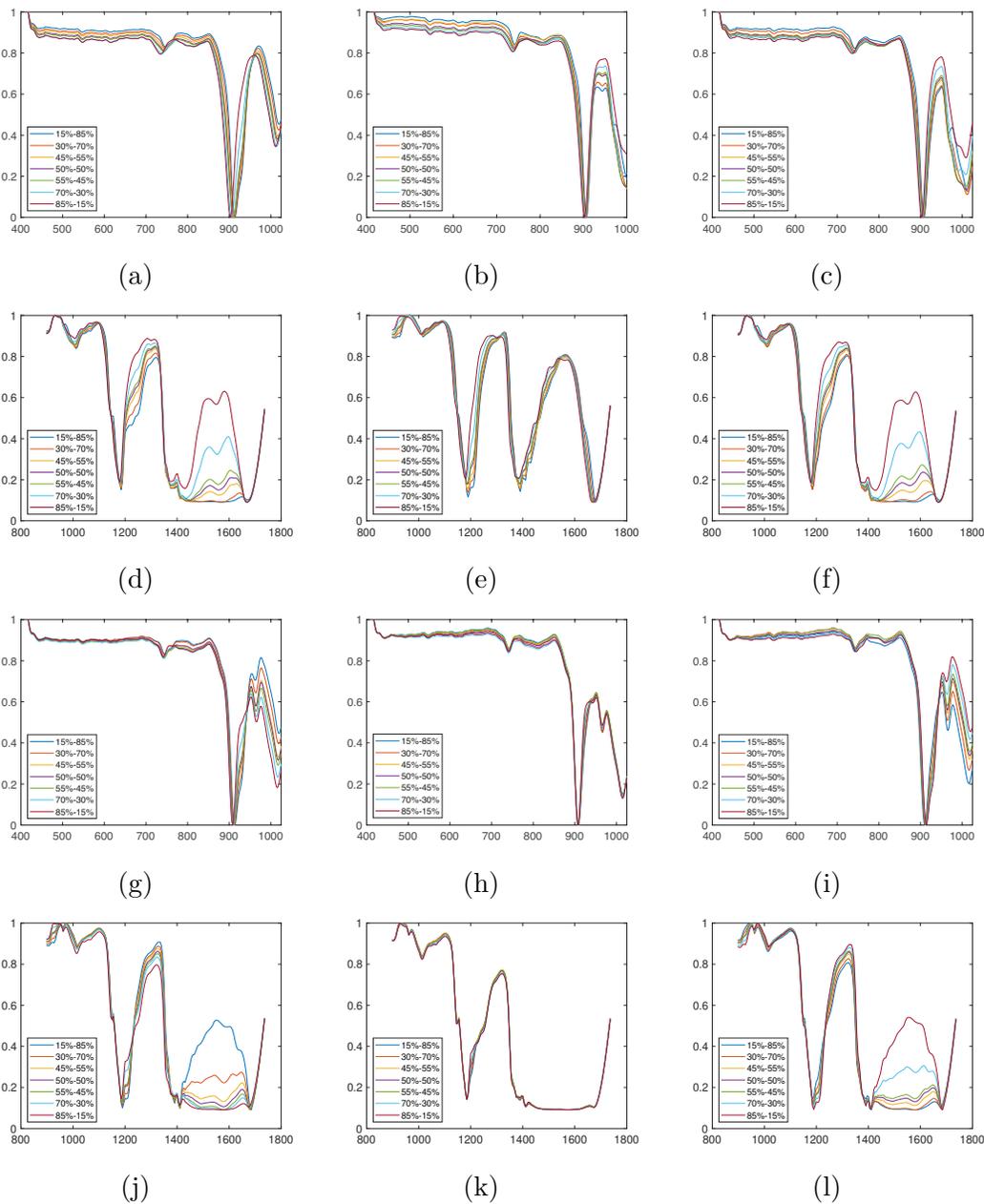


Figura 4.5: El eje y representa la reflectancia normalizada, mientras que el eje x representa las longitudes de onda. Los espectros obtenidos tras el preprocesado para seis disoluciones se representan en los rangos VNIR y NIR, respectivamente. (a) (d) Acetato de etilo x 2-Propanol (b)(e) Acetato de etilo x Hexano (c)(f) Acetato de etilo x 2-Butanol (g)(j) 2-Propanol x Hexano (h)(k) 2-Propanol x 2-Butanol (i)(l) Hexano x 2-Butanol

#### 4.4.2. Base datos real de minerales

Diversos grupos de investigación han creado materiales planetarios sintéticos, conocidos como simulantes, que imitan una o más propiedades de una muestra de referencia. El Mars Global Simulant (MGS-1) es un estándar abierto que sirve como un análogo mineralógico de alta fidelidad al regolito basáltico global de Marte, basado en el depósito eólico de Rocknest, ubicado en el cráter Gale [25].

En este estudio, se empleó una colección de imágenes hiperespectrales del mundo real obtenidas del Harvard Dataverse <sup>5</sup>, que abarca un rango espectral de 0,9 a 2,6 micras. Estas imágenes presentan un intervalo espectral de 8,98 nm y una resolución espacial de 0,34 mm por píxel. Para el análisis, se procesaron mezclas binarias dispuestas en bandejas con dimensiones de 2,5 cm × 2,5 cm × 1 cm, tal como se muestra en la figura 4.6.

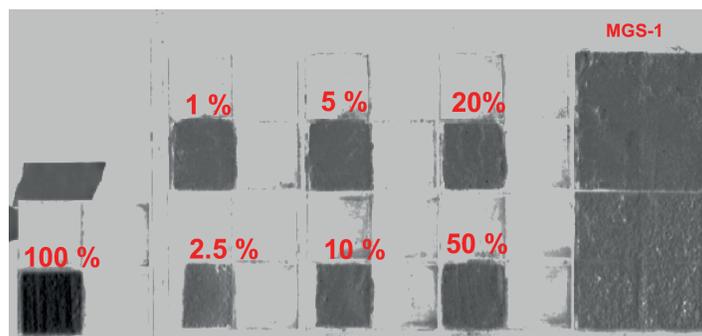


Figura 4.6: Este es un ejemplo de disposición de una bandeja que muestra la distribución de mezclas con diferentes proporciones de minerales y de MGS-1.

Gypsum (yeso) , calcite, montmorillonite, nontronite, and kaolinite se combinaron con MGS-1 en concentraciones de 1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 20 % y 50 %. Los minerales mezclados con MGS-1 tienen tamaños de grano que oscilan entre 45-75 micras o 125-250 micras, con algunos granos mayores de 250 micras de [26]. La figura 4.7(a-g) muestra los espectros de estos minerales y de MGS-1, donde el eje x representa las longitudes de onda. Para mejorar la visualización, los espectros se han desplazado en el eje y.

<sup>5</sup><https://dataverse.harvard.edu/dataset.xhtml?persistentId=doi:10.7910/DVN/AOCRZU>

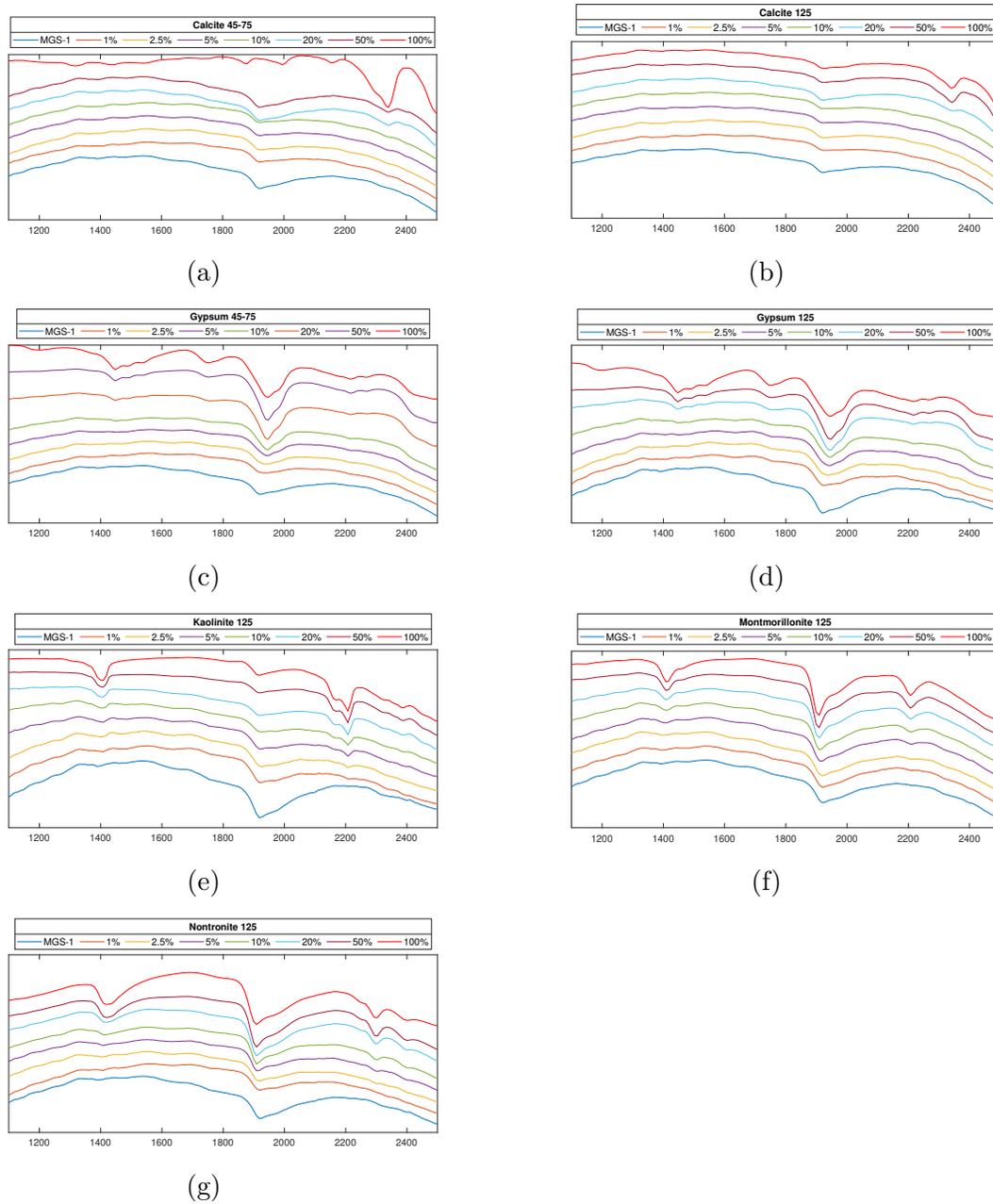


Figura 4.7: Firmas espectrales de MGS-1 y minerales en diversas concentraciones y tamaños de grano. Los minerales analizados incluyen (a)(b) Calcite con tamaños de grano de 45-75 y 125 micras (c)(d) Gypsum con tamaños de grano de 45-75 y 125 micras (e) Kaolinite con un tamaño de grano de 125 micras (f) Montmorillonite con un tamaño de grano de 125 micras (g) Nontronite con un tamaño de grano de 125 micras.

### 4.4.3. Base de datos de líquidos sintéticos

Se generó una base de datos espectrales sintética de mezclas, utilizando firmas espectrales de componentes puros adquiridas en el laboratorio mediante un sistema de captura hiperespectral, tal como se describe en la sección 4.4.1. La base de datos incluye varios compuestos orgánicos, entre ellos: 1-butanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-propanol, hexano, octano, acetato de etilo, formiato de etilo y etanol.

Para las imágenes sintéticas se utilizó el modelo LQM, ya que este representa con precisión las características espectrales de las mezclas. Este modelo asume que la señal detectada por los sensores proviene de las vibraciones moleculares de los componentes de la mezcla, y considera tanto las interacciones moleculares intramoleculares como las intermoleculares en su formulación.

$$y = SE + \sum_{i=1}^K \sum_{j=i}^K \gamma_{ij} s_i s_j e_i \odot e_j + \epsilon \quad (4.12)$$

donde  $K$  es el número de miembros finales y  $\odot$  representa el producto Hadamard de matrices.

La ecuación (4.12) tiene una parte lineal,  $SE$ , la cual utiliza dos matrices:

- La matriz de abundancias  $S \in \mathfrak{R}^{P \times K} = [s_1, \dots, s_P]^T$ , donde  $s_i = [a_{i,1}, \dots, a_{i,K}]$  representa el vector de abundancias de tamaño  $K$  para cada pixel  $i$ , donde  $i = 1 \dots P$ .
- La matriz de firmas espectrales  $E \in \mathfrak{R}^{K \times L} = [e_1, \dots, e_K]$ , donde  $e_i = [w_{i,1}, \dots, w_{i,L}]$  representa el vector de longitudes de onda de tamaño  $L$  para cada componente puro.

La matriz de abundancias,  $s_{ij}$ , se generó aleatoriamente mediante el enfoque descrito en [27] a través de la distribución Dirichlet, verificando que  $s_{ij} > 0, \forall i$  and  $\sum_j^K s_{ij} = 1, \forall i$ .

Por otro lado, en la parte no lineal donde  $\sum_{i=1}^K \sum_{j=i}^K \gamma_{ij} s_i s_j e_i \odot e_j$ , todas las interacciones entre los miembros finales, incluidas las auto interacciones a través de productos  $e_i \odot e_j$ , se han considerado con coeficientes  $\gamma_{ij} \in (0, 1)$ . Específicamente se usó,  $\gamma_{ii} = 0,01$  para los términos cuadráticos  $e_i \odot e_i$ , y  $\gamma_{ij} = 0,15$  para el resto de los términos  $e_i \odot e_j$ .

La introducción del término no lineal modifica el valor del vector de abundancias  $s_i$ , que luego se normaliza,  $s_i = \|s_i\|_1$ , para que la suma de abundancias sea 1.

Los niveles de SNR de las imágenes sintéticas y reales son del mismo orden (30-40 dB), ya que los coeficientes de abundancia no introducen ruido.

La figura 4.8 ilustra las firmas espectrales reales y sintéticas en VNIR y NIR.

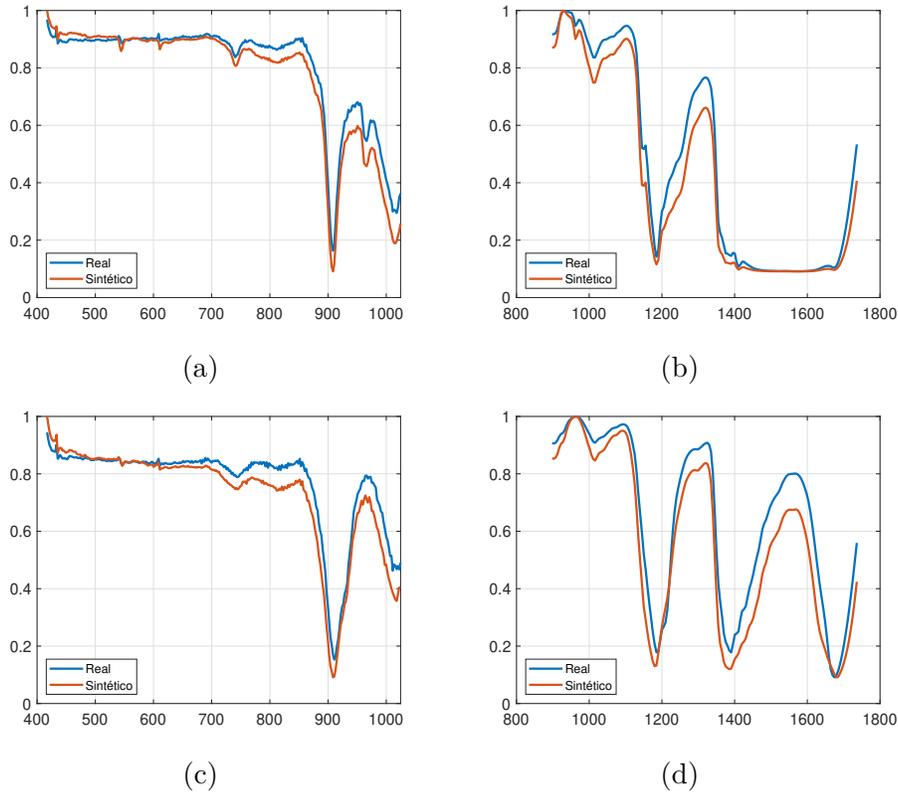


Figura 4.8: El eje X muestra las longitudes de onda (nm), mientras que el eje Y representa la reflectividad. Los espectros corresponden a una mezcla con una proporción 50-50% de: (a) y (b) 2-Propanol y 2-Butanol en las regiones VNIR y NIR; (c) y (d) Acetato de etilo y Hexano en las mismas regiones espectrales.

#### 4.4.4. Base de datos sintética usando Synthesis tool

En este estudio se usó una base de datos generada por el Grupo de Inteligencia Computacional de la Universidad del País Vasco <sup>6</sup> que contiene 25 imágenes sintéticas de dimensiones 128x128x431.

Estas imágenes fueron generadas utilizando el paquete 'Synthesis tools' con 5 endmembers extraídos de la biblioteca espectral del USGS. La base de datos se organiza en 5 colecciones: Legendre, Spheric Gaussian Field, Exponential Gaussian Field, Rational

<sup>6</sup>[https://www.ehu.eus/ccwintco/index.php/Hyperspectral\\_Imagery\\_Synthesis\\_tools\\_for\\_MATLAB](https://www.ehu.eus/ccwintco/index.php/Hyperspectral_Imagery_Synthesis_tools_for_MATLAB)

Gaussian Field y Matern Gaussian Field. Cada colección incluye una imagen hiperespectral sintética sin ruido, mientras que las restantes presentan diferentes relaciones señal-ruido (SNR) de 20, 40, 60 y 80 dB.

La figura 4.9 muestra las firmas espectrales correspondientes a cada colección.

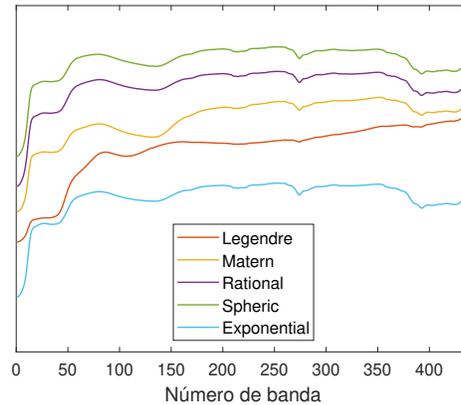


Figura 4.9: Espectros de las colecciones sintéticas obtenidas con Synthesis Tool. Cada espectro se ha normalizado, está libre de ruido y se ha desplazado en el eje y para una mejor visualización.

## 4.5. Resultados y discusión

### 4.5.1. Resultados de la base de datos real de líquidos

Se generaron un total de 42 muestras reales con mezclas de 2 componentes puros en diferentes proporciones.

La tabla 4.4 muestra el número de endmembers identificados utilizando los métodos: ILSIA (con un nivel de significancia  $\alpha = 0,5$  en VNIR y  $\alpha = 1$  en NIR), HySime ( con ruido Poisson en VNIR y ruido aditivo en NIR), SAED (con tamaño de superpixel de 2 en VNIR y 5 en NIR), UMAP (con distancia=0.6, vecinos=30 en VNIR y distancia=0.7, vecinos=15 en NIR) y NEEC (sin parámetros requeridos).

La figura 4.10 ilustra los porcentajes de acierto derivados del análisis de 42 mezclas reales con proporciones variables.

En el rango VNIR, el método ILSIA sobrestima sistemáticamente el número de endmembers en uno o dos, mientras que el método HySIME lo hizo en uno en el 98 % de los casos.

