

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO QUE PERMITA ANALIZAR ELEMENTOS
PRESENTES EN SUELOS DEL DEPARTAMENTO DE SANTANDER
MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR
LÁSER (LIBS)**

JENNIFFER DAYANNA MOLANO MORENO

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

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO QUE PERMITA ANALIZAR ELEMENTOS
PRESENTES EN SUELOS DEL DEPARTAMENTO DE SANTANDER
MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR
LÁSER (LIBS)**

JENNIFFER DAYANNA MOLANO MORENO

**Trabajo de Grado presentando como requisito para optar el título de
Químico**

Director

Qco, Ph.D. ENRIQUE MEJÍA OSPINO

Codirector

Ing. Agrónomo HERNÁN CASTELLANOS

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

2012

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional.

Al doctor Enrique Mejía Ospino por su orientación durante todas las etapas de la investigación. Así mismo, al ingeniero Hernán Castellanos por su colaboración.

Al magister Rafael Cabanzo Hernández por su ayuda para poder terminar la tesis.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	16
1.1 SOPORTE CONCEPTUAL.....	16
1.1.1 Nutrientes necesarios para la vegetación	16
1.1.2 El suelo y los metales pesados	16
1.1.3 Espectroscopia de plasma inducido por láser	17
1.1.4 Láser Nd:YAG	18
1.1.5 Montaje LIBS	18
1.1.6 Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma.	19
1.1.7 Ventajas de la técnica LIBS	20
1.1.8 Quimiometría	20
1.2 ESTADO DEL ARTE.....	29
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	30
2.2 IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES.....	31
2.2.1 Lentes y fibra óptica	31
2.2.2 Parámetros del láser.....	32
2.2.3 Cámara de ablación	33
2.2.4 Especificaciones del espectrómetro	33
2.3 TOMA DE ESPECTROS.....	34
2.4 ANÁLISIS CUALITATIVO.	35
2.5 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA).....	35
2.6 REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS).....	37
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	39
3.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO	39

3.2 RESULTADOS DE ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	42
3.2.1 Pretratamiento de los datos espectroscópicos	42
3.2.2 Clasificación de suelos a partir de análisis de componentes principales	43
3.3 RESULTADOS DE REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)	51
3.3.1 PLS para carbono orgánico	51
3.3.2 PLS para sodio intercambiable	57
4. CONCLUSIONES	59
5. RECOMENDACIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	64

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático del sistema LIBS. (L) Láser pulsado Nd:YAG; (CL) lente de enfoque; (T) cámara de ablación; (P) plasma; (FOC) fibra óptica; (S) espectrógrafo; (AD) detector y (C) computador.	18
Figura 2. Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma.	19
Figura 3. a). Diagrama que ilustra los dos componentes principales PC1 y PC2, para las variables X1 y X2. b). Puntos referidos a los ejes del componente principal (•) indica los puntos de datos, (°) su proyección sobre los ejes).	26
Figura 4. Descripción gráfica del modelo de regresión PLS.	27
Figura 5. Esquema general de la metodología de trabajo.	30
Figura 6. Prensa CARVER empleada para la preparación de las pastillas.	31
Figura 7. Lente de enfoque.	32
Figura 8. Lente de recolección.	32
Figura 9. Láser Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).	32
Figura 10. Cámara de ablación.	33
Figura 11. Espectrómetro <i>Shamrock 500i</i> acoplado a un detector ICCD.	34
Figura 12. Elementos encontrados en el espectro de la muestra 8 empleando el primer armónico (1064nm) del láser Nd:YAG, entre 240-800nm.	40
Figura 13. Elementos encontrados en el espectro obtenido de la muestra 8 empleando el primer armónico (1064nm) del láser Nd:YAG, entre 240-390nm. ..	40
Figura 14. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA1.	43
Figura 15. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA2.	44
Figura 16. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA3.	44
Figura 17. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto (PC1, PC2) en PCA2.	45
Figura 18. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto (PC1, PC2) en PCA3.	46

Figura 19. Gráfica de influencia para PC1 en PCA2.....	46
Figura 20. Gráfica de influencia para PC1 en PCA3.....	47
Figura 21. Gráfico de puntuaciones PC9-PC10 (PCA2) que resalta muestras con alta concentración de calcio intercambiable.	47
Figura 22. Descomposición espectral de cada PC del gráfico de puntuaciones PC9-PC10 (PCA2).	48
Figura 23. Gráfico de puntuaciones PC1-PC4 (PCA3). Resalta muestras con concentración media de calcio intercambiable (rectángulo rojo) y con baja concentración de hierro disponible (rectángulo negro).	49
Figura 24. Gráfico de puntuaciones PC5-PC7 (PCA2) que resalta muestras con concentración media de hierro disponible.....	50
Figura 25. Gráfico de puntuaciones PC8-PC4 (PCA3) que resalta muestras con concentración media de magnesio intercambiable.	50
Figura 26. Gráfico de puntuaciones PC8-PC9 (PCA3) que resalta muestras con concentración media de potasio intercambiable.	51
Figura 27. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS1 para carbono orgánico	52
Figura 28. Varianza residual de las muestras en Y para PLS1.....	52
Figura 29. Varianza residual de las muestras en Y para PLS2.....	53
Figura 30. Gráfica de Q-residual para PLS5.....	54
Figura 31. Coeficientes de regresión de pesos en PLS6 para carbono orgánico.	55
Figura 32. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS9 para carbono orgánico.	56
Figura 33. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS6 para sodio intercambiable.....	58

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros del láser Nd:YAG.....	33
Tabla 2. Especificaciones del espectrómetro Shamrock 500i y del detector ICCD...	34
Tabla 3.Consideraciones generales de los suelos.....	35
Tabla 4. Concentraciones de referencia para PCA.....	36
Tabla 5.Concentraciones de referencia para PLS.	38
Tabla 6.Líneas de emisión encontradas en las muestras.	41
Tabla 7.Varianza explicada en PCA1, PCA2 y PCA3.	45
Tabla 8. Curva de calibración y validación cruzada para el modelo de porcentaje de carbono orgánico.	56
Tabla 9. Curva de calibración y validación cruzada para el modelo de concentración de sodio intercambiable.....	57