Aunque HySIME no es completamente preciso, su error es consistente y predecible. En cuanto al método SAED, este no logra una estimación exacta, sobrestimando en

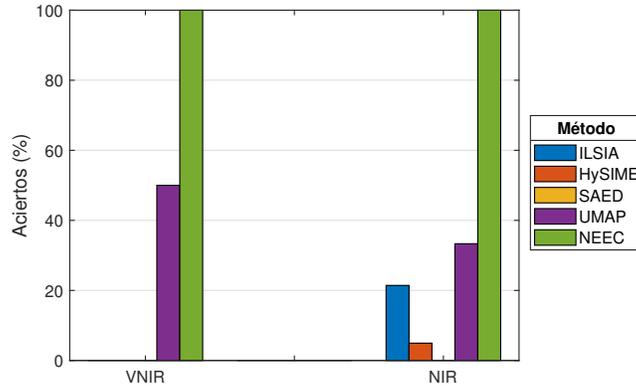


Figura 4.10: La tasa de acierto del número de endmembers conseguidos utilizando los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC para 2 endmembers tanto en VNIR como en NIR.

aproximadamente dos endmembers en el 83 % de los casos.

Por otro lado, el método UMAP muestra una mayor eficacia, con un 50 % de precisión, aunque ocasionalmente también sobrestima el número de endmembers en uno.

Finalmente, el método NEEC es extremadamente preciso, identificando correctamente el número de endmembers el 100 % de las veces, sin ningún caso de sobrestimación.

En el rango NIR, el método ILSIA acierta en el 21.43 % de las veces. Cuando falla, generalmente sobrestimaba el número de endmembers añadiendo uno adicional. En contraste, el método HySIME muestra una precisión mucho menor, con sólo un 4.95 % de aciertos, y una tendencia a sobrestimar en tres endmembers cuando falla.

El método SAED es incorrecto en todos los casos, sobrestimando en dos endmembers en aproximadamente el 79 % de las ocasiones, lo que revela una considerable limitación en su capacidad para estimar con precisión.

El método UMAP es más efectivo que ILSIA, HySIME y SAED, acertando en el 33.33 % de los casos. Sin embargo, su rendimiento es inconsistente, ya que cuando falla, sobrestima entre uno y tres endmembers.

El método NEEC sobresale claramente sobre los demás, con una precisión del 100 % en la identificación del número de endmembers y sin ningún caso de sobrestimación, posicionándose como el más eficaz.

En resumen, todos los métodos, excepto NEEC, tienden a sobrestimar el número de endmembers cuando no logran identificarlo correctamente.

Tabla 4.4: Número de endmembers identificados en mezclas de 2 endmembers utilizando los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC.

Mezcla	Proporción	Método									
		ILSIA		HySIME		SAED		UMAP		NEEC	
		VNIR	NIR	VNIR	NIR	VNIR	NIR	VNIR	NIR	VNIR	NIR
Acetato de etilo y 2 Propanol	15-85	4	3	7	6	4	4	3	4	2	2
	30-70	4	3	3	5	4	4	3	4	2	2
	45-55	3	5	3	2	4	4	2	4	2	2
	50-50	4	3	3	5	5	4	2	2	2	2
	55-45	4	2	3	5	4	4	3	2	2	2
	70-30	3	3	3	5	4	4	3	2	2	2
	85-15	4	3	3	5	4	4	1	2	2	2
Acetato de etilo y Hexano	15-85	3	3	3	5	7	4	3	5	2	2
	30-70	3	2	3	5	4	5	2	4	2	2
	45-55	3	5	3	2	4	4	4	2	2	2
	50-50	3	3	3	5	4	5	3	3	2	2
	55-45	4	2	3	5	4	4	3	5	2	2
	70-30	4	5	3	5	4	4	2	3	2	2
	85-15	3	3	3	5	5	7	2	3	2	2
Acetato de etilo y 2 Butanol	15-85	3	2	3	5	4	4	2	5	2	2
	30-70	4	2	3	5	4	4	3	3	2	2
	45-55	3	2	3	5	4	4	3	2	2	2
	50-50	3	3	3	5	4	4	3	5	2	2
	55-45	3	3	3	5	4	4	4	2	2	2
	70-30	4	3	3	5	5	4	3	2	2	2
	85-15	4	3	3	5	4	4	2	5	2	2
2 Propanol y Hexano	15-85	3	3	3	5	4	4	2	4	2	2
	30-70	3	3	3	5	5	4	3	5	2	2
	45-55	3	3	3	5	4	4	2	3	2	2
	50-50	4	2	3	5	4	5	1	2	2	2
	55-45	4	4	3	5	4	4	2	4	2	2
	70-30	4	3	3	5	4	4	3	6	2	2
	85-15	3	3	3	5	4	4	2	2	2	2
2 Propanol y 2 Butanol	15-85	4	3	3	5	4	4	2	6	2	2
	30-70	3	2	3	5	4	4	2	3	2	2
	45-55	5	3	3	5	4	4	2	3	2	2
	50-50	4	3	3	5	4	4	2	2	2	2
	55-45	3	4	3	5	4	4	2	3	2	2
	70-30	4	5	3	5	4	4	3	2	2	2
	85-15	4	3	3	5	5	6	2	4	2	2
Hexano y 2 Butanol	15-85	4	3	3	5	4	5	2	2	2	2
	30-70	4	3	3	5	4	4	1	2	2	2
	45-55	5	3	3	5	5	4	3	3	2	2
	50-50	4	3	3	5	4	4	3	5	2	2
	55-45	4	3	3	5	4	5	2	3	2	2
	70-30	5	5	3	5	4	4	2	3	2	2
	85-15	4	2	3	5	4	4	2	3	2	2

### 4.5.2. Resultados de la base de datos real de minerales

La tabla 4.5 detalla los resultados de la evaluación de los cinco métodos aplicados a la base de datos de mezclas minerales binarias utilizando MGS-1. La tabla destaca la precisión de cada método y su tendencia a sobrestimar o subestimar los recuentos de los miembros finales.

Para evaluar los métodos se utilizaron los parámetros que ofrecían el mejor rendimiento. Los métodos evaluados incluyen ILSIA (con un nivel de significancia  $\alpha = 0.5$ ), HySime (con ruido aditivo), SAED (con un tamaño de superpixel de 5), UMAP (con una distancia de 0.5 y 15 vecinos), y NEEC (no requiere parámetros). La figura 4.11 muestra el porcentaje de aciertos de los métodos analizados.

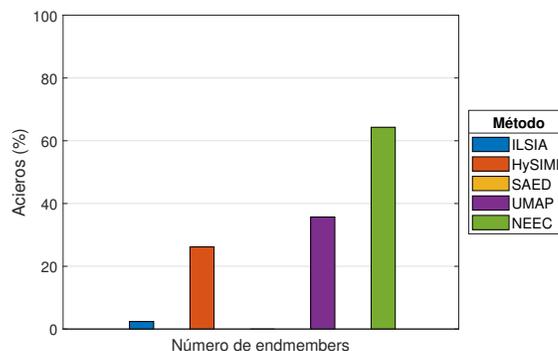


Figura 4.11: Tasa de acierto del número de endmembers conseguida utilizando los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC para mezclas binarias de minerales y MGS-1.

El método ILSIA siempre falla en identificar correctamente el número de endmembers, subestimándolo en el 98 % de los casos. Por su parte, el método HySIME muestra una capacidad moderada, con una tasa de acierto del 22.2%. Sin embargo, su rendimiento fue variable en los casos de error, lo que sugiere una falta de consistencia al enfrentar diferentes tipos de mezclas.

El método SAED es consistentemente incorrecto, sobrestimando el número de endmembers en dos en el 66.7% de los casos. Esto indica una tendencia a interpretar el ruido o variaciones en los datos como endmembers adicionales.

UMAP, por su parte, ha tenido un éxito del 35.7% en la identificación correcta, aunque su rendimiento es inconsistente cuando falla, tendiendo a sobreestimar el número de endmembers. Finalmente, el método NEEC alcanzó una precisión del 64.3%. Cuando comete errores, suele sobreestimar en un endmember, lo que sugiere una tendencia predecible en sus fallos. A pesar de no ser perfecto, su capacidad para identificar

correctamente y la consistencia de sus errores lo hacen una herramienta prometedora para mejorar en el futuro.

Tabla 4.5: Número de componentes identificados en mezclas de 2 endmembers utilizando los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC en la base de datos de minerales.

Mezcla	Porcentage	Método				
		ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC
Calcite 45-75 y MGS-1	1 %	1	2	4	4	3
	2.5 %	1	0	4	4	2
	5 %	1	8	0	4	3
	10 %	1	2	5	2	3
	20 %	1	4	4	5	3
	50 %	1	17	9	5	2
Calcite 125 y MGS-1	1 %	1	21	5	4	2
	2.5 %	1	2	6	6	3
	5 %	1	7	5	7	3
	10 %	1	2	10	7	3
	20 %	1	0	4	4	3
	50 %	1	0	4	4	2
Gypsum 45-75 y MGS-1	1 %	1	3	4	6	3
	2.5 %	1	4	0	6	3
	5 %	1	3	4	9	3
	10 %	1	6	7	2	2
	20 %	1	0	4	6	3
	50 %	1	3	5	4	2
Gypsum 125 y MGS-1	1 %	1	2	4	4	2
	2.5 %	1	2	4	2	2
	5 %	1	2	4	2	2
	10 %	1	2	4	5	2
	20 %	1	21	4	5	2
	50 %	1	6	4	4	2
Kaolinite 125 y MGS-1	1 %	1	2	4	4	2
	2.5 %	1	0	4	2	2
	5 %	1	0	4	2	2
	10 %	1	23	4	2	2
	20 %	1	11	4	2	2
	50 %	1	0	4	2	2
Montmorillonite 125 y MGS-1	1 %	1	16	6	5	3
	2.5 %	1	0	4	6	2
	5 %	2	29	5	4	3
	10 %	1	6	4	2	3
	20 %	1	7	7	2	2
	50 %	1	26	4	6	2
Nontronite 125 y MGS-1	1 %	1	2	7	2	2
	2.5 %	1	0	4	2	2
	5 %	1	21	4	4	2
	10 %	1	2	4	2	2
	20 %	1	0	4	2	2
	50 %	1	0	4	1	2

### 4.5.3. Resultados de la base de datos de líquidos sintéticos

Se prepararon 120 muestras de mezclas sintéticas para los espectros VNIR y NIR, que incluyeron combinaciones de 2, 3 y 4 componentes puros con proporciones variables.

En las siguientes tablas se comparan el número de miembros finales identificados en estas mezclas usando varios algoritmos:

- ILSIA (con un nivel de significancia  $\alpha = 0.5$ )
- HySime (utilizando ruido de Poisson en VNIR y ruido aditivo en NIR)
- SAED (con un tamaño de superpixel de 5 para ambos rangos)
- UMAP (con una distancia de 0.1 y 30 vecinos en VNIR y una distancia de 0.7 y 15 vecinos en NIR)
- NEEC (no necesita parámetros adicionales)

La tabla 4.6 presenta los resultados para mezclas de dos endmembers. En esta categoría, los métodos HySime y NEEC se destacan por su precisión, identificando correctamente los endmembers en todos los casos para ambos rangos (VNIR y NIR).

En contraste, los algoritmos ILSIA, SAED y UMAP sobreestiman consistentemente el número de miembros finales en ambos rangos espectrales.

Tabla 4.6: Evaluación de los métodos ILSIA, HySIME, SAED, UMAP y NEEC para determinar el número de endmembers en mezclas líquidas sintéticas utilizando 2 endmembers en los rangos espectrales VNIR y NIR.

		Mezclas de 2 endmembers - VNIR																								
		1 Butanol and 2 Butanol					Acetato de etilo and Etanol					Acetato de etilo and Hexano					Hexano and Octano					Formiato de etilo and Hexano				
%		ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC
30-70		2	2	4	7	2	3	2	4	7	2	3	2	5	7	2	2	2	4	5	2	3	2	4	5	2
50-50		3	2	4	6	2	2	2	5	4	2	3	2	4	7	2	3	2	4	6	2	3	2	5	8	2
70-30		3	2	4	5	2	3	2	4	7	2	3	2	5	5	2	3	2	4	4	2	3	2	4	6	2
80-20		2	2	4	5	2	3	2	4	6	2	3	2	5	7	2	3	2	4	6	2	3	2	5	7	2
		Mezclas de 2 endmembers - NIR																								
30-70		3	2	5	6	2	2	2	4	2	2	3	2	4	7	2	3	2	4	4	2	2	2	5	7	2
50-50		3	2	4	7	2	3	2	4	8	2	3	2	4	5	2	3	2	4	4	2	3	2	4	6	2
70-30		3	2	5	7	2	3	2	4	5	2	2	2	4	9	2	2	2	5	7	2	3	2	4	7	2
80-20		2	2	4	6	2	3	2	4	8	2	3	2	4	2	2	3	2	5	7	2	3	2	4	9	2

En cuanto a las mezclas de tres miembros finales, los resultados se muestran en la tabla 4.7. El mejor desempeño de ILSIA se observó en el rango VNIR, con una tasa de acierto del 65%.

HySIME, sin embargo, mostró resultados inconsistentes: aunque es preciso en el VNIR, no tiene éxito en el NIR. Por otro lado, tanto SAED como UMAP tienden a sobrestimar el número de endmembers en estas mezclas. El método NEEC, nuevamente, destaca al identificar correctamente los endmembers en ambos rangos espectrales.

Tabla 4.7: Evaluación de los métodos ILSIA, HySIME, SAED, UMAP y NEEC para determinar el número de endmembers en mezclas líquidas sintéticas utilizando 3 endmembers en los rangos espectrales VNIR y NIR.

Mezclas de 3 endmembers - VNIR																														
	1 Propanol, Etanol Octano					2 Propanol, Hexano Octano					Acetato de etilo, Etanol Formiato de etilo					Acetato de etilo, Formiato de etilo Hexano					Formiato de etilo, 1 Butanol Hexano									
%	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC					
10-40-50	3	2	4	7	3	3	2	4	6	3	3	2	6	3	3	3	2	4	7	3	3	2	4	5	3	3	2	4	5	3
20-40-40	3	2	4	6	3	2	2	6	8	3	3	2	4	7	3	2	2	4	5	3	3	2	4	5	3	2	2	4	6	3
20-70-10	2	2	5	6	3	3	2	4	5	3	3	2	4	5	3	2	2	4	8	3	2	2	4	8	3	2	2	4	6	3
31-33-36	2	2	4	9	3	3	2	4	5	3	3	2	4	5	3	3	2	5	4	3	4	2	4	4	3	4	2	4	3	3

Mezclas de 3 endmembers - NIR																														
	1 Butanol, Acetato de etilo Hexano					2 Propanol, Acetato de etilo Formiato de etilo					Acetato de etilo, Formiato de etilo Hexano					Etanol, Hexano Octano					Formiato de etilo, Hexano Octano									
%	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC					
10-40-50	3	3	5	4	3	3	3	4	4	3	2	3	4	4	3	2	3	4	6	3	2	3	4	8	3	2	3	4	5	3
20-40-40	3	3	4	3	3	2	3	4	3	3	2	3	4	4	3	3	3	4	7	3	2	3	4	5	3	2	3	4	6	3
20-70-10	2	3	4	3	3	3	3	4	6	3	2	3	6	6	3	2	3	4	3	3	2	3	4	6	3	2	3	6	3	3
31-33-36	2	3	4	4	3	2	3	4	3	3	2	3	4	4	3	2	3	4	8	3	2	3	6	3	3	2	3	6	3	3

Finalmente, la tabla 4.8 recoge los resultados de las mezclas de cuatro endmembers. En este caso, tanto ILSIA como HySime subestimaron sistemáticamente el número de endmembers cuando fallan. El método UMAP, por su parte, muestra una tendencia a la sobreestimación en ambos rangos. El algoritmo SAED demuestra un rendimiento notable, con una tasa de acierto del 95 % en ambos rangos, mientras que NEEC alcanza una precisión del 90 % en la identificación de los endmembers en los espectros VNIR y NIR.

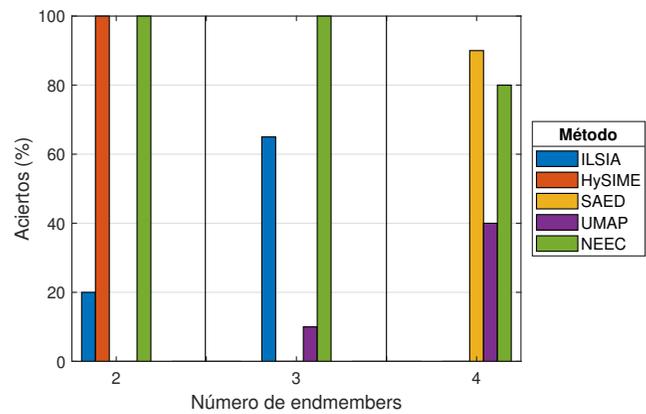
Tabla 4.8: Evaluación de los métodos ILSIA, HySIME, SAED, UMAP y NEEC para determinar el número de endmembers en mezclas líquidas sintéticas utilizando 4 endmembers en los rangos espectrales VNIR y NIR.

Mezclas de 4 endmembers - VNIR																														
	1 Butanol, 1 Propanol 2 Butanol, 2 Propanol					1 Butanol, 2 Butanol Acetato de etilo, Formiato de etilo					2 Butanol, Acetato de etilo Formiato de etilo, Octano					Acetato de etilo, Etanol Formiato de etilo, Hexano					Acetato de etilo, Etanol Hexano, Octano									
%	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC					
20-15-25-40	3	2	4	9	5	3	2	4	5	4	2	2	4	4	4	2	2	4	4	4	3	2	4	7	4	3	2	4	7	4
25-20-30-25	2	2	4	3	5	3	2	4	8	4	3	2	4	4	4	3	2	6	4	4	2	2	6	6	4	2	2	6	6	4
25-35-20-20	2	2	4	6	5	2	2	4	5	4	3	2	4	6	4	3	2	4	4	4	2	2	4	4	4	2	2	4	4	4
35-25-15-25	3	2	4	5	5	2	2	4	5	4	2	2	4	5	4	2	2	4	4	4	3	2	4	4	4	3	2	4	4	4

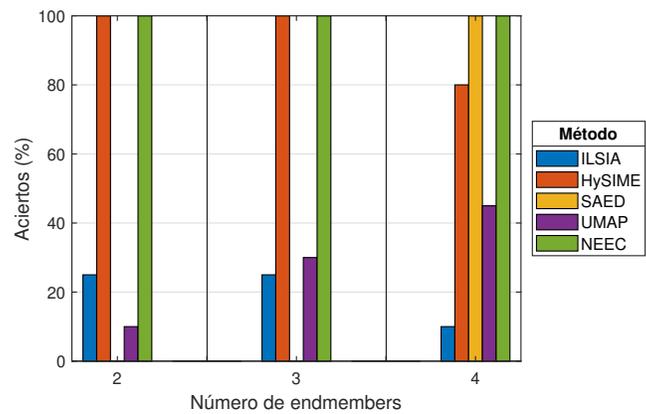
  

Mezclas de 4 endmembers - NIR																														
	1 Butanol, 1 Propanol 2 Butanol, 2 Propanol					1 Butanol, 2 Butanol Acetato de etilo, Formiato de etilo					1 Butanol, 2 Butanol Hexano, Octano					1 Butanol, Acetato etilo Formiato etilo, Octano					Acetato etilo, Etanol Formiato etilo, Hexano									
%	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC					
20-15-25-40	3	3	4	6	4	2	4	4	4	4	3	4	4	4	4	2	4	4	5	4	2	4	4	5	4	2	4	4	5	4
25-20-30-25	2	3	4	8	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	6	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4
25-35-20-20	3	3	4	7	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	3	4	4	6	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4
35-25-15-25	3	3	4	6	4	2	4	4	6	4	3	4	4	4	4	2	4	4	7	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4

La figura 4.12(a) representa el porcentaje de aciertos para las 120 mezclas sintéticas evaluadas en la región VNIR, mientras que la figura 4.12(b) ilustra el porcentaje de aciertos en la región NIR. Los gráficos demuestran las ventajas de estabilidad y eficacia del método NEEC sobre los otros métodos, incluso en condiciones en las que aumenta el número de componentes y sus proporciones en las mezclas.



(a)



(b)

Figura 4.12: Tasa de acierto del número de endmembers conseguidos con los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC para 2, 3 y 4 endmembers en los rangos (a) VNIR y (b) NIR.

#### 4.5.4. Resultados de la base de datos sintética usando Synthesis tool

La tabla 4.9 muestra el número de endmembers identificados, mientras que la figura 4.13 ilustra los porcentajes de acierto obtenidos en las cinco colecciones generadas por la herramienta de síntesis.

ILSIA identifica correctamente el número de endmembers sólo una vez, subestimando el número en todas las demás evaluaciones. HySime obtiene una precisión del 76 %, pero tiende a sobrestimar el número de miembros finales en las situaciones en las que no acierta.

SAED alcanza una precisión del 56 %, pero muestra un rendimiento relativamente inconsistente en los errores. Presenta variabilidad en su capacidad para adaptarse a las características específicas de cada mezcla, sin una tendencia clara hacia la sobreestimación o subestimación.

UMAP obtiene una tasa de acierto del 44 %. Es el método que sobrestima con más frecuencia el número de endmembers. Su rendimiento es bastante errático, lo que puede reflejar una excesiva sensibilidad a las variaciones de los datos.

NEEC alcanza una precisión del 76 %, pero subestima el número de miembros finales en los casos en los que falla.

La evaluación muestra que HySime y NEEC son los métodos más precisos y estables en esta base de datos, con una tasa de acierto del 76 %. Sin embargo, HySime tiende a sobreestimar en los casos de fallo, mientras que NEEC subestima, lo que refleja las diferencias en sus enfoques para manejar la incertidumbre en la determinación del número de endmembers. Los demás métodos, especialmente UMAP, muestran una mayor irregularidad.

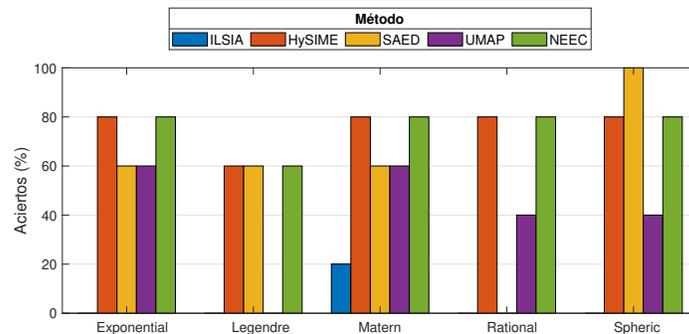


Figura 4.13: La tasa de acierto del número de endmembers conseguida utilizando los métodos ILSIA, HySime, SAED, UMAP y NEEC para 5 endmembers.

Tabla 4.9: Evaluación de los métodos ILSIA, HySIME, SAED, UMAP y NEEC para determinar el número de endmembers en mezclas sintéticas generadas por Synthesis tool utilizando 5 endmembers.

SNR	Mezclas de 5 endmembers																								
	Exponential Gaussian Field					Legendre					Matern Gaussian Field					Rational Gaussian Field					Spheric Gaussian Field				
	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC	ILSIA	HySIME	SAED	UMAP	NEEC
default	2	5	5	5	5	2	5	5	16	5	3	5	5	5	5	3	5	4	5	5	3	5	5	10	5
20	3	5	4	5	3	4	4	8	5	2	5	5	7	5	3	3	5	4	5	3	4	5	5	5	3
40	3	6	4	6	5	3	6	6	9	4	3	6	7	6	5	3	6	4	6	5	3	6	5	7	5
60	3	5	5	5	5	2	5	5	14	5	2	5	5	5	5	3	5	4	6	5	3	5	5	5	5
80	3	5	5	7	5	2	5	5	10	5	3	5	5	6	5	3	5	4	6	5	3	5	5	6	5

## 4.6. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado el método NEEC como una técnica innovadora y no supervisada para la reducción de dimensionalidad en imágenes hiperespectrales de mezclas homogéneas. Se destaca como un paso crucial en los procesos de unmixing, tanto lineales como no lineales. El enfoque de este método se basa en el análisis de valores propios e introduce un criterio que utiliza la relación entre valores consecutivos en una secuencia derivada de una transformación no lineal aplicada a los valores propios de la matriz de correlación de la muestra.

En los experimentos de este estudio se emplearon imágenes reales y simuladas, obtenidas tanto de nuestras propias colecciones como de bases de datos externas. Los espectros simulados se generaron utilizando el modelo LQM, con el fin de capturar los aspectos no lineales de los experimentos. Se realizó una extensa comparación con otros métodos para evaluar la eficacia y robustez del método propuesto. Los resultados obtenidos en muestras sintéticas y reales demuestran la estabilidad y la mayor precisión de NEEC, que supera a los métodos comparados. En particular, NEEC alcanzó una precisión media ponderada del 86,6 % en experimentos con datos reales y del 93,1 % en los datos sintéticos.

## Referencias

- [1] Bruce Hapke. “Bidirectional reflectance spectroscopy”. En: *Icarus* 195.2 (2008), págs. 918-926. DOI: <http://dx.doi.org/10.1029/JB086iB04p03039>.
- [2] Enner Alcântara, Cláudio Barbosa, José Stech, Evlyn Novo y Yosio Shimabukuro. “Improving the spectral unmixing algorithm to map water turbidity Distributions”. En: *Environmental Modelling and Software* 24.9 (2009), págs. 1051-1061. ISSN: 13648152. DOI: [10.1016/j.envsoft.2009.02.013](https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.02.013).
- [3] Veronika Kopačková y Lenka Hladíková. “Applying spectral unmixing to determine surface water parameters in a mining environment”. En: *Remote Sensing* 6.11 (2014), págs. 11204-11224. ISSN: 20724292. DOI: [10.3390/rs61111204](https://doi.org/10.3390/rs61111204).
- [4] Baodong Ma, Lixin Wu, Xuanxuan Zhang, Xingchun Li, Ying Liu y Shenglei Wang. “Locally adaptive unmixing method for lake-water area extraction based on MODIS 250 m bands”. En: *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 33.1 (2014), págs. 109-118. ISSN: 15698432. DOI: [10.1016/j.jag.2014.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jag.2014.05.002).
- [5] M. van der Meijde, N. M. Knox, S. L. Cundill, F. Noomen, H. M.A. van der Werff y C. Hecker. “Detection of hydrocarbons in clay soils: A laboratory experiment using spectroscopy in the mid-and thermal infrared”. En: *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 23.1 (2013), págs. 384-388. ISSN: 15698432. DOI: [10.1016/j.jag.2012.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jag.2012.11.001).
- [6] RE Roger y JF Arnold. “Reliably estimating the noise in AVIRIS hyperspectral images”. En: *International Journal of Remote Sensing* 17.10 (1996), págs. 1951-1962. DOI: [10.1080/01431169608948750](https://doi.org/10.1080/01431169608948750).
- [7] Chien-I Chang y Qian Du. “Interference and noise-adjusted principal components analysis”. En: *IEEE transactions on geoscience and remote sensing* 37.5 (1999), págs. 2387-2396. DOI: [10.1109/36.789637](https://doi.org/10.1109/36.789637).
- [8] R. E. ROGER. “Principal Components transform with simple, automatic noise adjustment”. En: *International Journal of Remote Sensing* 17.14 (1996). DOI: [10.1080/01431169608949102](https://doi.org/10.1080/01431169608949102).
- [9] Chein I. Chang y Qian Du. “Estimation of number of spectrally distinct signal sources in hyperspectral imagery”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 42.3 (2004), págs. 608-619. ISSN: 01962892. DOI: [10.1109/TGRS.2003.819189](https://doi.org/10.1109/TGRS.2003.819189).

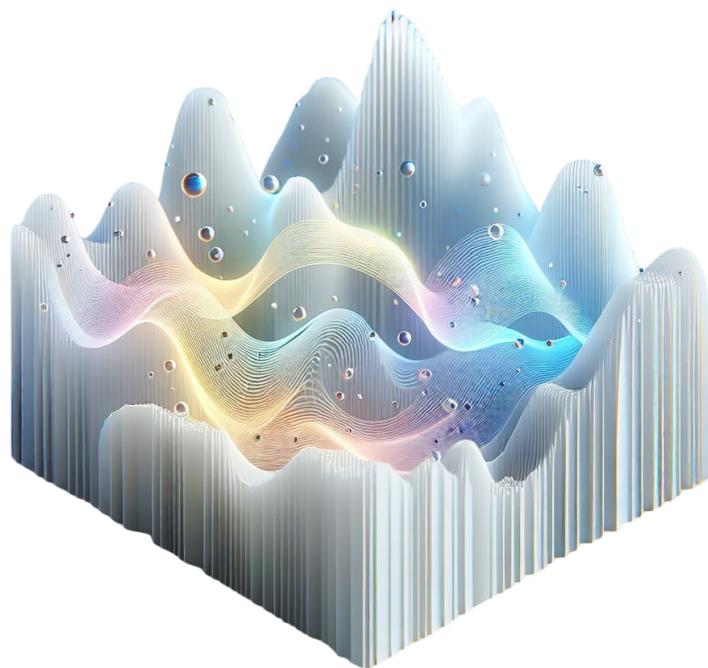
- [10] Miguel Angel Veganzones Bodon. “Contributions to hyperspectral image processing from lattice computing and computational intelligence”. Tesis doct. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 2012.
- [11] Leland McInnes, John Healy y James Melville. “Umap: Uniform manifold approximation and projection for dimension reduction”. En: *arXiv preprint arXiv:1802.03426* (2018).
- [12] EV Myasnikov. “Comparison of spectral dissimilarity measures and dimension reduction techniques for hyperspectral images”. En: *Pattern Recognition and Image Analysis* 31 (2021), págs. 454-465. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1054661821030196>.
- [13] Xinyu Wang, Yanfei Zhong, Chunyang Cui, Liangpei Zhang y Yanyan Xu. “Autonomous Endmember Detection via an Abundance Anomaly Guided Saliency Prior for Hyperspectral Imagery”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 59.3 (2021), págs. 2336-2351. DOI: [10.1109/TGRS.2020.3001353](https://doi.org/10.1109/TGRS.2020.3001353).
- [14] Xinyu Wang, Yanfei Zhong, Yao Xu, Liangpei Zhang y Yanyan Xu. “Saliency-based endmember detection for hyperspectral imagery”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 56.7 (2018), págs. 3667-3680. DOI: [10.1109/TGRS.2018.2805340](https://doi.org/10.1109/TGRS.2018.2805340).
- [15] Artzai Picon, Ovidiu Ghita, Paul F. Whelan y Pedro M. Iriondo. “Fuzzy Spectral and Spatial Feature Integration for Classification of Nonferrous Materials in Hyperspectral Data”. En: *IEEE Transactions on Industrial Informatics* 5.4 (2009), págs. 483-494. DOI: [10.1109/TII.2009.2031238](https://doi.org/10.1109/TII.2009.2031238).
- [16] Nirmal Keshava y John F. Mustard. “Spectral unmixing”. En: *IEEE Signal Processing Magazine* 19.1 (2002), págs. 44-57. ISSN: 10535888. DOI: [10.1109/79.974727](https://doi.org/10.1109/79.974727).
- [17] Rob Heylen, Mario Parente y Paul Gader. “A Review of Nonlinear Hyperspectral Unmixing Methods”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* 7.6 (2014), págs. 1844-1868. DOI: [10.1109/JSTARS.2014.2320576](https://doi.org/10.1109/JSTARS.2014.2320576).
- [18] Abderrahim Halimi, Yoann Altmann, Nicolas Dobigeon y Jean Yves Tournet. “Nonlinear unmixing of hyperspectral images using a generalized bilinear model”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 49.11 PART 1 (2011), págs. 4153-4162. ISSN: 01962892. DOI: [10.1109/TGRS.2010.2098414](https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2098414).

- [19] Inès Meganem, Philippe Déliot, Xavier Briottet, Yannick Deville y Shahram Hosseini. “Linear–Quadratic Mixing Model for Reflectances in Urban Environments”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 52.1 (2014), págs. 544-558. DOI: [10.1109/TGRS.2013.2242475](https://doi.org/10.1109/TGRS.2013.2242475).
- [20] Yih Fang Huang. *Statistical Signal Processing*. 2005. DOI: [10.1016/B978-012170960-0/50066-9](https://doi.org/10.1016/B978-012170960-0/50066-9).
- [21] Gary Shaw y Dimitris Manolakis. “Signal processing for hyperspectral image exploitation”. En: *IEEE Signal Processing Magazine* 19.1 (2002), págs. 12-16. ISSN: 10535888. DOI: [10.1109/79.974715](https://doi.org/10.1109/79.974715).
- [22] Xuehu Zhu, Xu Guo, Tao Wang y Lixing Zhu. “Dimensionality determination: A thresholding double ridge ratio approach”. En: *Computational Statistics & Data Analysis* 146 (2020), pág. 106910. ISSN: 0167-9473. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.csda.2020.106910>.
- [23] Qiang Xia, Wangli Xu y Lixing Zhu. “Consistently determining the number of factors in multivariate volatility modelling”. En: *Statistica Sinica* 25.3 (2015), págs. 1025-1044. ISSN: 10170405. DOI: [10.5705/ss.2013.252](https://doi.org/10.5705/ss.2013.252).
- [24] Xuehu Zhu, Yue Kang y Junmin Liu. “Estimation of the Number of Endmembers via Thresholding Ridge Ratio Criterion”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 58.1 (2020), págs. 637-649. ISSN: 15580644. DOI: [10.1109/TGRS.2019.2938767](https://doi.org/10.1109/TGRS.2019.2938767).
- [25] Kevin M. Cannon, Daniel T. Britt, Trent M. Smith, Ralph F. Fritsche y Daniel Batchelor. “Mars global simulant MGS-1: A Rocknest-based open standard for basaltic martian regolith simulants”. En: *Icarus* 317 (2019), págs. 470-478. ISSN: 0019-1035. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.08.019>.
- [26] J.D. Tarnas, J.F. Mustard, X. Wu, E. Das, K.M. Cannon, C.B. Hundal, A.C. Pasquazzo, J.R. Kellner y M. Parente. “Successes and challenges of factor analysis/-target transformation application to visible-to-near-infrared hyperspectral data”. En: *Icarus* 365 (2021), pág. 114402. ISSN: 0019-1035. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114402>.
- [27] José MP Nascimento y Jose MB Dias. “Does independent component analysis play a role in unmixing hyperspectral data?” En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 43.1 (2005), págs. 175-187. DOI: [10.1109/TGRS.2004.839806](https://doi.org/10.1109/TGRS.2004.839806).

# Capítulo 5

## Extracción de firmas espectrales y abundancias

---





## 5.1. Introducción

En el desmezclado espectral, el modelo de dilución lineal es uno de los enfoques más comunes y se basa en la suposición de que cada píxel en una imagen hiperespectral es una combinación lineal de firmas espectrales puras, denominadas *endmembers*, y de sus respectivas fracciones de abundancia. Este modelo funciona bien en escenarios donde no hay interacciones complejas de la luz entre diferentes materiales. En estos casos, se considera que la radiación reflejada por cada píxel es una suma ponderada de las contribuciones espectrales de cada *endmember*, sin términos adicionales que representen efectos de múltiples reflexiones [1].

Sin embargo, el modelo lineal tiene limitaciones significativas cuando se aplica a escenas con mezclas íntimas. En estos contextos, las interacciones complejas de la luz, como las reflexiones múltiples entre materiales cercanos, no se pueden capturar adecuadamente con un modelo lineal, lo que puede llevar a errores en la clasificación de componentes y a una estimación imprecisa de las proporciones de abundancia. Para abordar estas limitaciones, los modelos de mezcla o dilución no lineal, como los modelos bilineales y cuadrático-lineales definidos en la sección 4.3.5, añaden términos que representan interacciones de segundo orden y otros efectos complejos, mejorando la precisión en la identificación y cuantificación de componentes en estos escenarios.

## 5.2. Métodos destacados basados en el modelo lineal

El proceso de desmezclado usando métodos basados en modelos lineales requieren firmas espectrales puras de los materiales en la escena de la imagen para funcionar con precisión, pero obtener esta información es complicado en la práctica debido a la falta de conocimiento previo sobre todos los materiales presentes.

El primer paso, la extracción de *endmembers*, puede llevarse a cabo de forma supervisada si se cuenta con información previa sobre los materiales en la imagen, seleccionando manualmente las firmas para crear un conjunto de entrenamiento. Cuando no se dispone de esta información, es necesario recurrir a algoritmos automáticos como Pixel Purity Index (PPI), N-FINDR y Vertex Component Analysis (VCA) que se explican más adelante, los cuales asumen la presencia de al menos un píxel puro por cada material, aunque esto no siempre es realista. La elección adecuada de *endmembers* es esencial, ya que una escena puede contener una gran variedad de materiales, y no todos

estarán representados en cada píxel, lo que podría limitar la precisión del modelo.

El segundo paso es la estimación de la fracción o abundancia de cada endmember en cada píxel. Para que esta estimación sea precisa, se deben cumplir dos restricciones: la de suma de abundancias igual a uno (ASC), que garantiza que la combinación de materiales representa un 100 % del píxel, y la de no negatividad de abundancias (ANC), que asegura que ninguna fracción sea negativa. Sin embargo, la implementación de la ANC es compleja en la práctica, ya que produce un sistema de desigualdades sin solución analítica, obligando a replantear el problema como un problema de optimización.

Muchos métodos basados en modelos lineales no imponen ambas restricciones simultáneamente, lo cual resulta en estimaciones subóptimas que no siempre reflejan las verdaderas fracciones de abundancia. Algunos enfoques no restringidos incluyen la estimación de máxima verosimilitud [2], el método de mínimos cuadrados [3] y enfoques de proyección en subespacios [4], que simplifican los cálculos, pero sacrifican precisión en la cuantificación de materiales.

Existen técnicas de programación cuadrática para implementar las restricciones de ASC y ANC. Sin embargo, estos métodos son computacionalmente exigentes, especialmente cuando el número de materiales aumenta.

En definitiva, las técnicas de Separación de Fuentes a Ciegas (BSS) están diseñadas para estimar endmembers desconocidos a partir de una mezcla, que son combinaciones de estos componentes puros. La mayoría de estas técnicas se fundamentan en un modelo de mezcla lineal y pueden clasificarse en varias categorías.

### **5.2.1. Métodos estadísticos**

Un método relevante es el Análisis de Componentes Independientes (ICA) [5] que es una técnica utilizada para descomponer datos hiperespectrales en componentes independientes, asumiendo que las señales originales son independientes entre sí. Sin embargo, en datos hiperespectrales, las señales están correlacionadas porque la suma de las fracciones de abundancia en cada píxel es constante, lo cual limita la precisión de ICA. Para mejorar esto, se han desarrollado métodos como el HOS-ICPA [6], que utiliza FastICA [7] y normaliza los valores de los componentes para estimar fracciones de abundancia, y otros enfoques que combinan ICA con técnicas bayesianas o distribuciones de Dirichlet para evitar el problema de independencia, aunque requieren información adicional o introducen cierta inexactitud en los resultados.

Por otro lado, los métodos basados en el Análisis de Componentes Dispersos (SCA), aprovechan la dispersión de los espectros de materiales en diferentes dominios de representación, como el espectral. Estas técnicas son especialmente útiles en el desmezclado

hiperespectral incluso en situaciones donde las señales no son estadísticamente independientes. Los espectros de diferentes materiales suelen mostrar dispersión en el dominio espectral, lo que significa que ciertos materiales poseen características únicas en longitudes de onda específicas. Las técnicas SCA se centran en identificar estas diferencias y permiten la separación de los endmembers al localizar las componentes más dispersas en cada longitud de onda [8].

### **5.2.2. Métodos geométricos**

Otra categoría es aquella que se basa en métodos basados en procesos geométricos, como PPI [9], que proyecta los datos en múltiples direcciones aleatorias en el espacio espectral, identificando los píxeles más extremos en cada proyección. Los píxeles que aparecen con mayor frecuencia como extremos son considerados puros, aunque este método presenta varios problemas en su aplicación práctica: sensibilidad a los parámetros de entrada, uso de un proceso aleatorio para generar candidatos de endmembers, complejidad computacional, necesidad de intervención humana para seleccionar los endmembers finales y falta de garantía de convergencia en un número finito de iteraciones.