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectros LIBS de las muestras de suelos sin ningún tratamiento.	64
Anexo B. Espectros LIBS suavizados de las muestras de suelos.	65
Anexo C. Espectros LIBS suavizados de las muestras de suelos con corrección de línea base.	66
Anexo D. Espectros LIBS suavizados, normalizados de las muestras de suelos con corrección de línea base.	67
Anexo E. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS2 para carbono orgánico.	68
Anexo F. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS3 para carbono orgánico.	69
Anexo G. Varianza residual de las muestras en PLS3 para carbono orgánico.	70
Anexo H. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS4 para carbono orgánico.	71
Anexo I. Varianza residual de las muestras en PLS4 para carbono orgánico.	72
Anexo J. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS5 para carbono orgánico.	73
Anexo K. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS6 para carbono orgánico.	74
Anexo L. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS7 para carbono orgánico.	75
Anexo M. Coeficientes de regresión de pesos en PLS7 para carbono orgánico ..	76
Anexo N. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS8 para carbono orgánico.	77
Anexo O. Coeficientes de regresión de pesos en PLS8 para carbono orgánico. .	78

Anexo P. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS1 para sodio intercambiable.....	79
Anexo Q. Varianza residual de las muestras en PLS1 para sodio intercambiable.	80
Anexo R. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS2 para sodio intercambiable.....	81
Anexo S. Coeficientes de regresión de pesos en PLS2 para sodio intercambiable.	82
Anexo T. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS3 para sodio intercambiable.....	83
Anexo U. Varianza residual de las muestras en PLS3 para sodio intercambiable.	84
Anexo V. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS4 para sodio intercambiable.....	85
Anexo W. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS5 para sodio intercambiable.....	86
Anexo X. Coeficientes de regresión de pesos en PLS5 para sodio intercambiable.	87

RESUMEN

TÍTULO

IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO QUE PERMITA ANALIZAR ELEMENTOS PRESENTES EN SUELOS DEL DEPARTAMENTO DE SANTANDER MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).*

AUTOR

JENNIFFER DAYANNA MOLANO MORENO. **

PALABRAS CLAVES

LIBS, PCA, PLS, SUELOS.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se empleó espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS) utilizando el primer armónico (1064nm) de un láser Nd:YAG, para estudiar 29 muestras de suelos provenientes del departamento de Santander. Inicialmente se hizo un análisis cualitativo comparando las longitudes de onda e intensidades de las señales elementales obtenidas con LIBS y las reportadas por la NIST. Esto con el fin de detectar los principales elementos presentes en las muestras. Después los espectros LIBS fueron sometidos a métodos quimiométricos como análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) con el programa TheUnscrambler X. Teniendo como referencia resultados de análisis elementales realizados por los métodos convencionalmente usados para suelos, se crearon modelos predictivos según consideraciones generales (bajo, medio y alto) de hierro disponible, calcio, potasio y magnesio intercambiable en suelos, mediante el uso de análisis por componentes principales (PCA). Por otra parte, se establecieron dos modelos cuantitativos para determinar porcentaje de carbono orgánico y concentración de sodio intercambiable, usando regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Para detallar el desempeño de los dos modelos calculados por PLS se utilizó validación cruzada. Finalmente se observaron que los valores obtenidos de los factores de correlaciones (R^2) para las curvas de calibración y validación, así como los errores RMSEC y RMSECV para los dos modelos, son relativamente bajos.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Hernán Castellanos.

SUMMARY

TITLE

IMPLEMENTATION OF A METHOD FOR ELEMENTAL ANALYSIS IN SOILS OF SANTANDER DEPARTMENT THROUGH THE TECHNIQUE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS).*

AUTHOR.

JENNIFFER DAYANNA MOLANO MORENO.**

KEY WORDS

LIBS, PCA, PLS, SOILS.

DESCRIPTION

In this work laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used, with the first harmonic (1064 nm) of a Nd:YAG laser to study 29 samples of soil from the department of Santander. Initially, a qualitative analysis was made, comparing the wavelengths and intensities of the signals obtained with LIBS spectra and the information reported by the NIST. This in order to detect the main elements present in the samples. After LIBS spectra were subjected to chemometric methods such as principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS) with the program The Unscrambler X. Taking as reference elemental analysis results achieved by the methods conventionally used for soils, predictive models were created according general considerations (low, medium and high) of available iron, calcium, potassium and magnesium exchangeable, using principal component analysis (PCA). Furthermore, two quantitative models were established to determine the percentage of organic carbon and exchangeable sodium concentration, using partial least squares regression (PLS). To detail the performance of the two models calculated by PLS cross-validation was used. Finally, the values obtained from the correlation factors (R^2) for calibration and validation curves, as well as RMSEC and RMSECV errors for both models were relatively low.

*Work Degree.

**Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejía Ospino. Codirectress: Hernán Castellanos.

INTRODUCCIÓN

En la agricultura, la composición del suelo es de gran importancia debido a que la vegetación necesita de diversos nutrientes. Los cuales son H, C, O, N, P, K, Ca, Mg, S, B, Fe, Mn, Cl, Cu, Zn, Mo.

Por otra parte, procesos como el vertimiento de residuos tanto industriales como urbanos, el uso inescrupuloso de pesticidas y la explotación minera, provocan un crecimiento en las concentraciones de metales pesados y elementos traza en los suelos, haciendo que estos sean altamente contaminantes para ser empleados en procesos agrícolas.

Por estas razones es indispensable realizar un análisis elemental de los suelos, ya que estos permiten reconocer si el suelo se encuentra en condiciones óptimas para poder ser usado en diferentes tipos de cultivos y de esta forma no ocasionar futuros daños a la vegetación, ni a los animales y personas que la consuman.

La espectroscopia de plasma inducida por láser proporciona un método eficaz para determinar elementos de una manera relativamente sencilla, ya que los tiempos de análisis son cortos y su bajo costo. Por consecuencia de no requerir pretratamiento, es una técnica no contaminante.

El uso de quimiometría con análisis por componentes principales PCA y regresión por mínimos cuadrados parciales PLS, facilita la posibilidad de clasificar los suelos dependiendo de la concentración de nutrientes y permite crear modelos predictivos para determinar concentraciones de elementos esenciales para la vegetación.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 SOPORTE CONCEPTUAL.

1.1.1 Nutrientes necesarios para la vegetación. Los nutrientes requeridos por las plantas son 16. Los cuales son H, C, O, N, P, K, Ca, Mg, S, B, Fe, Mn, Cl, Cu, Zn y Mo. Dependiendo de la necesidad de la planta pueden clasificarse como elementos mayores, secundarios y menores. Todos estos elementos son esenciales para el crecimiento normal de los organismos vegetales, ya que participan en una serie de procesos fisiológicos que incluyen la captación de energía solar y la participación en numerosas funciones, como la activación de enzimas, que permiten la producción de biomasa bajo diferentes formas como follaje, granos y frutos [1].