Por su parte, N-FINDER [10] asume que los endmembers se ubican en las esquinas de un simplex en un espacio  $n$ -dimensional. Este método utiliza el volumen de un simplex como criterio central y busca aquel que abarque la mayor cantidad posible de vectores de muestra de los datos, bajo el supuesto de que cada muestra puede expresarse como una combinación lineal de sus vértices. Específicamente, para un simplex de dimensión  $p - 1$ , se asume que el simplex que genere el mayor volumen será el que probablemente tenga en sus  $p$  vértices los píxeles más puros. Las principales desventajas del algoritmo N-FINDER incluyen su alta carga computacional y complejidad en los cálculos de volúmenes de simplex, que incrementan el tiempo de procesamiento en grandes conjuntos de datos. También es sensible a la configuración inicial, carece de garantía de convergencia en un número finito de ejecuciones.

VCA [11] es otra técnica que primero reduce la dimensionalidad de los datos mediante descomposición en valores singulares (SVD) y luego proyecta los datos a direcciones aleatorias, seleccionando los píxeles más extremos en cada proyección como endmembers. Este método es eficiente y no requiere información previa sobre la escena, aunque su sensibilidad al ruido puede afectar la precisión en la identificación de los endmembers.

Por otro lado, el algoritmo de crecimiento de simplex (SGA) se basa en la idea de expandir simplex con volúmenes máximos para un valor dado de  $p$  en cada momento. A medida que el valor de  $p$  aumenta, los simplex previamente generados siempre quedan integrados en los simplex generados posteriormente.

En otras palabras, los vértices encontrados por un simplex con un valor menor de  $p$  siempre forman parte de los vértices encontrados por un simplex con un valor mayor de  $p$  [12].

Sin embargo, todos estos algoritmos enfrentan problemas de inconsistencia en los resultados debido al uso de condiciones iniciales aleatorias.

### 5.2.3. Métodos de factorización de matrices

La Factorización de Matrices No Negativas (NMF) [13] se basa en descomponer una matriz de observaciones no negativas en dos matrices más pequeñas, donde todas las entradas también son no negativas.

En este contexto, una de las matrices resultantes (denotada como  $W$ ) representa los endmembers, mientras que la otra matriz (denotada como  $H$ ) contiene los coeficientes de mezcla (abundancias) que combinan esos componentes para aproximar las observaciones originales.

Una de las principales ventajas de la NMF es su interpretabilidad; al imponer la restricción de no negatividad, los componentes y sus combinaciones suelen tener una interpretación física más clara.

Sin embargo, la NMF presenta algunos desafíos, al basarse en métodos de optimización, puede encontrar soluciones locales en lugar de la solución óptima global, lo que podría afectar la calidad de los resultados. Además, su rendimiento y precisión dependen de la inicialización de las matrices  $W$  y  $H$ , lo que hace que la elección de los puntos de partida sea crucial para obtener buenos resultados.

Entre las variantes más destacadas de NMF se encuentran el Sparse NMF [14] y el Convex NMF [15]. Sparse NMF introduce una restricción de esparcidad en las matrices factorizadas, lo que implica que solo algunos componentes son activos para cada observación. Esta característica mejora la interpretabilidad al identificar patrones relevantes con menos componentes, siendo útil en contextos donde los datos contienen muchas variables, pero solo unas pocas son significativas.

Por su parte, el Convex NMF impone que los endmembers sean combinaciones convexas de la muestra, asegurando que los patrones extraídos se mantengan dentro del espacio de los datos, lo que es crucial en situaciones donde es necesario que los componentes sean físicamente interpretables.

### 5.3. Métodos destacados basados en modelos no lineales

En el análisis hiperespectral, la extracción de endmembers y abundancias en mezclas no lineales es un reto fundamental debido a la complejidad de las interacciones físicas entre materiales. Los métodos que se aplican para este fin han evolucionado para capturar estas interacciones complejas y se clasifican en varias categorías según su enfoque. A continuación, se describen los principales métodos, organizados por sus bases conceptuales.

#### 5.3.1. Modelos basados en Redes Neuronales y Aprendizaje Profundo

Los modelos de redes neuronales y aprendizaje profundo son altamente flexibles y se han utilizado con éxito para modelar relaciones no lineales complejas en datos hiperespectrales. Entre los enfoques más utilizados se encuentran:

- Autoencoders: Los autoencoders [16] son redes neuronales con una estructura de codificación y decodificación que pueden aprender una representación latente de los datos. En el contexto de análisis hiperespectral, el autoencoder captura las características esenciales de los endmembers en la representación comprimida de su espacio latente.
  - La capa de codificación transforma el espectro de entrada en una representación de menor dimensión que capta las interacciones no lineales entre bandas espectrales.
  - La capa de decodificación reconstruye los espectros originales a partir de esta representación, permitiendo identificar patrones de mezcla complejos.

Los autoencoders variacionales y los autoencoders de ruido son variantes que pueden mejorar la robustez y la generalización en la extracción de endmembers, siendo útiles en presencia de ruido.

- Endmember Mixing Networks (EMNets) [17]: Estas redes están diseñadas para aprender interacciones específicas entre endmembers que producen combinaciones no lineales. Cada nodo de la red representa combinaciones posibles de los

endmembers. Las EMNets son configurables para adaptarse a patrones de interacción particulares, como combinaciones polinómicas o multiplicativas, y pueden emplear múltiples capas para simular interacciones no triviales.

- Recurrent neural networks (RNN): Las RNN [18] son adecuadas para modelar dependencias secuenciales entre bandas espectrales, ya que consideran cada banda espectral como un paso en la secuencia y capturan cómo las interacciones varían a lo largo del espectro.

Los modelos Long Short-Term Memory (LSTM) [19] y Gated Recurrent Unit (GRU) [20] son tipos de RNN avanzadas que pueden manejar dependencias a largo plazo y capturar relaciones no lineales entre bandas.

### 5.3.2. Modelos basados en geometría y optimización

Los modelos geométricos aprovechan la estructura espacial de los datos en alta dimensión para extraer endmembers y abundancias, considerando restricciones geométricas que permiten manejar la no linealidad de forma indirecta.

- Convex Geometry Analysis (CGA) [21]: Este modelo asume que los datos de mezcla espectral se distribuyen en un espacio convexo mínimo en el espacio de alta dimensión. La estructura convexa permite capturar interacciones no lineales en el espacio geométrico de los endmembers.

CGA busca el conjunto de endmembers que ocupa el volumen convexo más pequeño posible, lo cual permite modelar variaciones no lineales en el espacio geométrico sin depender de un modelo de mezcla específico.

- Nonlinear Iterative Partial Conjugate Gradient Analysis (NIPCGA) [22]: Es un método iterativo de análisis geométrico en el cual los endmembers se extraen al proyectar los datos en subespacios. NIPCGA es especialmente útil en el caso de mezclas no lineales, ya que permite encontrar proyecciones geométricas que se ajusten a combinaciones específicas de endmembers.

### 5.3.3. Modelos de mezcla bilineal

Los modelos de mezcla bilineal extienden los modelos lineales al incluir términos de interacción de segundo orden entre los endmembers, capturando así combinaciones no lineales.

- Bilinear Mixing Models (BLMM) [23]: Estos modelos introducen términos bilineales para capturar interacciones entre pares de endmembers. Matemáticamente, el modelo bilineal puede expresarse como:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^M a_i \mathbf{e}_i + \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M b_{ij} (\mathbf{e}_i \circ \mathbf{e}_j) + \mathbf{n}$$

donde:

- $\mathbf{H}$  es el espectro observado,
  - $a_i$  y  $b_{ij}$  representan las abundancias y coeficientes de interacción, respectivamente,
  - $\circ$  denota el producto elemento a elemento, y
  - $\mathbf{n}$  es el ruido.
- Polynomial Post Nonlinear Mixture Model (PPNMM) [24]: Este modelo utiliza una función polinómica para modelar la mezcla no lineal de endmembers:

$$\mathbf{H} = f\left(\sum_{i=1}^M a_i \mathbf{e}_i\right) + \mathbf{n}$$

donde  $f(\cdot)$  es una función polinómica que aplica una transformación no lineal a la mezcla lineal de endmembers, capturando interacciones de orden superior.

## 5.4. Metodología del estudio propuesto

Este estudio se centra en el desmezclado de disoluciones homogéneas, donde las interacciones moleculares introducen una complejidad no lineal en el análisis. Es fundamental considerar que las abundancias en cada píxel son muy similares, un aspecto clave para el desarrollo de la metodología propuesta. Para abordar esta complejidad, se han empleado algoritmos lineales, para obtener una aproximación inicial precisa de los endmembers. Posteriormente, se aplicaron algoritmos no lineales, tanto bilineal como cuadrático, para capturar las características no lineales de los datos.

Estos métodos se explican en detalle a continuación. La metodología propuesta se resume en el esquema presentado en la figura 5.1.

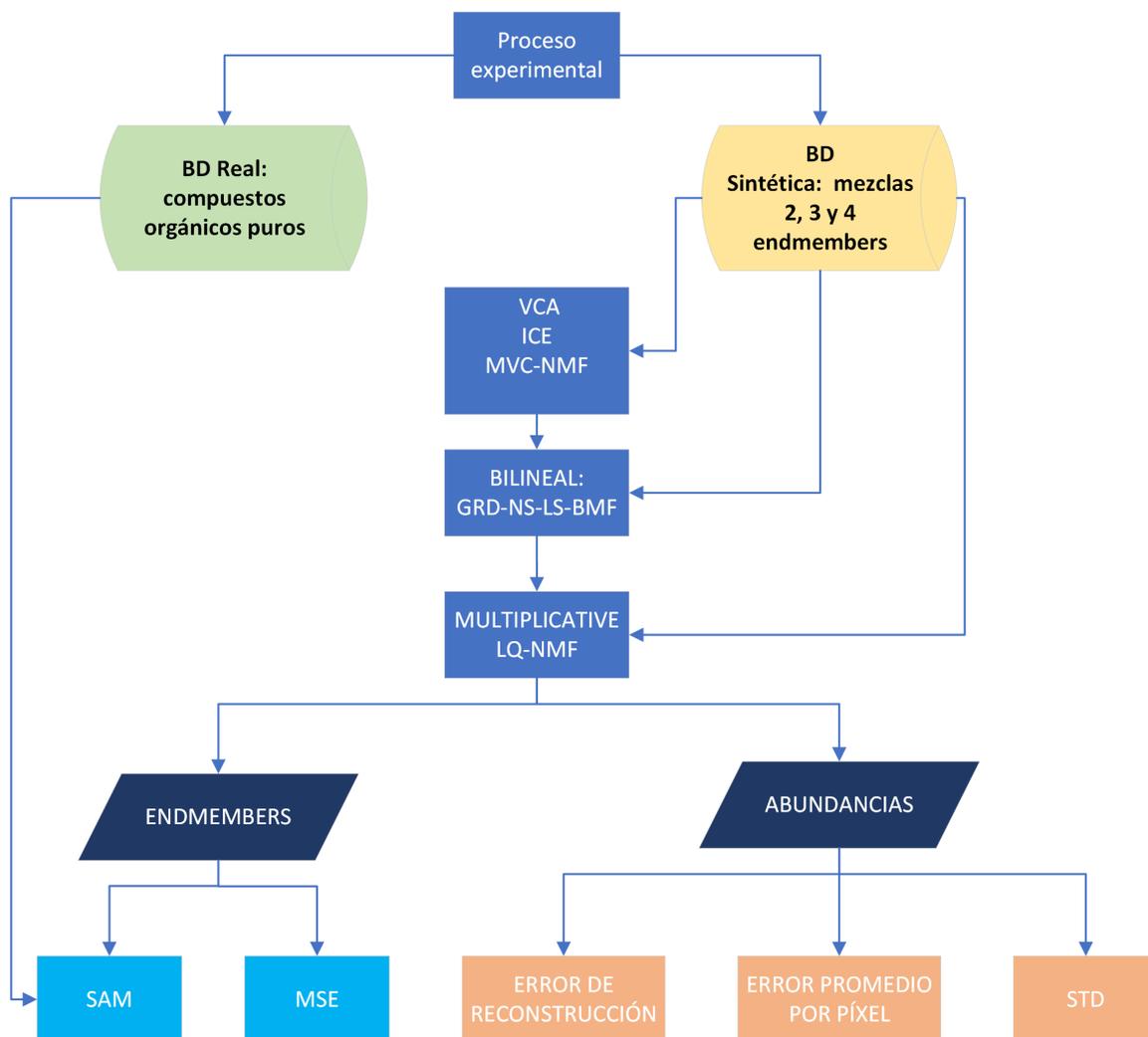


Figura 5.1: Esquema del proceso experimental.

### 5.4.1. Iterated Constrained Endmembers

El método ICE [25] es una técnica estadística basada en un modelo de geometría convexa. Inicialmente, el método aplica una transformación de mínima fracción de ruido (MNF) [26] para reducir el número de bandas y eliminar el ruido, conservando únicamente los componentes principales de la señal espectral en cada píxel. Esta transformación facilita el uso del modelo de mezcla lineal en un espacio de menor dimensión, lo cual acelera el proceso de identificación de endmembers.

La metodología se centra en minimizar la suma de residuos al cuadrado en cada iteración, ajustada con un término de regularización que controla el tamaño del simplex, lo cual reduce la sensibilidad al ruido en los datos. La optimización se realiza de forma iterativa. En cada paso, se alterna la estimación de la matriz de abundancias  $A$  y

los endmembers  $s_k$ , y el proceso se repite hasta que la función objetivo converge, es decir, cuando la variación entre iteraciones es mínima. Para calcular la matriz de datos, ICE utiliza programación cuadrática, aplicando restricciones de no negatividad a las abundancias,  $a_i \geq 0, \forall i$  y de que las abundancias en cada pixel sumen uno,  $\sum_{i=1}^N a_i = 1$ , siendo N el número de endmembers.

Este método genera un mapa de residuos que permite evaluar la calidad del ajuste en cada píxel, identificando áreas donde el modelo no se adapta bien a los datos y que podrían corresponder a materiales adicionales o no representados en los endmembers. Este enfoque estadístico, junto con el ajuste regularizado, hace de ICE un método robusto y automatizado, adecuado para analizar grandes volúmenes de datos hiperespectrales con precisión, especialmente en presencia de ruido y variabilidad espectral.

### 5.4.2. Minimum Volume Constrained Nonnegative Matrix Factorization

MVC-NMF [27] combina dos objetivos: minimizar el error de aproximación entre los datos observados y los datos reconstruidos, y reducir el volumen del simplex definido por los endmembers estimados. Este enfoque plantea una función de costo con dos partes:

1. Error de Aproximación: Mide la diferencia entre los datos observados y las reconstrucciones generadas por el modelo de mezcla.
2. Restricción de Volumen: Calcula el volumen del simplex formado por los endmembers estimados. Esto se añade como un término de penalización para mantener compacto el simplex que circunscribe los datos, forzando a los endmembers a estar lo más próximos posible y reduciendo el impacto de posibles datos ruidosos. La función de optimización se formula como:

$$\min_{S,A} \left( \frac{1}{2} \|X - SA\|_F^2 + \lambda J(S) \right) \quad (5.1)$$

donde S representa los endmembers, A las abundancias y J(S) el término de penalización que calcula el volumen del simplex. El parámetro  $\lambda$  controla el peso de la restricción de volumen.

- Cálculo del volumen: El volumen del simplex formado por los endmembers es fundamental para el MVC-NMF. Para calcularlo, se emplea la relación entre el volumen y el determinante de una matriz, con la proyección de los datos en

una dimensión menor usando PCA. Esto permite manejar casos en los que el número de endmembers es menor que el número de bandas espectrales, logrando una aproximación del volumen sin necesidad de manejar datos en su dimensión original.

El volumen del simplex se expresa mediante:

$$V = \frac{1}{(c-1)!} |\det([1, s_2 - s_1, \dots, s_c - s_1])| \quad (5.2)$$

donde los puntos  $\{s_i\}$  representan los endmembers y el determinante ayuda a mantener el simplex compacto.

- Función de costo y regla de aprendizaje : La función de costo integra la penalización de volumen y el error de reconstrucción. El método de optimización se basa en un enfoque de gradiente proyectado, donde las matrices A y S se actualizan de manera alternada. Esto permite resolver la función de costo de manera iterativa:

$$\begin{aligned} S^{k+1} &= \max(0, S^k - \alpha^k \nabla_S f(S^k, A^k)) \\ A^{k+1} &= \max(0, A^k - \beta^k \nabla_A f(S^{k+1}, A^k)) \end{aligned} \quad (5.3)$$

El algoritmo continúa ajustando A y S hasta que el cambio en la función de costo se vuelve mínimo, alcanzando así la convergencia.

MVC-NMF ofrece una ventaja significativa al no depender de píxeles puros, haciéndolo ideal para imágenes con alta mezcla de píxeles. La restricción de volumen actúa como una fuerza interna que estabiliza el aprendizaje, lo cual mejora la precisión en la identificación de endmembers y hace que el método sea menos sensible al ruido en los datos. Además, el enfoque mitigaría problemas de mínimos locales en los cuales otros métodos de NMF pueden caer, gracias a la estructura restringida de la función de costo.

### 5.4.3. Gradient-based Nonnegative-Spectra Least-Squares Bilinear Matrix Factorization

El método Grd-NS-LS-BMF [28] se centra en un método de factorización de matrices bilineales con restricciones de no negatividad para la extracción de espectros de endmembers. Este método se desarrolla mediante un esquema de gradiente proyectado. A continuación, se detallan las principales etapas y conceptos de este enfoque:

En el modelo Bilineal cada píxel de la imagen se modela como una mezcla bilineal de espectros de distintos endmembers como se refleja en la ecuación 4.2. Para una imagen con  $P$  píxeles, el modelo se puede escribir en forma matricial:

$$X = AS = A_a S_a + A_b S_b \quad (5.4)$$

donde

- $X$  es la matriz de  $P \times L$  que contiene los espectros de todos los píxeles.
- $A_a$  y  $A_b$  son matrices de abundancias lineales y cuadráticas,
- $S_a$  contiene los espectros de los endmembers
- $S_b$  contiene los pseudo-endmembers (espectros de interacciones entre pares de endmembers) definidos como  $s_i \odot s_j$

Para estimar las matrices  $A$  y  $S$ , el método minimiza el error cuadrático entre la matriz de espectros observados  $X$  y la matriz reconstruida  $\hat{X} = AS$ . La función de costo se define mediante la norma de Frobenius ( $\|\cdot\|_F$ ) como:

$$J_1 = \frac{1}{2} \|X - \tilde{A}\tilde{S}\|_F^2 \quad (5.5)$$

Para simplificar la optimización, se minimiza  $J_1$  respecto a  $A$ , lo que permite derivar una solución óptima  $A_{opt}$  dependiente de  $S$ . Sustituyendo  $A$  por  $A_{opt}$  en  $J_1$  se obtiene una nueva función de costo  $J_2$  dependiente solo de  $S$ :

$$J_2 = \frac{1}{2} \|X - \tilde{A}_{opt}\tilde{S}\|_F^2 \quad (5.6)$$

Esta formulación permite optimizar únicamente las filas libres de  $S$  (variables maestras) y simplifica el cálculo del gradiente en el método proyectado.

Para optimizar  $J_2$  con respecto a las variables maestras en  $S$ , se utiliza el gradiente proyectado. Este esquema garantiza que los valores de  $S$  sean no negativos, condición necesaria en el procesamiento de imágenes hiperespectrales.