1.1.2 El suelo y los metales pesados. La presencia en los suelos de concentraciones nocivas de algunos elementos y compuestos químicos genera un efecto adverso sobre algunos organismos. El origen de estos contaminantes puede ser geogénico o antropogénico. Los primeros pueden proceder de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o del lixiviado de mineralizaciones. Pero, los antropogénicos se producen principalmente por los residuos peligrosos derivados de actividades industriales, agrícolas, mineras y de residuos sólidos urbanos; los cuales aumentan el contenido de metales pesados (Zn, Pb, Cu y Cd, especialmente) hasta una profundidad de 35 a 40 cm del suelo. La acumulación máxima de estos metales se concentra en la superficie (cinco primeros centímetros) y la presencia de estos elementos puede dar origen a graves perturbaciones, tanto en los vegetales como en los animales que los consuman [2-3].

1.1.3 Espectroscopia de plasma inducido por láser. El proceso LIBS se basa en la observación espectroscópica de un plasma inducido por un haz láser sobre una muestra. Es decir, cuando un material es irradiado con un láser intenso se produce ablación del material y se genera un plasma que al relajarse emite radiación característica de las especies que componen dicho material, permitiendo de esta manera realizar análisis elemental cualitativo y/o semicuantitativo [4].

La irradiancia y la duración del pulso láser son parámetros críticos en esta técnica, ya que de estos depende el tipo de proceso al cual se somete el material, evaporación o ablación [5].

Cuando la duración del pulso láser es del orden de microsegundos y la irradiancia es menor a 10^6W/cm^2 , la energía absorbida se convierte rápidamente en calor, la temperatura local se aproxima al punto de ebullición del material y ocurre evaporación. Las propiedades térmicas de la muestra influyen en la cantidad de materia evaporada, generando así, evaporación fraccional y por lo tanto el material extraído no es estequiométricamente representativo [5].

La ablación es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un pulso láser del orden de nanosegundos y de irradiancia superior a 10^9W/cm^2 . En este caso, la disipación de energía a través de la evaporación desde la superficie es relativamente lenta comparada con la duración del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, la temperatura y presión del material de las subcapas aumenta llegando a valores críticos, causando así, la explosión de la superficie. A lo largo de este proceso, el material extraído es estequiométricamente representativo y el plasma generado excede los 10^4K . Sin embargo, después de un corto lapso de tiempo la temperatura decrece, y en este punto las líneas de emisión atómica características de los elementos presentes en la muestra pueden ser observadas [5-6].

1.1.4 Láser Nd:YAG. Pertenece a la familia de los láseres de estado sólido. El elemento activo es neodimio triplemente ionizado en una matriz cristalina sintética de $Y_3Al_5O_{12}$. Este es un material duro y quebradizo que presenta propiedades ópticas, mecánicas y térmicas apropiadas para conseguir un haz láser de alta calidad a temperatura ambiente [7].

1.1.5 Montaje LIBS. En la figura 1 se observa un esquema general del montaje LIBS.

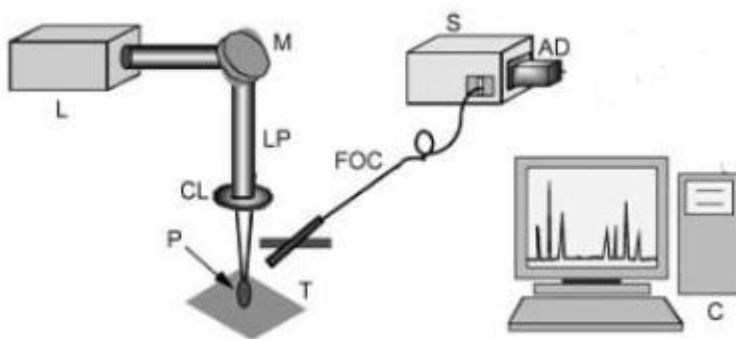


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema LIBS. (L) Láser pulsado Nd:YAG; (CL) lente de enfoque; (T) cámara de ablación; (P) plasma; (FOC) fibra óptica; (S) espectrógrafo; (AD) detector y (C) computador.

Fuente: Miziolek, A; Palleschi, V; Schechter, I.; *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2008. 6.

1.1.6 Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma.

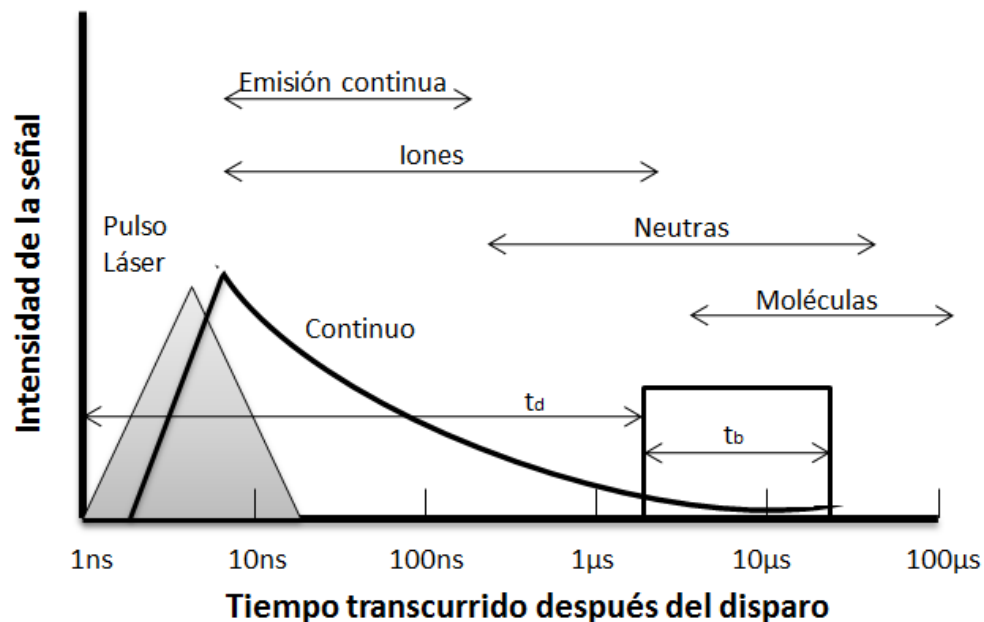


Figura 2. Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma.

Fuente: Acevedo, N. *Implementación de un montaje experimental basado en la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) en tejido cervical normal y tumoral maligno*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. 2010. 26-27.