El gradiente de la función de costo con respecto a las variables maestras se obtiene como:

$$\frac{\partial J_2}{\partial \tilde{S}_{ml}} = Tr \left( (X - AS)^T A \frac{\partial S}{\partial \tilde{S}_{ml}} \right) \quad (5.7)$$

La actualización iterativa final del gradiente proyectado se expresa como :

$$\tilde{S}_{ml} \leftarrow \max \left[ \varepsilon, \tilde{S}_{ml} - \alpha \frac{\partial J_2}{\partial \tilde{S}_{ml}} \right] \quad (5.8)$$

donde:

- $\alpha$  es la tasa de aprendizaje fija,
- $\varepsilon$  es un valor positivo que evita inestabilidades numéricas,
- la proyección  $\max(\varepsilon, \cdot)$  garantiza que S permanezca en el espacio de números reales no negativos.

La matriz de endmembers S debe inicializarse con algún método lineal que proporcione una buena aproximación inicial, tipo SISAL (Simplex Identification via Split Augmented Lagrangian) [29], ICE [25], MVC-NMF [27], etc.

El proceso de actualización iterativa se detiene cuando el número de iteraciones alcanza un límite predefinido o cuando la función de costo alcanza una reducción mínima establecida.

#### 5.4.4. Multiplicative Linear-Quadratic Non-negative Matrix Factorization

El método Multiplicative LQ NMF [30] se basa en la adaptación del algoritmo NMF para realizar el desmezclado bajo un modelo de mezcla lineal-cuadrático. Este método elimina la necesidad de una tasa de aprendizaje fija, característica de otros algoritmos de gradiente, lo cual mejora la estabilidad y asegura la no negatividad de las soluciones en cada iteración.

Para cada píxel en la imagen, el modelo de mezcla lineal-cuadrática representa el espectro observado como una combinación lineal de espectros de endmembers y términos cuadráticos que representan interacciones de segundo orden entre ellos.

Matemáticamente, el espectro de reflectancia de un píxel se representa como se describe en la ecuación 4.4. Para aplicar NMF en el contexto de este modelo, la matriz de datos observados X se reorganiza como el producto de dos matrices no negativas: la matriz de mezcla A (contiene los coeficientes de abundancia) y la matriz de fuentes S (contiene los espectros de los endmembers y sus interacciones cuadráticas) :  $X \approx AS$

Aquí, A incluye tanto las abundancias lineales  $A_a$  como las cuadráticas  $A_b$ , mientras que S contiene los espectros de los endmembers en sus primeras filas y las combinaciones cuadráticas en las filas siguientes.

El criterio de optimización se define mediante la norma de Frobenius, que minimiza el error cuadrático entre X y AS:

$$J = \|X - AS\|_F^2 \quad (5.9)$$

El objetivo es ajustar iterativamente A y S para reducir J.

La actualización multiplicativa elimina la necesidad de una tasa de aprendizaje fija (presente en otros métodos de gradiente), ajustando dinámicamente los valores de las matrices en cada iteración para asegurar una convergencia rápida y estable. Los pasos del método son los siguientes:

1. Actualización de la matriz de los endmembers, S

El gradiente de J con respecto a S se expresa y se reformula para que todos los términos sean positivos, evitando la necesidad de imponer la no negatividad en cada iteración. Siendo la regla de actualización para S :

$$S \leftarrow S \odot \frac{A^T X}{A^T A S + \varepsilon} \quad (5.10)$$

2. Actualización de la matriz de las abundancias, A

La matriz A se actualiza con un enfoque similar al de la factorización NMF lineal, ya que los términos cuadráticos no afectan esta matriz directamente. La regla de actualización es:

$$A \leftarrow A \odot \frac{X S^T}{A S S^T + \varepsilon} \quad (5.11)$$

3. Convergencia y no negatividad

Gracias a la estructura multiplicativa, el método garantiza que A y S se mantengan no negativas en cada iteración sin necesidad de ajustes adicionales.

Las iteraciones continúan hasta que el cambio en el valor de J entre iteraciones consecutivas cae por debajo de un umbral predeterminado, lo que indica convergencia.

#### **5.4.5. Algoritmo de desmezclado**

En los problemas de desmezcla no lineal, contar con una buena aproximación inicial de los endmembers es fundamental para lograr resultados precisos y eficientes. La

desmezcla no lineal se caracteriza por capturar interacciones complejas entre los endmembers, como efectos de dispersión múltiple, absorción o interacciones entre materiales, que no se pueden modelar con una simple combinación lineal. Estas interacciones aumentan considerablemente la complejidad del proceso de desmezcla y requieren algoritmos avanzados que, sin una inicialización adecuada, pueden quedar atrapados en soluciones locales subóptimas.

Además, una buena inicialización facilita que el modelo capture correctamente las no linealidades presentes en los datos y evita que el algoritmo malinterprete estas interacciones como ruido o variabilidad espectral no deseada.

Por lo tanto, utilizar técnicas precisas y robustas para obtener una buena estimación inicial de los endmembers, como métodos geométricos o modelos de aprendizaje profundo preentrenados puede mejorar notablemente la precisión y eficiencia del proceso de desmezcla no lineal. Para encontrar una aproximación inicial satisfactoria, en este trabajo, se han utilizado dos métodos lineales: ICE y MVC-NMF

La primera fase aplica el método ICE, que utiliza optimización basada en gradientes para obtener una estimación inicial de los endmembers y abundancias. Una vez leída la matriz de datos, se procede a normalizarla y, posteriormente, se aplica el método hyperVCA para encontrar una primera aproximación de los endmembers  $\mathbf{S}_{\text{init}} \in \mathbb{R}^{L \times M}$  y las abundancias,  $\mathbf{A}_{\text{init}} \in \mathbb{R}^{M \times N}$ , que se inician de la siguiente forma:

$$\mathbf{A}_{\text{init}} = \text{máx}(0, \text{mín}(1, \mathbf{S}_{\text{init}}^T \mathbf{X})) \quad (5.12)$$

seguido de una normalización para cada píxel.

El objetivo es minimizar una función de costo, definida como:

$$\text{costo} = \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2 + \lambda_{L1}\|\mathbf{A}\|_1 + \lambda_{L2}\|\mathbf{S}\|_F^2 \quad (5.13)$$

donde el primer término corresponde al error de reconstrucción, y los términos con los parámetros  $\lambda_{L1}$  y  $\lambda_{L2}$  son penalizaciones para la regularización de las abundancias y los endmembers, respectivamente.

Los gradientes para los endmembers y abundancias se calculan como:

$$\nabla_{\mathbf{A}} = -2\mathbf{S}^T \text{error} + \lambda_{L1} \text{sign}(\mathbf{A}), \quad \nabla_{\mathbf{S}} = -2 \text{error} \mathbf{A}^T + \lambda_{L2} \mathbf{S} \quad (5.14)$$

Para acelerar la convergencia, se utiliza momento en las actualizaciones:

$$\mathbf{A} \leftarrow \max(0, \mathbf{A} - \alpha \cdot \text{velocity}_{\mathbf{A}}), \quad \mathbf{S} \leftarrow \mathbf{S} - \alpha \cdot \text{velocity}_{\mathbf{S}} \quad (5.15)$$

Finalmente, se normalizan las abundancias para que cada columna sume 1. Esta fase proporciona una estimación inicial de los *endmembers*  $\mathbf{S}_1$  y abundancias  $\mathbf{A}_1$ , que se utilizarán como entrada para el siguiente método.

En la segunda etapa, el método MVC-NMF toma los resultados del método ICE y los refina aplicando restricciones de volumen mínimo y otras penalizaciones para mejorar la precisión y consistencia. En primer lugar, al igual que en el otro método, se normaliza la imagen de entrada y se define la función de costo que incorpora varias penalizaciones:

- penalización de volumen para asegurar que el conjunto de *endmembers* forme un simplex compacto de volumen mínimo, mejorando la estabilidad del modelo y evitando soluciones triviales
- penalización de coseno para promover la alineación entre los vectores de abundancias y los *endmembers*. Esta penalización minimiza la diferencia de ángulo entre los vectores de abundancia de cada píxel y el espacio que generan los *endmembers*, incentivando que los *endmembers* seleccionados representen mejor las mezclas observadas.
- penalización de homogeneidad que incentiva la suavidad espacial en las abundancias, asegurando que píxeles adyacentes tengan distribuciones de abundancia similares, lo cual mejora la coherencia espacial y la robustez frente al ruido

La función de costo para MVC-NMF, incluyendo las penalizaciones de volumen mínimo, homogeneidad y coseno, se escribe de la siguiente forma:

$$\text{costo} = \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2 + \lambda_{L2}\|\mathbf{S}\|_F^2 + \lambda_{\text{hom}} \sum_{i,j \in \text{vecinos}} \|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j\|^2 + \lambda_{\text{cos}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|} \right) \quad (5.16)$$

donde:

- $\|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2$  es el error de reconstrucción, que mide la diferencia entre los datos observados  $\mathbf{X}$  y la reconstrucción usando los *endmembers*  $\mathbf{S}$  y las abundancias  $\mathbf{A}$ .
- $\lambda_{L2}\|\mathbf{S}\|_F^2$  es la penalización de volumen mínimo, que incentiva que el conjunto de *endmembers* forme un simplex de volumen reducido.

- $\lambda_{\text{hom}} \sum_{i,j \in \text{vecinos}} \|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j\|^2$  es la penalización de homogeneidad, que asegura que las abundancias sean similares entre píxeles vecinos, promoviendo suavidad espacial.
- $\lambda_{\text{cos}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|}\right)$  es la penalización de coseno, que minimiza el ángulo entre las abundancias  $\mathbf{a}_i$  y los endmembers  $\mathbf{s}_j$ , promoviendo su alineación.

Por la complejidad de la función costo, es necesario calcular sus gradientes término a término.

El gradiente con respecto a  $\mathbf{A}$  se calcula de la siguiente forma:

1. Gradiente del error de reconstrucción:

$$\nabla_{\mathbf{A}} \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2 = \frac{\partial \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2}{\partial \mathbf{A}} = -2\mathbf{S}^T(\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}) \quad (5.17)$$

2. Gradiente de la penalización de homogeneidad:

$$\nabla_{\mathbf{A}} \left( \lambda_{\text{hom}} \sum_{i,j \in \text{vecinos}} \|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j\|^2 \right) = \frac{\partial (\lambda_{\text{hom}} \sum_{i,j \in \text{vecinos}} \|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j\|^2)}{\partial \mathbf{A}} = 2\lambda_{\text{hom}} \sum_{j \in \text{vecinos}(i)} (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j) \quad (5.18)$$

3. Gradiente de la penalización de coseno:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{A}} \left( \lambda_{\text{cos}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|}\right) \right) &= \frac{\partial \lambda_{\text{cos}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|}\right)}{\partial \mathbf{A}} \\ &= -\lambda_{\text{cos}} \sum_{j=1}^M \frac{\mathbf{s}_j}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|} + \lambda_{\text{cos}} \sum_{j=1}^M \frac{(\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i) \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|^3} \end{aligned} \quad (5.19)$$

El gradiente con respecto a  $\mathbf{S}$  se calcula de la siguiente forma:

1. Gradiente del error de reconstrucción:

$$\nabla_{\mathbf{S}} \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2 = \frac{\partial \|\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A}\|_F^2}{\partial \mathbf{S}} = -2(\mathbf{X} - \mathbf{S}\mathbf{A})\mathbf{S}^T \quad (5.20)$$

2. Gradiente de la penalización de volumen mínimo:

$$\nabla_{\mathbf{S}} \lambda_{L2} \|\mathbf{S}\|_F^2 = \frac{\partial \lambda_{L2} \|\mathbf{S}\|_F^2}{\partial \mathbf{S}} = 2\lambda_{L2} \mathbf{S} \quad (5.21)$$

3. Gradiente de la penalización de coseno:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{S}} \left( \lambda_{\cos} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|} \right) \right) &= \frac{\left( \lambda_{\cos} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|} \right) \right)}{\partial S} \\ &= -\lambda_{\cos} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{a}_i}{\|\mathbf{s}_j\| \|\mathbf{a}_i\|} + \lambda_{\cos} \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{s}_j^T \mathbf{a}_i) \mathbf{s}_j}{\|\mathbf{s}_j\|^3 \|\mathbf{a}_i\|} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Una vez calculados los gradientes respecto de  $\mathbf{A}$  y de  $\mathbf{S}$ , las actualizaciones para las abundancias  $\mathbf{A}$  y los *endmembers*  $\mathbf{S}$  se realizan mediante descenso de gradiente:

$$\mathbf{A} \leftarrow \mathbf{A} - \alpha \cdot \nabla_{\mathbf{A}}, \quad \mathbf{S} \leftarrow \mathbf{S} - \alpha \cdot \nabla_{\mathbf{S}} \quad (5.23)$$

donde  $\alpha$  es la tasa de aprendizaje que controla el tamaño de cada paso en el descenso de gradiente y, como los demás parámetros de regularización, se ajustan dinámicamente con el número de iteraciones para evitar el sobreajuste y asegurar una convergencia estable.

Los gradientes se normalizan y se aplican restricciones de no negatividad:

$$\mathbf{E} \leftarrow \max(0, \mathbf{E} - \alpha \cdot \nabla_{\mathbf{E}}), \quad \mathbf{A} \leftarrow \max(0, \mathbf{A} - \alpha \cdot \nabla_{\mathbf{A}}) \quad (5.24)$$

Las abundancias se normalizan para que cada columna sume 1, manteniendo la interpretación de mezcla de proporciones.

El método conjunto emplea ICE para una estimación inicial de endmembers y abundancias de manera rápida y efectiva, y luego MVC-NMF para refinar estos valores aplicando penalizaciones adicionales, adaptando la desmezcla a variaciones no lineales y mejorando la precisión y estabilidad de los resultados.

Cada vector espectral observado asociado a un píxel de una imagen hiperespectral se considera aquí como una mezcla bilineal o lineal-cuadrática de diferentes espectros de miembros finales contenidos en la imagen considerada [1]. Así, matemáticamente, el espectro de reflectancia no negativo  $\mathbf{x}_i$  (vector columna de tamaño  $L$ ), del píxel  $i$  de la imagen hiperespectral considerada, puede escribirse de la siguiente forma para mezclas LQ:

$$\mathbf{x}_i = \sum_{i=1}^N a_i \mathbf{s}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i a_j \mathbf{s}_{ij} + \mathbf{n} \quad (5.25)$$

donde:

- $N$  es el número de *endmembers*.
- $\mathbf{s}_i$  es el vector espectral del *endmember*  $i$ .
- $a_i$  es la abundancia del *endmember*  $i$  en el píxel.
- $\mathbf{s}_{ij} = \mathbf{s}_i \circ \mathbf{s}_j$  representa el producto de Hadamard entre los *endmembers*  $i$  y  $j$ .
- $a_{i,j} = a_i * a_j$  es la abundancia del pseudoendmember  $\mathbf{s}_i \circ \mathbf{s}_j$
- $\mathbf{n}$  es el ruido en los datos.

que, prescindiendo del ruido, puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\mathbf{x}_i = \sum_{j=1}^N a_j(i) \mathbf{s}_j + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{l=j+1}^N a_{j,l}(i) \mathbf{s}_{j,l} + \sum_{j=1}^N a_{j,j}(i) \mathbf{s}_{j,j} \quad (5.26)$$

y el modelo de la ecuación 5.26 puede escribirse, usando matrices, de la siguiente forma:

$$X = A * S = A_a * S_a + A_b * S_b + A_c * S_c \quad (5.27)$$

con  $X = [x_1 \dots x_P]^T$  (matriz de los espectros de los píxeles observados, con dimensión  $P \times L$ , donde  $[\cdot]^T$  corresponde a la transposición de la matriz,  $A$  es la matriz de fracción de abundancia lineal y de segundo orden (cuadrática), y  $S$  es la matriz que contiene los espectros de los *endmembers*, los espectros de los pseudoendmembers cruzados y los espectros de los pseudoendmembers automáticos, con:

$$A_a = \begin{pmatrix} a_1(1) & \dots & a_M(1) \\ \cdot & \dots & \cdot \\ a_1(P) & \dots & a_M(P) \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

$$A_b = \begin{pmatrix} a_{1,2}(1) & a_{1,3}(1) & \dots & a_{M-1,M}(1) \\ \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ a_{1,2}(P) & a_{1,3}(P) & \dots & a_{M-1,M}(P) \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

$$A_c = \begin{pmatrix} a_{1,1}(1) & a_{2,2}(1) & \dots & a_{M,M}(1) \\ \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ a_{1,1}(P) & a_{2,2}(P) & \dots & a_{M,M}(P) \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

$$\tilde{A} = [A_a A_b A_c] \quad (5.31)$$

$$S_a = [s_1 \dots s_M]^T \quad (5.32)$$

$$S_b = [s_1 \odot s_2, s_1 \odot s_3, \dots, s_{M-1} \odot s_M]^T \quad (5.33)$$

$$S_c = [s_1 \odot s_1, s_2 \odot s_2, \dots, s_M \odot s_M]^T \quad (5.34)$$

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} S_a \\ S_b \\ S_c \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

Queda claro la ubicación de los términos cuadráticos en los modelos de mezcla considerados: los espectros de pseudoendmembers cruzados están contenidos en la matriz  $S_b$ , sus abundancias en la matriz  $A_b$ , los espectros de los auto pseudoendmembers están contenidos en la matriz  $S_c$ , sus abundancias en la matriz  $A_c$ . Estos dos tipos de espectros cuadráticos se calculan utilizando los espectros M de la parte lineal de S mediante una operación de multiplicación elemento a elemento (producto de Hadamard). En el modelo de mezcla bilineal (es decir, cuando no se tienen en cuenta los autotérminos de segundo orden), las matrices  $A_c$  y  $S_c$  no se usarán. Con esta disposición de datos el problema de desmezclado se formula como una optimización de mínimos cuadrados cuya función de costo es :

$$Costo = \|\mathbf{X} - \tilde{\mathbf{A}} * \tilde{\mathbf{S}}\|^2 \quad (5.36)$$

sujeto a las restricciones de no negatividad y suma a uno:

$$a_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^N a_i = 1. \quad (5.37)$$

Debe de recordarse que en este trabajo los datos de entrada son imágenes hiperespectrales de compuestos químicos que por lo tanto son homogéneas lo que quiere decir que en cada pixel las abundancias son muy parecidas, así que hay que añadir una restricción para evitar que salgan valores dispersos. Para imponer la homogeneidad de las abundancias entre píxeles, se añade un término de penalización que minimiza la variación entre píxeles  $m$  y  $n$ :

$$Costo = \sum_{m=1}^M \|\mathbf{x}^{(m)} - \tilde{\mathbf{A}}\tilde{\mathbf{S}}^{(m)}\|^2 + \lambda \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N (a_i^{(m)} - a_i^{(n)})^2 \quad (5.38)$$

donde:

- $\lambda$  es el parámetro de regularización para la penalización de homogeneidad.

Para insistir en minimizar la variabilidad de datos en las abundancias se añade otra

restricción, las abundancias relativas a un mismo endmember deben de tener una desviación típica menor que 0.05, con todo ello la función de costo es la siguiente:

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{X}} \sum_{m=1}^M \|\mathbf{x}^{(m)} - \widetilde{\mathbf{A}}\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}\|^2 + \lambda \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N (a_i^{(m)} - a_i^{(n)})^2, \\ \text{sujeta a } \sigma(\{a_i^{(m)}\}_{i=1}^N) < 0,05, \quad \forall m \in \{1, \dots, M\}, \\ a_i^{(m)} \geq 0, \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}, \quad \forall m \in \{1, \dots, M\}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Para calcular los gradientes respecto de  $\widetilde{\mathbf{A}}$ , se calcula la derivada de la función de costo respecto a  $\widetilde{\mathbf{A}}$ , que es:

$$\frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{A}}} = -2 \sum_{m=1}^M (\mathbf{x}^{(m)} - \widetilde{\mathbf{A}}\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}) (\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)})^T + 2\lambda \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M (a_i^{(m)} - a_i^{(n)}) \quad (5.40)$$

donde el primer término representa la contribución del ajuste al modelo, y el segundo término es la regularización que penaliza la diferencia entre las abundancias en las diferentes muestras.