Inicialmente la emisión del plasma está dominada por una luz blanca, un espectro continuo que presenta poca variación de la intensidad respecto a la longitud de onda. Esta luz es causada por fenómenos de radiación de recombinación y bremsstrahlung del plasma por los iones y electrones libres. Si se observa la radiación del plasma durante todo el tiempo de emisión, esta luz continua puede causar serias interferencias con las emisiones más débiles de elementos menores o traza. Por esta razón, las mediciones en LIBS son usualmente llevadas a cabo utilizando ciertos parámetros, que corresponden a tiempos de retardo e integración. De esta manera, no se observa la radiación de la luz blanca que aparece al inicio de la emisión, sino que se espera un tiempo mientras la

intensidad de esta disminuye significativamente como para poder registrar las emisiones atómicas [8].

El tiempo de retardo (t_d), es el tiempo entre el inicio de la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz emitida; y el periodo sobre el cual se recoge la radiación es el tiempo de integración (t_b). Después del tiempo t_b y durante el periodo t_b las emisiones provenientes de especies atómicas son mucho más fuertes, siendo posible remover de los espectros el continuo que interfiere en la detección de los elementos presentes en la muestra [8].

1.1.7 Ventajas de la técnica LIBS. La técnica LIBS permite realizar análisis elemental con un gran número de ventajas, entre las cuales se encuentra la posibilidad de hacer análisis locales, ya que el haz láser se puede focalizar permitiendo el muestreo de áreas de unos pocos micrómetros, ya sea en una superficie o en un volumen. El proceso LIBS no siempre requiere preparación de muestra, lo cual evita el costo de reactivos químicos y la contaminación que estos ocasionan. Los tiempos de análisis son relativamente cortos. La cantidad de muestra utilizada es mínima, ya que es del orden de los microgramos. Además, se pueden analizar prácticamente todo tipo de muestras, sin importa el estado de agregación en el que se encuentren. Además, LIBS permite realizar análisis simultáneo multielemental [4-9-10].

1.1.8 Quimiometría. La quimiometría es la aplicación de métodos estadísticos y matemáticos a los problemas químicos, con el objetivo de extraer la máxima y más útil información de los mismos. El desarrollo de la instrumentación química ha llevado a la necesidad de utilizar métodos avanzados de diseño de experimentos, calibración y análisis de los datos resultantes. Por esta razón ha venido despertando el interés como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, debido a la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariable (calibración convencional) [11].

1.1.8.1 Calibración multivariable. La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x” de manera que se cumpla la ecuación 1 [11]:

$$y = g(x) \quad (Ec. 1)$$

La variable “y” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que presenta una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “x” contiene información relevante de la muestra determinada por el número de variables en la matriz “x” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “y” y “x”. La forma de la función $g(x)$ dependerá del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajustar los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos [11].

1.1.8.2 Clasificación de los métodos de calibración multivariable. Aunque no existe un criterio unificado de los métodos de calibración multivariable, el más empleado es el propuesto por Martens & Naes [11]. Este se basa en los siguientes aspectos fundamentales:

- *Según la relación entre las variables dependientes e independientes:* basada en un modelo lineal o no lineal.
- *Según la forma de encontrar la relación entre las variables:* pueden ser métodos directos, donde los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos en forma individual; o métodos indirectos, donde dichos parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de las mezclas de los componentes.

- *Según la variable que se defina como dependiente o independiente:* si la calibración sigue el criterio directamente relacionado con la ley de Beer, donde la señal analítica actúa como variable dependiente y la concentración como variable independiente se tendrá un método de calibración directa. En caso contrario se tendrá un método de calibración inversa.

1.1.8.3 Construcción de modelos de calibración multivariable. La construcción de modelos de calibración multivariable puede desarrollarse de la siguiente manera [11]:

- *Selección de muestras para la calibración:* se debe contar con muestras altamente representativas que contengan la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.
- *Caracterización de muestras de calibración:* la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual será altamente confiable.
- *Toma de espectros:* incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.
- *Cálculo del modelamiento matemático:* se debe realizar pretratamiento a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.
- *Validación del modelo de calibración:* se desarrolla aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente con los valores de referencia. Si se emplean muestras diferentes a las utilizadas en la calibración del modelo se tiene el *método de*

validación externa. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de *validación cruzada*.

- *Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas:* en esta etapa final el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño.

1.1.8.4 Técnicas de pretratamiento de datos. Para la aplicación de los métodos quimiométricos en el análisis de los datos, se requiere del pretratamiento de estos, el cual es una etapa fundamental antes de llevar a cabo cualquier otro cálculo. En este se busca minimizar contribuciones de variables físicas que incorporan información relevante en los espectros, de manera que se puedan construir modelos más simples y robustos. Algunos de los pretratamientos más comunes y utilizados son: suavizado espectral, normalización, corrección de la línea base, centralización y derivación [12].

1.1.8.4.1 Suavizado espectral. Se aplica en aquellos casos en donde la relación señal/ruido es pequeña, y por medio de algoritmos matemáticos aplicados al espectro se reduce el ruido suavizando la señal. Los métodos de suavizado empleados habitualmente son los basados en filtros de SavitzkyGolay y transformadas de Fourier [12].

1.1.8.4.2 Normalización. Se emplea para ajustar los datos aproximadamente a la misma escala, y puede ser por [12]:

- *Normalización por rangos:* en esta transformación se normaliza un espectro X_i calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.

- *La media de normalización:* este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos. Es equivalente a la sustitución de las variables originales por un perfil centrado alrededor de 1: sólo los valores relativos de las variables que se utilizan para describir la muestra, y la información correspondiente a su nivel absoluto se ha abandonado. Esto se indica en el caso concreto cuando todas las variables se miden en la misma unidad, y sus valores se supone que es proporcional a un factor que no puede ser directamente tomado en cuenta en el análisis.
- *Máxima Normalización:* esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media.

Las propiedades de un máximo de muestras normalizadas:

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

1.1.8.4.3 Corrección de línea base. La corrección de la línea base es un tipo de pretratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal. Existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir. Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales. Otra resta el valor más bajo de intensidad a todos los datos [12].

1.1.8.4.4 Centralización. La centralización evita que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo. Consiste en calcular el valor medio de cada variable

(X_m) del conjunto de calibración (de cada columna de la matriz), y restar este valor a cada punto ($X_{i,m}$):

$$X'_{i,m} = X_{i,m} - X_m \quad (Ec. 2)$$

Siendo $X'_{i,m}$ el dato centrado, $X_{i,m}$ el dato de la fila i y la columna m antes del centrado, X_m media de la columna m ($X_m = \sum X_{i,m} / I$). La propiedad fundamental de los datos centrados es que el valor medio de cada una de las variables es igual a cero [12].