La derivada de la función de costo respecto a  $\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}$  es:

$$\frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}} = -2\widetilde{\mathbf{A}}^T (\mathbf{x}^{(m)} - \widetilde{\mathbf{A}}\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}) \quad (5.41)$$

Este gradiente proporciona la dirección de ajuste para cada muestra  $m$  en la matriz de endmembers  $\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}$ .

El algoritmo del gradiente descendente proyectado debe cumplir con las siguientes restricciones en las abundancias:

1. Restricción de No Negatividad:  $a_i^{(m)} \geq 0$  para todo  $i$  y  $m$ .
2. Restricción de suma a uno: La suma de las abundancias en cada píxel debe ser igual a 1.

$$\sum_{i=1}^N a_i^{(m)} = 1 \quad \forall m \in \{1, \dots, M\} \quad (5.42)$$

3. Restricción de desviación estándar: La desviación estándar de las abundancias de cada endmember a través de todos los píxeles debe ser menor que 0.05:

$$\sigma(\{a_i^{(m)}\}_{m=1}^M) < 0,05 \quad \forall i \in \{1, \dots, N\} \quad (5.43)$$

La actualización de  $\widetilde{\mathbf{A}}$  en la iteración  $t$  es:

$$\widetilde{\mathbf{A}}^{(t+1)} = \widetilde{\mathbf{A}}^{(t)} - \eta \frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{A}}} \quad (5.44)$$

donde  $\eta$  es la tasa de aprendizaje.

Luego, se aplica las proyecciones para cumplir con las restricciones:

1. Proyección de no negatividad:

$$\widetilde{\mathbf{A}}^{(t+1)} = \text{máx}(\widetilde{\mathbf{A}}^{(t+1)}, 0) \quad (5.45)$$

2. Proyección para suma a uno: Para cada píxel  $m$ , normalizamos el vector de abundancias para que su suma sea igual a 1:

$$\widetilde{\mathbf{A}}^{(m)} = \frac{\widetilde{\mathbf{A}}^{(m)}}{\sum_{i=1}^N a_i^{(m)}} \quad (5.46)$$

3. Proyección para la restricción de desviación estándar: se calcula la desviación estándar de las abundancias para cada endmember  $i$ :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (a_i^{(m)} - \bar{a}_i)^2} \quad (5.47)$$

donde  $\bar{a}_i = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a_i^{(m)}$ .

Si  $\sigma_i \geq 0,05$ , ajustamos las abundancias  $a_i^{(m)}$  hacia su media  $\bar{a}_i$  usando:

$$a_i^{(m)} = \bar{a}_i + \alpha (a_i^{(m)} - \bar{a}_i) \quad (5.48)$$

donde  $\alpha \in [0, 1)$  es un factor de ajuste que se elige de modo que  $\sigma_i < 0,05$ .

Para actualizar los endmembers, se usa el gradiente respecto a  $\widetilde{\mathbf{S}}$ :

$$\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)(t+1)} = \widetilde{\mathbf{S}}^{(m)(t)} - \eta \frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{S}}^{(m)}} \quad (5.49)$$

Luego, se aplica la proyección de no negatividad:

$$\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)(t+1)} = \text{máx}(\widetilde{\mathbf{S}}^{(m)(t+1)}, 0) \quad (5.50)$$

En resumen, este algoritmo se inicia con los endmembers y abundancias proporcionadas en el paso anterior y a partir de ahí se prosigue según la siguiente secuencia:

1. Inicialización: A partir de los datos de entrada se establecen los valores iniciales para  $\widetilde{\mathbf{A}}$  y  $\widetilde{\mathbf{S}}$ .
2. Función de costo: se establece la función de costo a minimizar y se le añade la restricción de homogeneidad de las abundancias.
3. Cálculo de los gradientes:  $\frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{A}}}$  y  $\frac{\partial \text{Costo}}{\partial \widetilde{\mathbf{S}}}$ .
4. Se modifican los gradientes con la aportación de los términos no lineales de penalización
5. Actualización de  $\widetilde{\mathbf{A}}$  y  $\widetilde{\mathbf{S}}$  con sus respectivos gradientes.
6. Proyección para las abundancias  $\widetilde{\mathbf{A}}$ :
  - Se aplica la proyección de no negatividad.
  - Se aplica la proyección de suma a uno.
  - Se ajusta las abundancias para que la desviación estándar sea menor que 0.05.
7. Proyección para los endmembers  $\widetilde{\mathbf{S}}$ :
  - Se aplica la proyección de no negatividad.
8. Iterar hasta que la función de costo converja o se alcance el máximo de iteraciones.

Tras la estimación de los endmembers en el paso anterior, se realiza un refinamiento de las abundancias utilizando el método Multiplicative LQ NMF. Este enfoque permite incorporar no solo interacciones bilineales, sino también términos cuadráticos en las abundancias, permitiendo una modelación más precisa de las no linealidades presentes en los datos.

El modelo Multiplicative LQ NMF extiende la factorización de matrices no negativas lineal-cuadrática para ajustar las abundancias  $\widetilde{\mathbf{A}}$  en presencia de interacciones cuadráticas de segundo orden. La formulación general es:

$$\mathbf{x}_i = \sum_{j=1}^N a_j \mathbf{s}_j + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N a_{jk} (\mathbf{s}_j \circ \mathbf{s}_k) + \sum_{j=1}^N a_{jj} (\mathbf{s}_j \circ \mathbf{s}_j) + \mathbf{n} \quad (5.51)$$

donde:

- $a_j$  representa la abundancia asociada al endmember  $\mathbf{s}_j$ ,
- $a_{jk}$  representa la abundancia asociada al pseudoendmember cruzado  $\mathbf{s}_j \circ \mathbf{s}_k$ ,

- $a_{jj}$  representa la abundancia asociada al autotérmino cuadrático  $\mathbf{s}_j \circ \mathbf{s}_j$ ,
- $\mathbf{n}$  es el término de ruido.

Aquí, los autoendmembers cuadráticos (como  $a_{jj}(\mathbf{s}_j \circ \mathbf{s}_j)$ ) permiten capturar efectos de segundo orden en las abundancias, que son críticos para desmezclar correctamente los datos en presencia de interacciones no lineales complejas.

La función de costo busca minimizar el error de reconstrucción con una restricción importante: los endmembers están fijos tras la estimación realizada en el paso anterior. La optimización se enfoca únicamente en ajustar las abundancias  $\widetilde{\mathbf{A}}$  para mejorar el ajuste de los datos observados. La función de costo se define como:

$$J = \sum_{i=1}^P \|\mathbf{x}_i - \widetilde{\mathbf{A}}\widetilde{\mathbf{S}}\|^2 + \lambda \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \sum_{j=1}^N (a_j^{(m)} - a_j^{(n)})^2 \quad (5.52)$$

donde:

- $\lambda$  es un parámetro de regularización que controla la homogeneidad espacial en las abundancias, promoviendo suavidad y consistencia entre píxeles adyacentes.

Como en este caso, se trata de que las abundancias por endmember sean lo más parecidas posible, además del término de homogeneidad, se aplica una restricción adicional sobre la desviación estándar de las abundancias:

$$\sigma(a_j) < 0,05, \quad \forall j \in \{1, \dots, N\} \quad (5.53)$$

Esto asegura que las abundancias de un mismo endmember sean consistentes en todos los píxeles.

El procedimiento, en cada iteración, para optimizar la función de costo y obtener las abundancias refinadas, es el siguiente:

1. Cálculo del gradiente:

La derivada de la función de costo respecto a cada abundancia  $a_j$  se calcula para obtener la dirección de ajuste óptima. La derivada de  $J$  respecto a  $a_j$  incorpora tanto el error de reconstrucción como el término de homogeneidad.

2. Actualización de abundancias:

Con los gradientes calculados, se actualizan las abundancias en cada píxel para reducir el error de reconstrucción. La actualización se realiza en la dirección

opuesta al gradiente, es decir:

$$a_j^{(t+1)} = a_j^{(t)} - \eta \frac{\partial J}{\partial a_j} \quad (5.54)$$

donde  $\eta$  es la tasa de aprendizaje, ajustada para controlar la velocidad de convergencia. Este paso ajusta las abundancias en función de los endmembers fijos.

### 3. Proyección al simplex:

Tras la actualización, se proyectan las abundancias en el conjunto factible para asegurar que cumplan con las restricciones impuestas. Esto incluye:

- Proyección de no negatividad: Se asegura que  $a_j \geq 0$  para todos los  $j$ .
- Normalización a uno: La suma de las abundancias en cada píxel se normaliza para cumplir con la restricción de suma a uno.
- Ajuste de desviación estándar: La desviación estándar de cada abundancia en todos los píxeles se ajusta para cumplir con la restricción  $\sigma(a_j) < 0,05$ .

### 4. Iteración hasta convergencia:

Los pasos anteriores se repiten en cada iteración hasta que el cambio en las abundancias o el valor de la función de costo sea menor que un umbral de tolerancia, o hasta alcanzar el número máximo de iteraciones permitidas.

Este proceso iterativo ajusta las abundancias para minimizar el error de reconstrucción con los endmembers fijos, considerando efectos no lineales de segundo orden mediante los autotérminos cuadráticos. La combinación de estos pasos asegura que las abundancias sean consistentes, suaves y ajustadas a las complejidades no lineales de los datos hiperespectrales.

## 5.5. Experimentos

A partir de la base de datos en el rango SWIR (900-1700 nm), que incluye espectros de mezclas sintéticas de 2, 3 y 4 endmembers, y de la base de datos de compuestos orgánicos puros, ver sección 4.4, se procede a:

1. Identificar los endmembers a partir de mezclas con distintos números de endmembers y en diversas proporciones.

2. Cuantificar las abundancias de los endmembers, evaluando la eficacia de la metodología propuesta a través de métricas específicas explicadas más adelante.
3. Evaluar el método usando las métricas SAM y MSE comparando los endmembers obtenidos con los endmembers de las sustancias puras.
4. Evaluar el método respecto de las abundancias usando la norma de Frobenius para calcular el error general de reconstrucción, el error promedio por pixel y la desviación estándar.

Para alcanzar estos objetivos, se ha diseñado un enfoque que integra varios métodos para la extracción de firmas espectrales y abundancias, cada uno contribuyendo con refinamientos específicos.

La metodología propuesta combina estos métodos en una secuencia que maximiza la precisión en los resultados: primero se aplican los métodos lineales ICE y MCV-NMF para obtener una estimación inicial robusta de las firmas espectrales y abundancias, minimizando el ruido y las variaciones no deseadas. La salida de esta etapa se utiliza como entrada para el método bilineal Grd-NS-LS-BMF, que mejora la precisión ajustando las firmas espectrales a los datos observados mediante factorización matricial con restricciones de no negatividad, lo que reduce los errores de estimación. Finalmente, el método Multiplicative LQ NMF refina aún más los resultados a través de actualizaciones multiplicativas que optimizan la factorización de matrices no negativas, logrando una mayor convergencia y precisión en la extracción de las abundancias.

### **5.5.1. Criterios de evaluación**

#### **Spectral angle mapper**

SAM [31] es un algoritmo de clasificación supervisada que se emplea para analizar y clasificar imágenes hiperespectrales. Su metodología se basa en representar cada espectro de píxel de la imagen y cada espectro de referencia como vectores en un espacio multidimensional, donde cada dimensión representa una banda espectral.

SAM mide la similitud entre estos espectros calculando el ángulo entre el vector del píxel y el vector de referencia: un ángulo pequeño indica una mayor similitud espectral y facilita la asignación de ese píxel a la clase que representa dicho espectro de referencia. Este cálculo del ángulo se realiza mediante el producto punto entre los vectores y permite que SAM clasifique cada píxel de acuerdo con su proximidad angular a los espectros de referencia. La siguiente ecuación representa el ángulo espectral  $\alpha$  entre el vector del píxel  $t$  y el vector de referencia  $r$ .

$$\alpha = \cos^{-1} \left( \frac{\sum_{i=1}^n t_i r_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n t_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n r_i^2}} \right) \quad (5.55)$$

### Error cuadrático medio

El MSE cuantifica el error promedio entre los valores espectrales originales de la imagen y los valores espectrales estimados a partir del desmezclado. Para calcular el MSE en este contexto, se toma cada banda espectral de un píxel, se resta el valor estimado del valor real, se eleva al cuadrado y se promedia sobre todas las bandas y píxeles como se muestra en la ecuación 5.56.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \hat{X}_i)^2 \quad (5.56)$$

Donde,  $X_i$  representa el valor real del espectro de la banda  $i$ ,  $\hat{X}_i$  es el valor estimado después del desmezclado, y  $N$  es el número total de bandas por píxel.

Un MSE más bajo indica que la estimación del desmezclado es cercana a la verdadera composición espectral del píxel, reflejando un desmezclado preciso.

### Norma de Frobenius

La norma de Frobenius mide la magnitud de la diferencia entre dos matrices (en este caso, la matriz de abundancias estimadas y la matriz de abundancias reales) calculando la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de todas las entradas de la matriz diferencia. Matemáticamente, la norma de Frobenius entre dos matrices  $A$  y  $\hat{A}$  (matriz de abundancias real y estimada, respectivamente) se define como:

$$\|A - \hat{A}\|_F = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (A_{ij} - \hat{A}_{ij})^2} \quad (5.57)$$

donde:

- $m$  es el número de píxeles,
- $n$  es el número de endmembers,
- $A_{ij}$  y  $\hat{A}_{ij}$  son los valores de abundancia real y estimada del  $j$ -ésimo endmember en el  $i$ -ésimo píxel.

## 5.6. Resultados y discusión

### 5.6.1. Análisis de resultados de la extracción de endmembers

En la tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos de la extracción de endmembers de distintas mezclas y proporciones, reflejando el desempeño del método propuesto en la desmezcla de disoluciones con 2, 3 y 4 componentes. Adicionalmente, se han representado los espectros originales y reconstruidos de algunas de estas mezclas. En estas figuras, el eje de abscisas corresponde a las longitudes de onda (900-1700 nm), y el eje de ordenadas representa la reflectancia, permitiendo una comparación visual de los espectros originales frente a los reconstruidos.

Tabla 5.1: Métricas SAM y MSE que cuantifican la similitud entre espectros y el error promedio. Por otro lado, las métricas que cuantifican el error de reconstrucción, el error de reconstrucción promedio por pixel y la desviación típica de las abundancias.

Mezcla	Fracción (%)	Métricas de similitud		Métricas de abundancias		
		SAM (°)	MSE	Error reconstrucción	Error promedio por pixel	STD
Acetato de etilo	40	9.92	0.0505	0.6723	$6.40 \times 10^{-6}$	0.1468
Hexano	60	8.04	0.0176			
Acetato de etilo	50	9.01	0.0367	0.3809	$3.63 \times 10^{-6}$	0.1508
Hexano	50	8.84	0.0204			
Hexano	50	7.00	0.0136	0.0362	$3.45 \times 10^{-7}$	0.0258
Octano	50	7.09	0.0363			
Acetato de etilo	31	6.33	0.0367	0.1401	$1.33 \times 10^{-6}$	0.0934
Formiato de etilo	33	8.63	0.0315			
Hexano	36	7.36	0.0117			
Acetato de etilo	40	6.13	0.0118	0.1502	$1.43 \times 10^{-6}$	0.0557
Formiato de etilo	33	8.84	0.0535			
Hexano	27	10.18	0.0235			
Acetato de etilo	20	9.15	0.0318	0.7997	$7.62 \times 10^{-6}$	0.2093
Formiato de etilo	15	7.56	0.0283			
Hexano	25	3.54	0.0030			
Octano	40	4.98	0.0081			
Acetato de etilo	25	7.05	0.0329	0.2791	$2.66 \times 10^{-6}$	0.1359
Etanol	20	6.38	0.0471			
Formiato de etilo	30	6.43	0.0106			
Hexano	25	5.97	0.0084			
Acetato de etilo	20	8.21	0.0203	0.2791	$2.66 \times 10^{-6}$	0.1359
Etanol	15	6.38	0.0471			
Formiato de etilo	25	8.87	0.0272			
Hexano	40	23.85	0.1261			

La figura 5.2 muestra la comparación entre el espectro original y el reconstruido de una mezcla de Hexano y Octano en proporción 50-50(%), mientras que la figura 5.3 compara los espectros de una mezcla de Acetato de etilo, Formiato de etilo y Hexano con proporciones de 31-33-36(%). En la figura 5.4 se observa una mezcla más comple-

ja de cuatro componentes (Acetato de etilo, Formiato de etilo, Hexano y Octano) en proporción 20-15-25-40(%), comparando igualmente los espectros originales y reconstruidos. Estas comparaciones permiten evaluar la precisión del método en diferentes configuraciones de mezcla.

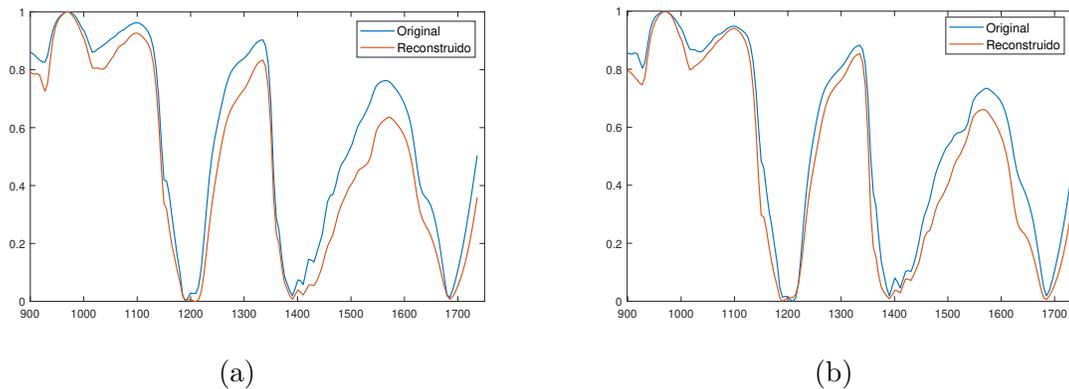


Figura 5.2: Firmas espectrales de la mezcla Hexano y Octano con proporción de 50-50. Espectro original vs reconstruido de: (a) primer endmember (b) segundo endmember. Donde el eje x representa las longitudes de onda y el eje y representa la reflectancia.

El método propuesto demuestra un desempeño sólido en mezclas de 2 y 3 endmembers, pero enfrenta mayores desafíos en mezclas de 4 componentes, especialmente en términos de precisión de identificación y cuantificación. En mezclas binarias (2 componentes), los valores de SAM se encuentran en un rango satisfactorio de  $7.00^\circ$  a  $9.92^\circ$ , lo cual indica una identificación confiable de cada componente.

Por ejemplo, en la combinación de Acetato de etilo y Hexano (40-60%), los valores de SAM ( $9.92^\circ$  y  $8.04^\circ$ ) están dentro del umbral de precisión ( $\leq 10^\circ$ ), lo que sugiere que el método es adecuado para la desmezcla en condiciones simples. Los valores de MSE en estas mezclas, que oscilan entre 0.0136 y 0.0505, confirman que el método logra cuantificar de manera precisa la proporción de cada componente, indicando su efectividad en mezclas de baja complejidad.

Para mezclas con tres componentes, el SAM sigue generalmente dentro del rango aceptable de precisión (entre  $6.13^\circ$  y  $10.18^\circ$ ), mostrando que el método es, en la mayoría de los casos, eficaz en la identificación de componentes. Sin embargo, algunos endmembers específicos presentan mayor variabilidad en los valores de SAM, lo cual sugiere posibles interferencias espectrales en estas mezclas. Aunque el MSE es ligeramente mayor en estas configuraciones (hasta 0.0535), sigue siendo relativamente bajo, lo que sugiere que el método mantiene una capacidad de cuantificación razonable, aunque con pequeñas pérdidas de precisión en configuraciones de tres endmembers.