1.1.8.5 Métodos basados en reducción de variables. Estos métodos se fundamentan en base a la información presente en las variables de la señal que pueden estar contenidas en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. El proceso de calibración se lleva a cabo, no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados. Los métodos basados en la reducción de variables son: el análisis por componentes principales (PCA), y el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) [12].

1.1.8.6 Análisis por componentes principales (PCA). Es una técnica empleada para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación y no es un procedimiento de utilidad cuando las variables no están correlacionadas [13].

La idea de PCA es encontrar componentes principales $PC_1, PC_2, \dots, PC_n$ que sean combinaciones lineales de las variables originales $X_1, X_2, \dots, X_n$ que describen cada muestras [13], es decir:

$$PC_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (Ec. 3)$$

$$PC_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \quad (Ec. 4)$$

PC1, PC2,..., y PCn serían combinaciones lineales de $X_1, X_2, \dots, X_n$, de las intensidades de las señales LIBS a las longitudes de onda proporcionadas. Los coeficientes a_{11} , a_{12} , etc., se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentren correlacionadas unas con otras. La generación de un nuevo conjunto de variables de esta forma puede parecer un ejercicio con muy poco sentido puesto que se obtiene n nuevas variables en lugar de las n originales, y en consecuencia no habrá reducción del conjunto de datos. Sin embargo, los componentes principales se eligen de modo que el primer componente principal (PC1), el cual contiene la mayor parte de la variación presente en el conjunto de datos, mientras que el segundo componente principal (PC2) recoge la siguiente fracción de la variación y así sucesivamente. Por consiguiente, cuando haya correlación significativa el número de componentes principales (PCs) útiles será mucho menor que las variables originales empleadas [13].

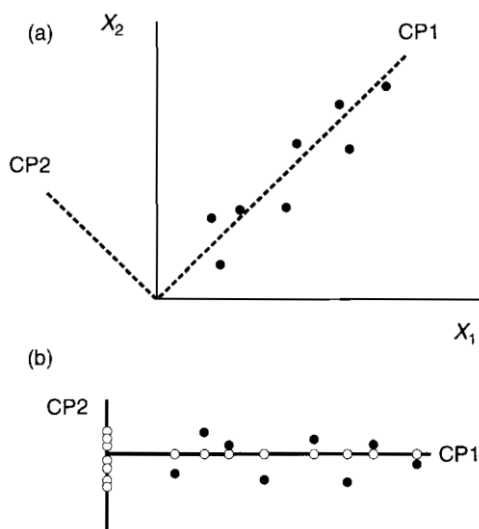


Figura 3. a). Diagrama que ilustra los dos componentes principales PC1 y PC2, para las variables X_1 y X_2 . b). Puntos referidos a los ejes del componente principal (•) indica los puntos de datos, (◦) su proyección sobre los ejes).

Fuente: Miller, J; Miller, J. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall. España. 2002. 4. 225.

En la figura 3 se muestra el método cuando sólo hay dos variables y, por tanto, sólo dos componentes principales. En la figura 3a los componentes principales se muestran por medio de líneas discontinuas, donde se observa que los PCs forman ángulos rectos entre sí, propiedad conocida como ortogonalidad. La figura 3b muestra los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2 [13].

La figura 3 muestra que el PCA es equivalente a una rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentre en dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes. Con un número superior a dos variables, no resulta posible ilustrar el método gráficamente pero de nuevo se puede pensar en el PCA como una rotación de los ejes de tal forma que PC1 se encuentre en la dirección de máxima variación, PC2 en dirección de la siguiente mayor variación y así sucesivamente. Generalmente PC1 y PC2 contienen la mayor parte de la variación del conjunto de datos, lo que permite hacer su representación en sólo dos dimensiones en lugar de las n originales [12-13].

1.1.8.7 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

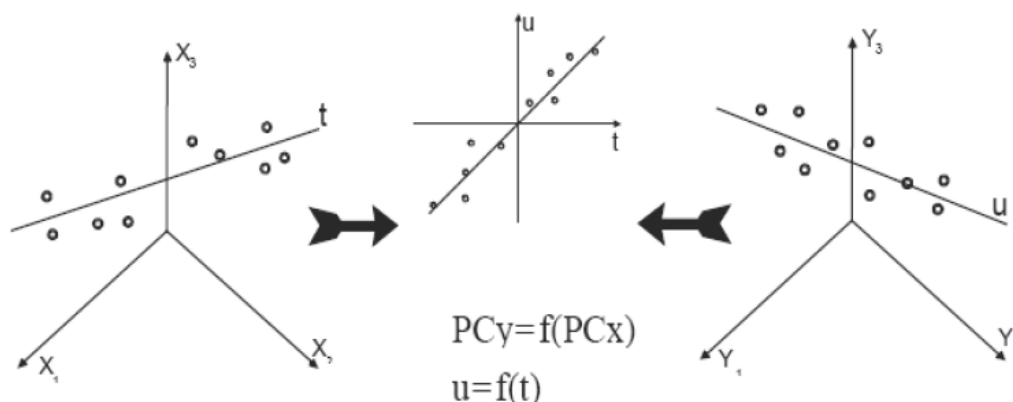


Figura 4. Descripción gráfica del modelo de regresión PLS.

Fuente: Vargas, G. *Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2011. 47.

PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos (matriz X: datos espectroscópicos) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (matriz Y: concentración de elementos), para encontrar un conjunto de variables auxiliares, llamadas variables latentes VL o factores en X que mejor predicen las variables latentes en Y (figura 4) [11].

1.1.8.8 Errores de calibración y validación. Un parámetro estadístico utilizado en calibración es la raíz cuadrada del error medio de calibración RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration), el cual se halla de la siguiente manera [12]:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^C (\bar{C}_i - C_i)^2}{I_c}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde C_i y $\bar{C}_i$ representan la concentración determinada de forma independiente y la concentración predicha por la curva de calibración. I_c es el número de muestras empleadas en la calibración.

Cuando se utiliza validación cruzada en un modelo se puede definir la raíz cuadrada de la media del error al cuadrado RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation) [12] como:

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^V (\bar{C}_i - C_i)^2}{I_v}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde C_i y $\bar{C}_i$ representan la concentración determinada de forma independiente y la concentración predicha por la curva de validación cruzada. I_v es el número de muestras empleadas en la validación.

1.2 ESTADO DEL ARTE.

Actualmente los estudios elementales en suelos colombianos se realizan mediante diversas técnicas dependiendo del elemento a analizar. Generalmente, en la determinación de carbono se utiliza el método colorimétrico Walkley Black ($K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$) y para fósforo el método colorimétrico Bray II ($HCl - NH_4F$). En el análisis de los cationes Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cu y Zn se utiliza absorción atómica [14].

Espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS), ha surgido en los últimos años como una herramienta promisoría para el análisis elemental de diversos tipos de materiales. Por esta razón en las décadas de los ochenta y noventa se analizaron vapores y gases peligrosos en el aire, así como el contenido de carbón en aceros. Además, a partir del año 2000 se han estado fabricando sistemas portátiles de LIBS para la realización de análisis in-situ [7].

Acerca del análisis de suelos mediante la técnica LIBS, se han realizado estudios en la cuantificación de zinc en suelos en 1997 [10], así como la determinación de algunos elementos como calcio, hierro, aluminio y sodio en 1998 [15], entre otros.

Desde hace algunos años se ha estado empleando la espectroscopia LIBS en Colombia para el análisis de muestras como, fondos de vacío de crudos [11-12], asfaltenos [7] y carbones [16], Sin embargo, aún no se conocen registros de la utilización de espectroscopia de plasma inducida por láser para la cuantificación elemental de suelos Colombianos. Por tal razón, en este trabajo se pretende aprovechar esta técnica analítica para el análisis de muestras de suelos provenientes del departamento de Santander.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 5 se indican las etapas de la metodología que se llevaron a cabo para la realización de esta investigación.

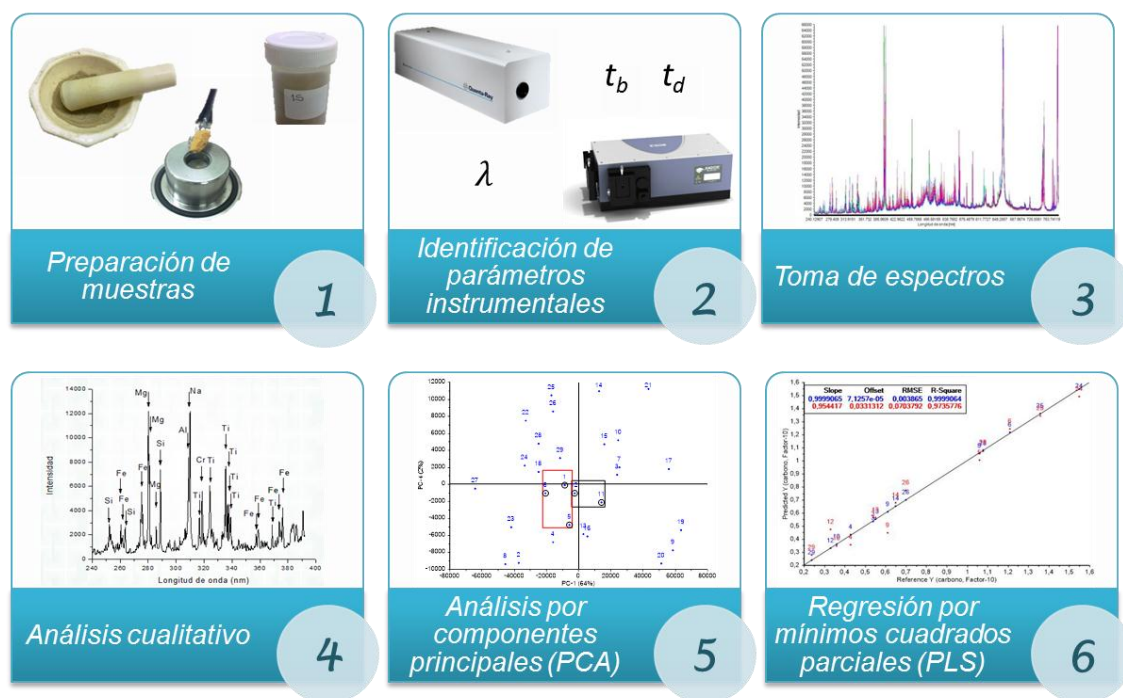


Figura 5. Esquema general de la metodología de trabajo.

2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Se emplearon 29 suelos que fueron suministradas por el laboratorio químico de suelos. Cada muestra fue macerada hasta la obtención de un polvo fino. Se prepararon dos pastillas por cada muestra, cuyas dimensiones fueron de 12mm de diámetro y aproximadamente 2mm de grosor. Esto se realizó mediante compresión mecánica, usando una presa (figura 6), con la cual se aplicaron 8000lb de presión para la elaboración de cada pastilla. Sin embargo, mediante estas condiciones no fue posible la obtención de pastillas para las muestras

núm.13 y 27. De modo que en estos casos, fue necesaria la adición de agua desionizada para poder conseguir las pastillas.



Figura 6. Prensa CARVER empleada para la preparación de las pastillas.

2.2 IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES.

2.2.1 Lentes y fibra óptica. Se emplearon dos lentes, uno de enfoque (distancia focal de 20cm) y otro de recolección (distancia focal de 10cm). Se utilizó una fibra óptica de sílice fundida AF0200-4000CSSM-U20S, con 200 μ m de diámetro de núcleo y con un rango de transmisión de 190nm a 1150nm.



Figura 7. Lente de enfoque.



Figura 8. Lente de recolección.

2.2.2 Parámetros del láser.



Figura9.LáserNd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).

En la tabla 1 se reportan los parámetros del láser Nd:YAG.

Tabla 1. Parámetros del láser Nd:YAG.

Parámetro	Descripción
<i>Longitud de onda [nm]</i>	1064
<i>Frecuencia [Hz]</i>	10
<i>Ancho temporal [ns]</i>	10
<i>Número de pulsos</i>	1

2.2.3 Cámara de ablación. Los espectros fueron tomados en atmósfera de aire.



Figura 10. Cámara de ablación.

2.2.4 Especificaciones del espectrómetro. Se usó el espectrómetro *Shamrock 500i* (AndorTechnology), acoplado a un detector ICCD (IntensifiedCharge-CoupledDevice).



Figura 11. Espectrómetro *Shamrock 500i* acoplado a un detector ICCD.

Tabla 2. Especificaciones del espectrómetro *Shamrock 500i* y del detector ICCD.