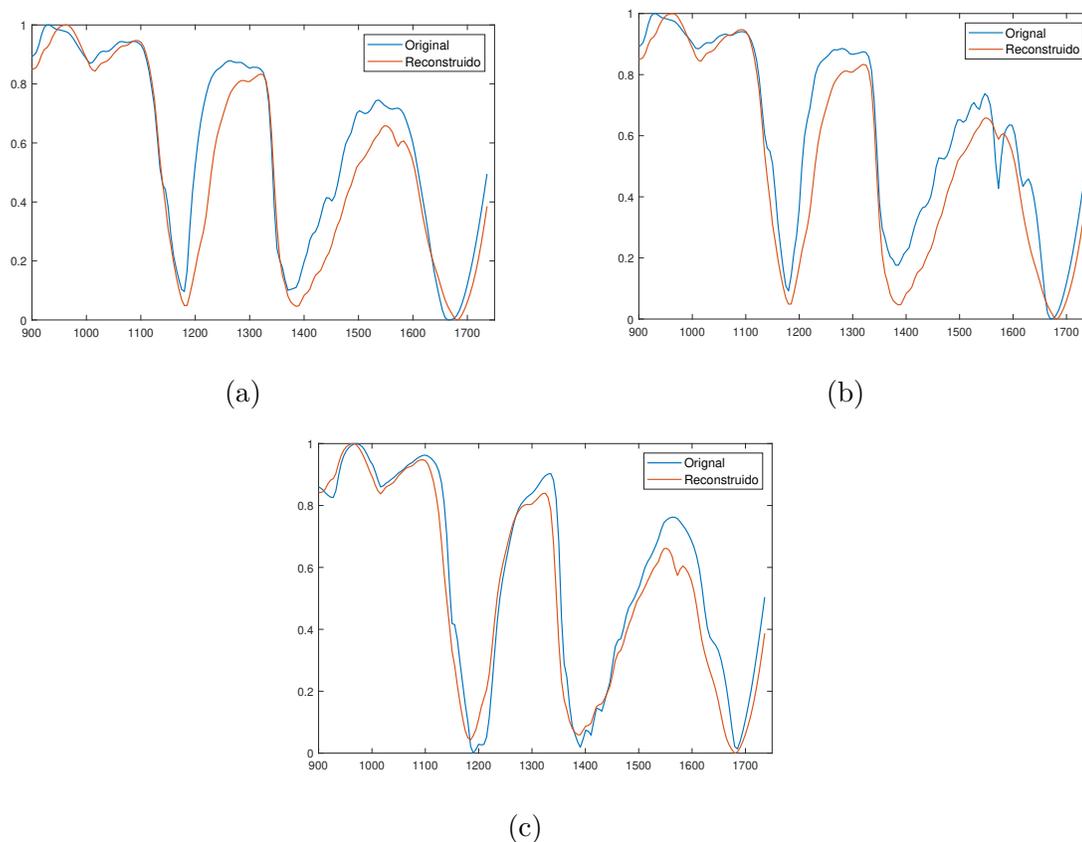


Figura 5.3: Firmas espectrales de la mezcla Acetato de etilo, Formiato de etilo y Hexano con proporción de 31-33-36. Espectro original vs reconstruido de: (a) primer endmember (b) segundo endmember (c) tercer endmember. Donde el eje x representa las longitudes de onda y el eje y representa la reflectancia.

En las mezclas con cuatro componentes, el rendimiento del método muestra mayor variabilidad. Si bien la mayoría de endmembers mantienen valores de SAM por debajo de  $10^\circ$ , otros, como Hexano, alcanzan hasta  $23.85^\circ$ , lo cual indica dificultades importantes en la identificación de este componente en mezclas complejas. Este aumento en el SAM sugiere limitaciones en la separación espectral cuando hay múltiples endmembers, lo que también se observa en el MSE, que llega a valores de hasta 0.1271. Esto implica una reducción notable en la precisión de la cuantificación a medida que aumenta la complejidad de la mezcla.

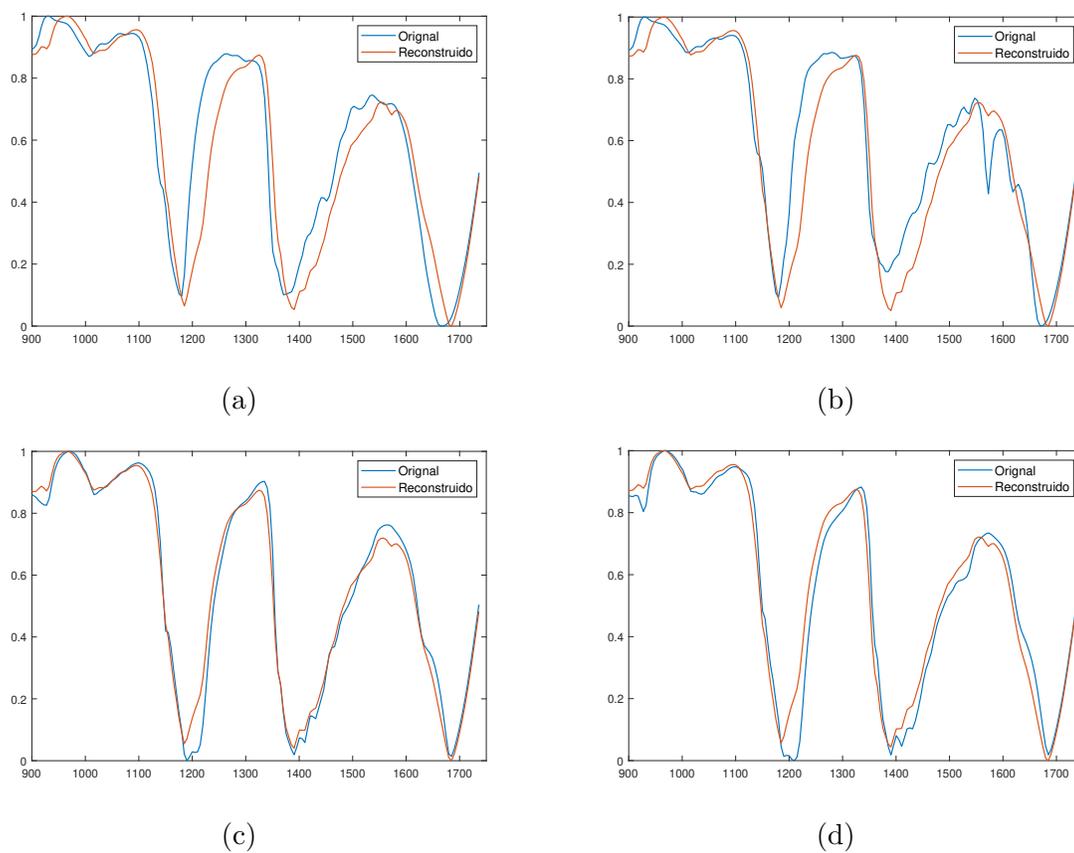


Figura 5.4: Firmas espectrales de la mezcla Acetato de etilo, Formiato de etilo, Hexano y Octano con proporción de 20-15-25-40. Espectro original vs reconstruido de: (a) primer endmember (b) segundo endmember (c) tercer endmember (d) cuarto endmember. Donde el eje x representa las longitudes de onda y el eje y representa la reflectancia.

### 5.6.2. Análisis de resultados de las abundancias

En el estudio realizado, las imágenes hiperespectrales analizadas tienen una dimensión de  $625 \times 168$  (píxeles x longitudes de onda), lo que resulta en un total de 105.000 elementos por imagen. Esta dimensión influye directamente en el valor absoluto del error de reconstrucción cuando se calcula utilizando la norma de Frobenius.

Dado el tamaño de la matriz, incluso un error bajo por píxel puede acumularse y producir un valor absoluto de error de reconstrucción que a primera vista podría parecer elevado. Sin embargo, al considerar el error promedio por píxel, los resultados muestran un umbral bajo que indica un desmezclado preciso en términos individuales, lo cual proporciona una interpretación más ajustada a la precisión real del modelo. A continuación, se presenta el análisis detallado de los resultados observados.

En la tabla 5.1, el error de reconstrucción promedio por píxel varía en función de la mezcla de compuestos. Para mezclas simples, como las de dos componentes en concentraciones equilibradas (por ejemplo, hexano al 50 % y Octano al 50 %), el error de reconstrucción absoluto es relativamente bajo, lo cual también se refleja en un error promedio por píxel bajo. Esto indica que el modelo de desmezclado captura con precisión las variaciones espectrales de cada componente en estas configuraciones, logrando un ajuste adecuado.

El error promedio por píxel en estos casos se encuentra dentro de los umbrales esperados para una buena reconstrucción, lo cual subraya la eficacia del modelo en composiciones con abundancias balanceadas. Prueba de ello se observa en la mezcla (Acetato de etilo al 40 % y Hexano 60 %) en la cual las métricas demuestran que el error aumenta en concentraciones no balanceadas.

Para mezclas con una mayor complejidad o con concentraciones menos equilibradas, como las que involucran tres o más componentes en proporciones variadas (por ejemplo, Acetato de etilo al 31 %, Formiato de etilo al 33 % y Hexano al 36 %), el error de reconstrucción total sigue siendo razonablemente bajo en términos absolutos, y el error promedio por píxel se mantiene dentro de un rango aceptable, indicando un buen ajuste.

Sin embargo, es notable que, en estas combinaciones complejas, la STD tiende a aumentar ligeramente, lo que sugiere una leve variabilidad en la precisión del modelo para cada píxel. Esta variabilidad se mantiene controlada, pero puede reflejar la dificultad del modelo para distinguir plenamente los espectros de varios componentes cuando están presentes en cantidades similares.

En algunas combinaciones más desiguales, como Acetato de etilo al 20 %, Formiato de etilo al 15 %, Hexano al 25 % y Octano al 40 %, el error de reconstrucción absoluto

aumenta, lo cual se traduce también en un incremento en el error promedio por píxel. En este caso, el aumento del error respecto a otras mezclas indica que el modelo tiene más dificultades para capturar la contribución espectral de cada componente en condiciones de alta variabilidad en las concentraciones.

Adicionalmente, la STD en esta mezcla es notablemente mayor, alcanzando valores de hasta 0.2093, lo que indica una mayor dispersión en los errores de reconstrucción a lo largo de los píxeles. Esto podría ser resultado de interferencias espectrales o de la superposición entre espectros similares, que hacen que el desmezclado sea menos estable.

## **5.7. Conclusiones**

Este estudio demuestra la importancia de una buena aproximación inicial de los endmembers en el proceso de desmezcla no lineal para obtener resultados precisos y eficientes. La desmezcla no lineal captura interacciones complejas entre los endmembers, como efectos de dispersión múltiple e interacciones materiales, que no pueden modelarse mediante combinaciones lineales simples.

La complejidad añadida por estas interacciones hace necesario el uso de algoritmos avanzados, que, sin una inicialización adecuada, corren el riesgo de converger en soluciones locales subóptimas. Por tanto, el uso de métodos robustos y precisos para la inicialización, como ICE y MVC-NMF, es fundamental para mejorar la precisión y estabilidad de los algoritmos aplicados en desmezcla no lineal.

Se utilizó una estrategia progresiva de desmezcla en la que primero se aplicaron métodos lineales (ICE y MVC-NMF) para obtener una primera estimación de los endmembers, seguido de métodos no lineales (Grd-NS-LS-BMF y Multiplicative LQ NMF) para refinar la precisión en la identificación de firmas espectrales y abundancias.

Este enfoque permitió capturar de manera efectiva la estructura no lineal de los datos, logrando un buen desempeño en configuraciones con 2 y 3 endmembers, con valores de SAM por debajo de los  $10^\circ$  y MSE bajos, lo que indica una alta precisión en la identificación y cuantificación de los componentes. Sin embargo, en mezclas de 4 endmembers, la precisión del método disminuye debido a interferencias espectrales y mayor complejidad en las interacciones, lo cual sugiere que el modelo podría beneficiarse de refinamientos adicionales para mejorar la identificación de componentes específicos en estos escenarios más complejos.

Por otro lado, el análisis de las abundancias muestra que el modelo de desmezclado es en su mayoría preciso, manteniendo un error promedio por píxel bajo en imágenes de

tamaño  $625 \times 168$  (píxeles x longitud de onda), especialmente en mezclas simples o con dos endmembers balanceados. En configuraciones más complejas o con concentraciones desequilibradas, el error promedio y la desviación estándar aumentan, lo que indica una variabilidad en la reconstrucción de abundancias.

Estos resultados sugieren que, aunque el modelo es robusto para la desmezcla de mezclas homogéneas y balanceadas, podría beneficiarse de técnicas de regularización adicionales para mejorar la precisión en configuraciones de alta complejidad o con múltiples componentes.

En conjunto, este enfoque progresivo ha mostrado ser una estrategia eficaz para la desmezcla no lineal, resaltando la importancia de la inicialización y el ajuste continuo en configuraciones complejas. Sin embargo, futuras investigaciones podrían enfocarse en incorporar métodos de regularización más avanzados o en desarrollar modelos específicos para desmezcla no lineal en situaciones de alta complejidad espectral, lo cual podría ampliar aún más la aplicabilidad y precisión del método propuesto.

## Referencias

- [1] Fatima Zohra Benhalouche, Yannick Deville, Moussa Sofiane Karoui y Abdelaziz Ouamri. “Hyperspectral Unmixing Based on Constrained Bilinear or Linear-Quadratic Matrix Factorization”. En: *Remote Sensing* 13.11 (2021). ISSN: 2072-4292. DOI: [10.3390/rs13112132](https://doi.org/10.3390/rs13112132).
- [2] J.J. Settle. “On the relationship between spectral unmixing and subspace projection”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 34.4 (1996), págs. 1045-1046. DOI: [10.1109/36.508422](https://doi.org/10.1109/36.508422).
- [3] D.C. Heinz y Chein-I-Chang. “Fully constrained least squares linear spectral mixture analysis method for material quantification in hyperspectral imagery”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 39.3 (2001), págs. 529-545. DOI: [10.1109/36.911111](https://doi.org/10.1109/36.911111).
- [4] Te-Ming Tu, Chin-Hsing Chen y Chein-I Chang. “A posteriori least squares orthogonal subspace projection approach to desired signature extraction and detection”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 35.1 (1997), págs. 127-139. DOI: [10.1109/36.551941](https://doi.org/10.1109/36.551941).
- [5] Wei Xia, Xuesong Liu, Bin Wang y Liming Zhang. “Independent Component Analysis for Blind Unmixing of Hyperspectral Imagery With Additional Constraints”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 49.6 (2011), págs. 2165-2179. DOI: [10.1109/TGRS.2010.2101609](https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2101609).
- [6] J. Wang y C.-I. Chang. “Applications of Independent Component Analysis in Endmember Extraction and Abundance Quantification for Hyperspectral Imagery”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 44.9 (2006), págs. 2601-2616. DOI: [10.1109/TGRS.2006.874135](https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.874135).
- [7] Aapo Hyvärinen y Erkki Oja. “A Fast Fixed-Point Algorithm for Independent Component Analysis”. En: *Neural Computation* 9.7 (1997), págs. 1483-1492. DOI: [10.1162/neco.1997.9.7.1483](https://doi.org/10.1162/neco.1997.9.7.1483).
- [8] Shaoquan Zhang, Jun Li, Heng-Chao Li, Chengzhi Deng y Antonio Plaza. “Spectral-Spatial Weighted Sparse Regression for Hyperspectral Image Unmixing”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 56.6 (2018), págs. 3265-3276. DOI: [10.1109/TGRS.2018.2797200](https://doi.org/10.1109/TGRS.2018.2797200).

- [9] Chein-I Chang y A. Plaza. “A fast iterative algorithm for implementation of pixel purity index”. En: *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters* 3.1 (2006), págs. 63-67. DOI: [10.1109/LGRS.2005.856701](https://doi.org/10.1109/LGRS.2005.856701).
- [10] Wei Xiong, Chein-I Chang, Chao-Cheng Wu, Konstantinos Kalpakis y Hsian Min Chen. “Fast Algorithms to Implement N-FINDR for Hyperspectral Endmember Extraction”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* 4.3 (2011), págs. 545-564. DOI: [10.1109/JSTARS.2011.2119466](https://doi.org/10.1109/JSTARS.2011.2119466).
- [11] J.M.P. Nascimento y J.M.B. Dias. “Vertex component analysis: a fast algorithm to unmix hyperspectral data”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 43.4 (2005), págs. 898-910. DOI: [10.1109/TGRS.2005.844293](https://doi.org/10.1109/TGRS.2005.844293).
- [12] Chein-I Chang, Shih-Yu Chen, Hsiao-Chi Li, Hsian-Min Chen y Chia-Hsien Wen. “Comparative Study and Analysis Among ATGP, VCA, and SGA for Finding Endmembers in Hyperspectral Imagery”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* 9.9 (2016), págs. 4280-4306. DOI: [10.1109/JSTARS.2016.2555960](https://doi.org/10.1109/JSTARS.2016.2555960).
- [13] Michael W. Berry, Murray Browne, Amy N. Langville, V. Paul Pauca y Robert J. Plemmons. “Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization”. En: *Computational Statistics & Data Analysis* 52.1 (2007), págs. 155-173. ISSN: 0167-9473. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.csda.2006.11.006>.
- [14] Xiaoqiang Lu, Hao Wu, Yuan Yuan, Pingkun Yan y Xuelong Li. “Manifold Regularized Sparse NMF for Hyperspectral Unmixing”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 51.5 (2013), págs. 2815-2826. DOI: [10.1109/TGRS.2012.2213825](https://doi.org/10.1109/TGRS.2012.2213825).
- [15] Christian Thurau, Kristian Kersting y Christian Bauckhage. “Convex Non-negative Matrix Factorization in the Wild”. En: *2009 Ninth IEEE International Conference on Data Mining*. 2009, págs. 523-532. DOI: [10.1109/ICDM.2009.55](https://doi.org/10.1109/ICDM.2009.55).
- [16] Kazi Tanzeem Shahid y Ioannis D. Schizas. “Unsupervised Hyperspectral Unmixing via Nonlinear Autoencoders”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 60 (2022), págs. 1-13. DOI: [10.1109/TGRS.2021.3077833](https://doi.org/10.1109/TGRS.2021.3077833).
- [17] Savas Ozkan, Berk Kaya y Gozde Bozdagi Akar. “EndNet: Sparse AutoEncoder Network for Endmember Extraction and Hyperspectral Unmixing”. En: *IEEE*

- Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 57.1 (2019), págs. 482-496. DOI: [10.1109/TGRS.2018.2856929](https://doi.org/10.1109/TGRS.2018.2856929).
- [18] Kyunghyun Cho. “Learning phrase representations using RNN encoder-decoder for statistical machine translation”. En: *arXiv preprint arXiv:1406.1078* (2014).
- [19] Min Zhao, Longbin Yan y Jie Chen. “LSTM-DNN Based Autoencoder Network for Nonlinear Hyperspectral Image Unmixing”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing* 15.2 (2021), págs. 295-309. DOI: [10.1109/JSTSP.2021.3052361](https://doi.org/10.1109/JSTSP.2021.3052361).
- [20] Ziqiang Hua, Xiaorun Li, Jianfeng Jiang y Liaoying Zhao. “Gated Autoencoder Network for Spectral–Spatial Hyperspectral Unmixing”. En: *Remote Sensing* 13.16 (2021). ISSN: 2072-4292. DOI: [10.3390/rs13163147](https://doi.org/10.3390/rs13163147).
- [21] Lucas Drumetz, Jocelyn Chanussot, Christian Jutten, Wing-Kin Ma y Akira Iwasaki. “Spectral Variability Aware Blind Hyperspectral Image Unmixing Based on Convex Geometry”. En: *IEEE Transactions on Image Processing* 29 (2020), págs. 4568-4582. DOI: [10.1109/TIP.2020.2974062](https://doi.org/10.1109/TIP.2020.2974062).
- [22] K. Davey y M.J. Ward. “A successive preconditioned conjugate gradient method for the minimization of quadratic and nonlinear functions”. En: *Applied Numerical Mathematics* 35.2 (2000), págs. 129-156. ISSN: 0168-9274. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-9274\(99\)00053-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9274(99)00053-7).
- [23] Jiafeng Gu, Bin Yang y Bin Wang. “Nonlinear Unmixing for Hyperspectral Images via Kernel-Transformed Bilinear Mixing Models”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 60 (2022), págs. 1-13. DOI: [10.1109/TGRS.2021.3135571](https://doi.org/10.1109/TGRS.2021.3135571).
- [24] Yoann Altmann, Abderrahim Halimi, Nicolas Dobigeon y Jean-Yves Tourneret. “Supervised Nonlinear Spectral Unmixing Using a Postnonlinear Mixing Model for Hyperspectral Imagery”. En: *IEEE Transactions on Image Processing* 21.6 (2012), págs. 3017-3025. DOI: [10.1109/TIP.2012.2187668](https://doi.org/10.1109/TIP.2012.2187668).
- [25] M. Berman, H. Kiiveri, R. Lagerstrom, A. Ernst, R. Dunne y J.F. Huntington. “ICE: a statistical approach to identifying endmembers in hyperspectral images”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 42.10 (2004), págs. 2085-2095. DOI: [10.1109/TGRS.2004.835299](https://doi.org/10.1109/TGRS.2004.835299).

- [26] A.A. Green, M. Berman, P. Switzer y M.D. Craig. “A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 26.1 (1988), págs. 65-74. DOI: [10.1109/36.3001](https://doi.org/10.1109/36.3001).
- [27] Lidan Miao y Hairong Qi. “Endmember Extraction From Highly Mixed Data Using Minimum Volume Constrained Nonnegative Matrix Factorization”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 45.3 (2007), págs. 765-777. DOI: [10.1109/TGRS.2006.888466](https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.888466).
- [28] Fatima Zohra Benhalouche, Yannick Deville, Moussa Sofiane Karoui y Abdelaziz Ouamri. “Bilinear matrix factorization using a gradient method for hyperspectral endmember spectra extraction”. En: *2016 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*, págs. 6565-6568. DOI: [10.1109/IGARSS.2016.7730715](https://doi.org/10.1109/IGARSS.2016.7730715).
- [29] José M. Bioucas-Dias, Antonio Plaza, Nicolas Dobigeon, Mario Parente, Qian Du, Paul Gader y Jocelyn Chanussot. “Hyperspectral Unmixing Overview: Geometrical, Statistical, and Sparse Regression-Based Approaches”. En: *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* 5.2 (2012), págs. 354-379. DOI: [10.1109/JSTARS.2012.2194696](https://doi.org/10.1109/JSTARS.2012.2194696).
- [30] Inès Meganem, Yannick Deville, Shahram Hosseini, Philippe Déliot y Xavier Briottet. “Linear-Quadratic Blind Source Separation Using NMF to Unmix Urban Hyperspectral Images”. En: *IEEE Transactions on Signal Processing* 62.7 (2014), págs. 1822-1833. DOI: [10.1109/TSP.2014.2306181](https://doi.org/10.1109/TSP.2014.2306181).
- [31] Sujata Chakravarty, Bijay Kumar Paikaray, Rutuparnna Mishra y Satyabrata Dash. “Hyperspectral Image Classification using Spectral Angle Mapper”. En: *2021 IEEE International Women in Engineering (WIE) Conference on Electrical and Computer Engineering (WIECON-ECE)*. 2021, págs. 87-90. DOI: [10.1109/WIECON-ECE54711.2021.9829585](https://doi.org/10.1109/WIECON-ECE54711.2021.9829585).



# Capítulo 6

## Conclusiones y trabajo futuro

---



## 6.1. Conclusiones

Esta tesis doctoral representa una contribución relevante al campo del desmezclado espectral aplicado a líquidos orgánicos, utilizando tecnología hiperespectral en el rango VNIR-SWIR (400-2500 nm). Los principales hallazgos y aportes se resumen a continuación:

1. Alta precisión con tecnologías accesibles:
  - Los resultados demuestran que los algoritmos SVM y LS-SVM pudieron clasificar con éxito los compuestos orgánicos estudiados en un rango de precisión de 95-99 %, con SVM mostrando una ligera ventaja en algunos casos. Estos hallazgos son notables, dado que se trabajó en un rango espectral que no incluye las firmas espectrales más características de los compuestos líquidos, lo que demuestra la utilidad de las longitudes de onda entre 380-2500 nm para la identificación y clasificación de sustancias líquidas puras.
  - Este enfoque permite el uso de cámaras hiperespectrales más asequibles, expandiendo el potencial de aplicaciones en sectores industriales, ambientales y científicos.
2. Un método eficiente para analizar líquidos orgánicos:
  - Se estableció un marco metodológico para identificar y cuantificar compuestos en líquidos orgánicos dentro del rango VNIR-SWIR, sin depender de tecnologías de mayor costo.
  - Esto representa un avance significativo en la tecnología hiperespectral, abriendo nuevas oportunidades para análisis rápidos y confiables en contextos donde este tipo de mediciones es crucial.
3. Avances en la estimación de endmembers mediante el método NEEC:
  - El método NEEC demostró ser preciso y versátil para estimar el número de endmembers en muestras complejas. Los resultados se contrastaron con métodos bien valorados en la literatura, que se utilizan comúnmente en el desmezclado espectral. En todas las comparaciones, el método NEEC obtuvo los mejores resultados, tanto en las bases de datos propias (compuestos orgánicos líquidos) como en las bases de datos externas (simulantes de Marte y espectros simulados).

- Los resultados indicaron que el método NEEC logró una precisión del 86.6 % en la estimación del número de endmembers, incluso en escenarios complejos con relaciones no lineales entre los componentes. Este alto nivel de precisión destaca la capacidad de NEEC para manejar diferentes tipos de muestras, incluidas las simulaciones geológicas y los compuestos orgánicos, lo que subraya su versatilidad y robustez para análisis espectrales avanzados.

4. Eficacia del desmezclado progresivo:

- La implementación secuencial de métodos como ICE, MVC-NMF, Grd-NS-LS-BMF y Multiplicative LQ NMF permitió la extracción precisa de firmas espectrales y la cuantificación de abundancias en mezclas simples y moderadamente complejas (2-3 endmembers).
- Los resultados de 2 y 3 endmembers muestran un valor promedio de SAM de  $8,11^\circ \pm 1,23$  y un valor promedio de MSE de  $0,03 \pm 0,014$ , lo que evidencia una identificación confiable y una cuantificación precisa. No obstante, en mezclas de cuatro componentes, el método enfrenta mayores desafíos, como interferencias espectrales y una mayor complejidad en las interacciones, lo que disminuye su precisión al identificar y cuantificar ciertos componentes específicos, siendo los valores promedio de  $8,20^\circ \pm 4,96$  y de  $0,03 \pm 0,032$  para las métricas SAM y MSE respectivamente.
- El análisis de abundancias se realizó con imágenes hiperespectrales con dimensiones de  $625 \times 168$  (píxeles x longitudes de onda). En mezclas simples y balanceadas de 2 y 3 componentes, el error promedio por píxel fue de  $(2,63 \pm 2,17) \times 10^{-6}$ , mostrando una buena precisión en la reconstrucción. No obstante, en mezclas complejas o con proporciones desequilibradas, el error promedio y la desviación estándar aumentaron a  $(4,31 \pm 2,34) \times 10^{-6}$ , evidenciando cierta variabilidad en la precisión del modelo.
- En conclusión, el estudio resalta la importancia de una inicialización precisa de los endmembers para capturar adecuadamente las interacciones no lineales. Aunque el enfoque es efectivo para mezclas de baja y media complejidad, en configuraciones de alta complejidad espectral, como aquellas con múltiples componentes, el modelo podría beneficiarse de técnicas de regularización avanzada para mejorar aún más la precisión en estas condiciones experimentales.

5. Aplicaciones prácticas y potencial industrial:

- Los avances logrados en la identificación de componentes y la estimación de abundancias tienen aplicaciones potenciales en control de calidad, monitoreo ambiental y análisis químico. El uso de cámaras hiperespectrales accesibles facilita la implementación de esta tecnología en contextos donde rapidez y precisión son esenciales.

## **6.2. Trabajo Futuro y Recomendaciones**

A partir de los resultados obtenidos, se identifican las siguientes líneas de trabajo futuro:

1. Técnicas avanzadas para mejorar la precisión:
  - Incorporar métodos de regularización avanzada y algoritmos de aprendizaje profundo para abordar escenarios con mezclas más complejas y proporciones desequilibradas.
2. Extensión a otros rangos espectrales:
  - Explorar rangos espectrales adicionales, como el infrarrojo medio, para aumentar la precisión en la identificación de compuestos específicos en configuraciones más complejas.
3. Refinamiento de la metodología:
  - Optimizar el marco metodológico para abordar escenarios con mayor heterogeneidad y ruido espectral, ampliando el rango de aplicaciones posibles.

En resumen, esta tesis doctoral establece un marco robusto y accesible para el desmezclado espectral de mezclas líquidas mediante imágenes hiperespectrales en el rango VNIR-SWIR. Las contribuciones realizadas no solo evidencian la viabilidad de esta tecnología con equipos menos costosos, sino que también abren nuevas perspectivas para la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos en mezclas homogéneas.

El análisis detallado de firmas espectrales y abundancias refuerza la precisión alcanzada en configuraciones simples, al mismo tiempo que señala áreas de mejora en escenarios más complejos. Esto sienta una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones industriales, científicas y ambientales, consolidando la tecnología hiperespectral como una herramienta clave en el análisis de líquidos orgánicos.



# Apéndice A

## Apéndice capítulo 3

Tabla A.1: Resultados del estudio de profundidad con el método SVM.

		SVM																	
Depth (mm)	Liquid	RBF						LINEAR						POLYNOMIAL					
		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity	
		Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir
9.5	1	0.98		0.95		0.99		0.98		0.95		0.99		0.98		0.94		0.99	
	2	0.99		1.00		0.99		0.99		0.99		0.99		1.00		1.00		1.00	
	3	0.99		0.99		0.99		0.99		0.98		0.99		0.99		0.98		0.99	
	4	0.98		0.94		0.99		0.99		0.97		0.99		0.99		0.97		0.99	
	5	0.99		0.94		1.00		0.99		0.95		0.99		0.99		0.98		0.99	
	Promedio	0.99		0.96		0.99		<b>0.99</b>		<b>0.97</b>		<b>0.99</b>		0.99		0.97		0.99	
12.5	1		0.98		0.96		0.99		0.98		0.99		0.98		0.86		0.80		0.87
	2		0.93		0.83		0.96		0.93		0.83		0.96		0.95		0.80		0.98
	3		0.88		0.63		0.94		0.90		0.63		0.96		0.91		0.63		0.98
	4		0.85		0.78		0.86		0.86		0.85		0.86		0.85		0.57		0.92
	5		0.95		0.79		0.99		0.95		0.75		1.00		0.81		0.63		0.86
	Promedio		0.92		0.80		0.95		<b>0.92</b>		<b>0.81</b>		<b>0.95</b>		0.87		0.68		0.92
15.5	1	0.97	0.91	0.95	0.83	0.98	0.93	0.98	0.94	0.95	1.00	0.99	0.93	0.97	0.80	0.92	0.83	0.99	0.79
	2	0.98	0.91	0.99	1.00	0.97	0.88	0.99	0.93	0.99	0.80	0.99	0.96	0.99	0.86	0.96	0.63	1.00	0.92
	3	0.98	0.92	0.92	0.65	1.00	0.99	0.98	0.89	0.97	0.50	0.98	0.99	0.97	0.87	0.95	0.50	0.98	0.97
	4	0.98	0.87	0.94	0.75	0.98	0.90	0.98	0.85	0.95	0.95	0.99	0.83	0.94	0.84	0.92	0.68	0.94	0.88
	5	0.98	0.91	0.89	0.55	1.00	0.99	0.98	0.91	0.91	0.55	1.00	0.99	0.97	0.91	0.86	0.56	0.99	1.00
	Promedio	0.98	0.90	0.94	0.76	0.98	0.94	<b>0.98</b>	<b>0.90</b>	<b>0.96</b>	<b>0.76</b>	<b>0.99</b>	<b>0.94</b>	0.97	0.86	0.92	0.64	0.98	0.91

Tabla A.2: Resultados del estudio de profundidad con el método LS-SVM.

Depth (mm)	Líquido	LS-SVM																	
		RBF						LINEAR						POLYNOMIAL					
		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity	
Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir		
6.5	1	0.94		0.95		0.93		0.96		0.93		0.96		0.92		0.96		0.91	
	2	1.00		0.99		1.00		1.00		1.00		1.00		0.99		0.98		1.00	
	3	0.99		0.97		0.99		0.99		0.98		0.99		0.99		0.96		0.99	
	4	0.99		0.97		0.99		0.99		0.96		1.00		0.98		0.96		0.99	
	5	0.94		0.75		0.99		0.96		0.86		0.98		0.92		0.65		0.99	
	Promedio	0.97		0.92		0.98		<b>0.98</b>		<b>0.95</b>		<b>0.99</b>		0.96		0.90		0.98	
15.5	1	0.86	0.87	0.96	0.37	0.84	1.00	0.91	0.89	0.96	0.83	0.90	0.90	0.91	0.85	0.94	0.58	0.90	0.91
	2	0.86	0.84	0.87	0.33	0.86	0.96	0.98	1.00	0.92	0.98	0.99	1.00	0.97	0.88	0.91	0.54	0.98	0.96
	3	0.93	0.72	0.64	1.00	1.00	0.64	0.97	0.93	0.85	0.83	1.00	0.95	0.95	0.90	0.82	0.77	0.99	0.94
	4	0.94	0.89	0.71	0.67	1.00	0.94	0.97	0.99	0.88	1.00	0.99	0.99	0.97	0.87	0.87	0.54	0.99	0.96
	5	0.92	0.95	0.63	0.80	1.00	0.99	0.96	0.94	0.87	0.71	0.98	1.00	0.96	0.80	0.86	0.82	0.99	0.80
	Promedio	0.90	0.85	0.76	0.63	0.94	0.91	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.90</b>	<b>0.87</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	0.95	0.86	0.88	0.65	0.97	0.91

Tabla A.3: Resultados del estudio espacial.

Área mm <sup>2</sup>	Líquido	KERNEL TYPE																
		RBF						LINEAR						POLYNOMIAL				
		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity		Accuracy		Sensitivity		Specificity
Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	Vnir	Swir	
56	1	0.85		0.84		0.85		0.90		0.67		0.96		0.91		0.84		0.92
	2	0.98		0.99		0.98		1.00		1.00		1.00		0.99		0.94		1.00
	3	0.99		0.95		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00
	4	0.98		0.95		0.99		0.95		0.94		0.96		0.96		0.91		0.97
	5	0.96		0.96		0.96		0.97		0.98		0.97		0.96		0.95		0.97
	Promedio	0.95		0.94		0.96		0.96		0.91		0.98		0.96		0.93		0.97
81	1		0.88		0.44		1.00		0.96		0.83		1.00		0.91		0.67	0.98
	2		0.85		0.22		1.00		0.93		0.97		0.92		0.89		0.74	0.93
	3		0.87		0.35		1.00		0.96		0.84		0.99		0.92		0.75	0.97
	4		0.85		0.29		1.00		0.97		1.00		0.96		0.89		0.97	0.87
	5		0.88		0.41		1.00		0.97		0.83		1.00		0.87		0.58	0.95
	Promedio		0.87		0.34		1.00		0.96		0.89		0.97		0.90		0.74	0.94

# Apéndice B

## Apéndice capítulo 4

### B.1. Artículo publicado

- Título : Unsupervised method for estimating the number of endmembers in hyperspectral images.
- Revista: Biomedical Signal Processing and Control
- Editorial: Elsevier
- DOI : <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2024.106386>



Contents lists available at ScienceDirect

## Biomedical Signal Processing and Control

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/bspc](http://www.elsevier.com/locate/bspc)

# Unsupervised method for estimating the number of endmembers in hyperspectral images<sup>☆</sup>

Karina Baños<sup>a,\*</sup>, Julio Esclarín<sup>b</sup>, Juan Ortega<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute for Technological Development and Innovation in Communications, University of Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, 35001, Spain

<sup>b</sup> Institute of Cybernetics, Companies and Society, University of Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, 35001, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Hyperspectral imaging  
Endmember  
Unmixing  
Solution  
Dimensional reduction  
Explained variance

## ABSTRACT

Accurately determining the number of pure elements, or endmembers, in a mixture is crucial for unmixing applications in hyperspectral image processing. This work introduces a new unsupervised method, called 'Number of Endmembers by Energy Criteria' (NEEC), for estimating the number of endmembers in homogeneous solutions of organic compounds in the liquid state, such as esters, hydrocarbons, and alcohols. The NEEC method utilizes eigenvalue analysis and incorporates an energy concept based on the eigenvalues of the sample correlation matrix. Experiments were conducted on both real and synthetic samples to assess the effectiveness of the proposed algorithm. Synthetic mixtures were created using a non-linear method. The results demonstrate that the NEEC method is highly effective, achieving 86.6% accuracy in estimating the number of endmembers. This highlights its potential for analyzing non-linear samples. This research contributes to the advancement of hyperspectral image processing techniques for unmixing applications.

## 1. Introduction

Hyperspectral imaging (HSI) is a non-invasive technique that captures a spectrum for each pixel in an image. It facilitates object detection, material identification, and process monitoring by providing both spatial information and high spectral resolution. HSI utilizes hundreds or thousands of wavelength channels, depending on the measuring instrument.

HSI has been widely applied in various scientific disciplines, such as pharmaceutical research [1,2], environmental contamination [3], and medicine [4]. In an HSI scene, pixels are considered mixtures of multiple pure components, known as endmembers. A fundamental challenge in hyperspectral image processing is to separate these endmembers, estimate the optimal number of endmembers in a pixel, extract the spectral signature of the endmembers, and determine the abundance of each endmember in the pixel.

Spectral unmixing is a process that varies depending on the nature of mixtures. Linear mixing occurs when the incident light from the pure components is sufficiently separated to allow mixing within the measuring instrument.

Non-linear mixing, on the other hand, occurs when light scatters due to interaction with various materials in the scene before reaching the instrument or when materials are homogeneously mixed and molecules interact, as in a soluble liquid solution [4].

In this context, unmixing techniques are necessary to separate and characterize the individual contributions of each source due to the superposition of signals from different sources within a single image pixel. The Linear Unmixing Model (LUM) is an essential tool for interpreting and exploiting hyperspectral data.

LUM is a mathematical approach that assumes a hyperspectral observation can be represented as a linear combination of the spectral signatures present in the scene. This model allows estimation of the fraction of each source in each pixel of the image, providing valuable information about the composition and distribution of the endmembers.

LUM is widely accepted due to its ease of implementation compared to non-linear algorithms. The linear approach provides a good initial approximation for non-linear applications. Hapke proposed a macroscopic model by linearizing the non-linear intimate model. This model assumes that the observed pixel spectrum is a weighted linear combination of the endmember spectra.

Advancements in this field are crucial for unlocking its full potential in various applications, such as precision agriculture, geological exploration, crop health monitoring, and water pollution detection. Unmixing techniques are crucial for monitoring water quality as they allow for the identification and quantification of various pollutants such as oils, chemicals, suspended solids, hydrocarbons, and other compounds in aquatic environments. This capability highlights the

<sup>☆</sup> This work has been supported by The Ministry of Science and Innovation of the Government of Spain.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [karina.banos@ulpgc.es](mailto:karina.banos@ulpgc.es) (K. Baños), [julio.esclarin@ulpgc.es](mailto:julio.esclarin@ulpgc.es) (J. Esclarín), [juan.ortega@ulpgc.es](mailto:juan.ortega@ulpgc.es) (J. Ortega).

<https://doi.org/10.1016/j.bspc.2024.106386>

Received 20 November 2023; Received in revised form 12 March 2024; Accepted 23 April 2024

Available online 22 May 2024

1746-8094/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).