Parámetro	Descripción
<i>Rejilla [líneas/mm]</i>	300 y 1200
<i>Distancia focal [cm]</i>	50
<i>Número de pixeles</i>	1024
<i>Tamaño del pixel [μm]</i>	24
<i>Intervalo espectral [nm]</i>	200-900
<i>Ancho de ranura [μm]</i>	3 (300líneas/mm) - 10 (1200líneas/mm)
<i>Temperatura del detector [$^{\circ}\text{C}$]</i>	-10
<i>Ganancia del detector</i>	0
<i>Tiempo de retardo [μs]</i>	1
<i>Tiempo de integración [μs]</i>	1.65 (300líneas/mm) - 5 (1200líneas/mm)

2.3 TOMA DE ESPECTROS

Se hicieron dos barridos espectrales por muestra. El primero desde 240nm a 850nm, utilizando la rejilla de 300líneas/mm. Los espectros se tomaron cada 100nm, para un total de 6 espectros por muestra. El segundo barrido espectral fue entre 240nm y 800nm, empleando la rejilla de 1200líneas/mm. Los espectros se tomaron cada 20nm, para un total de 28 espectros por muestra.

La adquisición de los espectros de emisión se llevó a cabo utilizando el software AndorSolis.

2.4 ANÁLISIS CUALITATIVO.

Se realizó el análisis cualitativo, asignando las correspondientes líneas de emisión de todas las especies atómicas observadas. Esta identificación se efectuó comparando las longitudes de onda e intensidades de cada señal, con los valores reportados en la base de datos de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology) [17].

2.5 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA).

Usando el programa Unscramble X, se clasificaron las muestras de suelo según los contenidos de hierro disponible, calcio, magnesio y potasio intercambiable (tabla 3), mediante el uso de análisis de componentes principales PCA.

Tabla 3. Consideraciones generales de los suelos.

Consideraciones generales	Bajo	Medio	Alto
<i>Calcio intercambiable [meq/100g]</i>	<3	3-6	>6
<i>Magnesio intercambiable [meq/100g]</i>	<1.5	1,5-2,5	>2.5
<i>Potasio intercambiable [meq/100g]</i>	<0.20	0,20-0,40	>0.40
<i>Hierro disponible [ppm]</i>	<20	20-30	>30

Fuente: *Fertilización en diversos cultivos*. Ministerio de agricultura. Instituto Colombiano Agropecuario. Quinta aproximación. 1992. 20-21.

Los datos de referencia fueron suministrados por el Laboratorio químico de suelos (tabla 4).

Para este análisis se utilizaron los espectros tomados con la rejilla de 300líneas/mm entre 240nm y 780nm. De modo que se descartó la zona espectral comprendida entre 780nm y 850nm, ya que no proporcionaban información elemental útil.

Tabla 4. Concentraciones de referencia para PCA.

Núm. Muestra	Calcio intercambiable [meq/100g]	Magnesio intercambiable [meq/100g]	Potasio intercambiable [meq/100g]	Hierro disponible [ppm]
1	4,98	6,53	0,17	13,6
2	0,38	1,04	0,12	18,4
3	1,08	0,37	0,12	22,4
4	0,90	0,50	0,12	28,8
5	5,10	0,54	0,24	140
6	5,70	1,79	0,08	31,6
7	6,80	1,87	0,32	132
8	1,33	0,71	0,23	87,2
9	9,48	0,37	0,13	41,6
10	13,80	0,17	0,10	74,4
11	0,85	0,08	0,15	12,8
12	0,58	0,17	0,04	14,0
13	0,25	0,04	0,10	122
14	0,48	0,50	0,10	49,2
15	2,25	0,29	0,08	349
16	0,68	0,12	0,10	491
17	0,08	0,05	0,08	37,6
18	0,65	0,07	0,07	205
19	0,73	0,12	0,03	97,2
20	0,73	0,21	0,13	186
21	0,55	0,12	0,18	70,4
22	1,50	0,12	0,10	70,8
23	0,13	0,08	0,06	83,6
24	0,28	0,08	0,09	74,4
25	2,28	0,62	0,15	53,6
26	0,05	0,29	0,09	44,4
27	0,73	0,21	0,13	85,2
28	0,98	0,29	0,09	85,2
29	2,75	0,58	0,04	46,0

Fuente: Laboratorio químico de suelos.

2.6 REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS).

Usando el programa TheUnscramble X, se realizó regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) de las muestras de suelo según el porcentaje de carbono orgánico y concentración de sodio intercambiable (tabla 5).

Para algunas de las muestras suministradas por el Laboratorio químico de suelos, no se detectó sodio intercambiable por el método que ellos emplean. En la tabla 5 se indican estas muestras como ND.

Regresión por mínimos cuadrados parciales no se hizo con concentración de hierro disponible, calcio, magnesio y potasio intercambiable, porque estos datos presentaban mayor variabilidad en comparación con los porcentajes de carbono orgánico y concentraciones de sodio intercambiable.

Al igual que en PCA, para este análisis se emplearon los espectros tomados con la rejilla de 300líneas/mm entre 240nm y 780nm. La zona espectral comprendida entre 780nm y 850nm se eliminó, ya que no proporcionaba información elemental útil.

Tabla 5. Concentraciones de referencia para PLS.

Núm. Muestra	Carbono Orgánico [%]	Sodio intercambiable [meq/100g]
1	0,19	ND
2	0,34	ND
3	0,54	ND
4	0,43	ND
5	1,06	ND
6	1,21	ND
7	3,44	0,30
8	1,46	0,02
9	0,61	ND
10	0,36	ND
11	0,54	0,02
12	0,33	0,09
13	0,55	0,17
14	0,65	0,11
15	2,08	0,13
16	5,56	0,04
17	0,26	0,02
18	0,82	0,02
19	0,89	0,02
20	1,29	ND
21	0,41	0,11
22	0,91	ND
23	1,87	ND
24	1,55	ND
25	1,36	ND
26	0,70	ND
27	1,84	ND
28	1,08	ND
29	0,24	0,24

Fuente: Laboratorio químico de suelos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO

Al comparar los espectros de las 29 muestras, se encontró que todas presentaron las mismas líneas de emisión pero con diferentes intensidades. En las figuras 12 y 13 se asignaron los elementos respectivos para los picos más intensos de los espectros de la muestra 8. Los elementos encontrados fueron:

- Aluminio.
- Azufre.
- Calcio.
- Carbono.
- Cromo.
- Hidrógeno.
- Hierro.
- Magnesio.
- Nitrógeno.
- Oxígeno.
- Potasio.
- Silicio.
- Sodio.
- Titanio.

El carbono presentó señales muy débiles, lo que hizo imposible indicarla en las figuras 12 y 13.

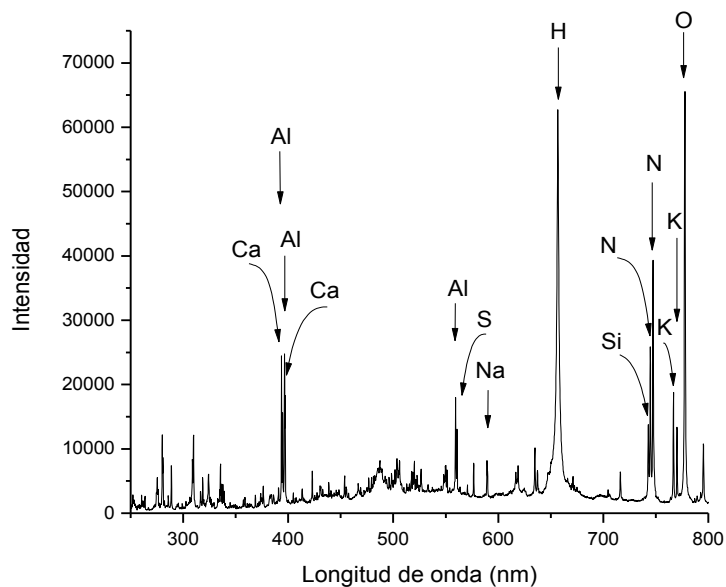


Figura 12. Elementos encontrados en el espectro de la muestra 8 empleando el primer armónico (1064nm) del láser Nd:YAG, entre 240-800nm.

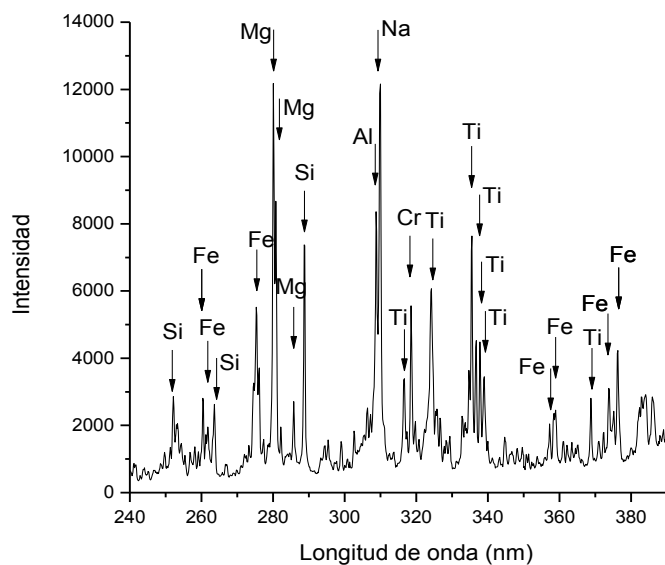


Figura 13. Elementos encontrados en el espectro obtenido de la muestra 8 empleando el primer armónico (1064nm) del láser Nd:YAG, entre 240-390nm.

Tabla 6. Líneas de emisión encontradas en las muestras.

λ experimental [nm]	λ reportada por la NIST [nm]	Elemento	% de error
777,79	777,19-777,53	O I	0,08-0,04
770,37	769,89	K I	0,06
766,95	766,48	K I	0,06
747,29	746,83	N I	0,06
744,65	744,22	N I	0,06
742,80	742,34	Si I	0,06
656,83	656,27-656,28	H I	0,08-0,10
590,04	589,59	Na I	0,08
589,43	588,99	Na I	0,07
560,99	560,61	S II	0,07
559,58	559,01	Ca I	0,10
559,58	559,33	Al II	0,04
397,35	396,84	Ca II	0,13
396,66	396,15	Al I	0,13
394,92	394,4	Al I	0,13
393,88	393,36	Ca II	0,13
376,30	375,82	Fe I	0,13
373,92	373,48	Fe I	0,12
368,96	368,52	Ti II	0,12
358,56	358,11	Fe I	0,13
357,48	357	Fe I	0,13
338,87	338,37	Ti II	0,15
337,74	337,27	Ti II	0,14
335,40	334,94	Ti I	0,14
334,66	334,18	Ti I	0,14
323,92	323,45	Ti II	0,15
288,65	288,15	Si I	0,17
285,70	285,21	Mg I	0,17
280,74	280,27	Mg II	0,17
280,00	279,55	Mg II	0,16
275,16	274,64	Fe II	0,19
390,77	390,29	Fe I	0,12
252,13	251,61	Si i	0,21
260,36	259,83	Fe II	0,20
261,73	261,18	Fe II	0,21
263,62	263,12	Si I	0,19
247,30	246,82	C I	0,19

En la tabla 6 se muestran las líneas de emisión encontradas en las muestras y el porcentaje de error según los datos espectroscópicos reportados por la NIST [17].

Las líneas que no fueron asignadas a ningún elemento, pueden ser emitidas por agregados (diatómicos o poliatómicos) que pudieron formarse por presencia de especies moleculares del ambiente, en procesos de recombinación o mediante otra serie de mecanismos que contribuyen a la formación del plasma como la absorción inversa Bremsstrahlung (IB), la fotoionización (PI) y la fotoionización multifotón (MPI) [18].

3.2 RESULTADOS DE ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

3.2.1 Pretratamiento de los datos espectroscópicos. El pretratamiento que se le realizó a los datos espectroscópicos (Anexo A) fueron:

- *Suavizado*: se empleó el método Savitzky-Golay, el cual consistió en aplicar una función cúbica por cada siete puntos espectrales (Anexo B). Este procedimiento se aplicó para eliminar el ruido que presentaban los espectros.
- *Corrección de línea base*: el valor de la intensidad más baja fue restada de los demás datos espectroscópicos (Anexo C).

Para el análisis por componentes principales (PCA) no se empleó ningún tipo de normalización debido a que se obtuvieron mejores resultados al no aplicarla. Es decir, se obtuvieron con un menor número de componentes principales (PCs), mayor varianza explicada acumulada de los datos espectroscópicos.

En regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) se empleó media de normalización (Anexo D).

3.2.2 Clasificación de suelos a partir de análisis de componentes principales.

Al aplicar PCA (PCA1), se eliminaron datos que se encontraban en el círculo interno del gráfico de correlación de pesos (figura 14) y se realizó nuevamente el análisis por componentes principales (PCA2). Esto se hizo debido a que las longitudes de onda eliminadas no presentaban cambios significativos en la intensidad para las diferentes muestras. En el gráfico de correlación de pesos de PCA2 (figura 15), se eliminaron variables nuevamente y se efectuó PCA (PCA3). Como se observa en la figura 16, el último análisis por componentes principales realizado (PCA3), se hizo teniendo en cuenta las variables que más fluctúan en las señales espectrales.

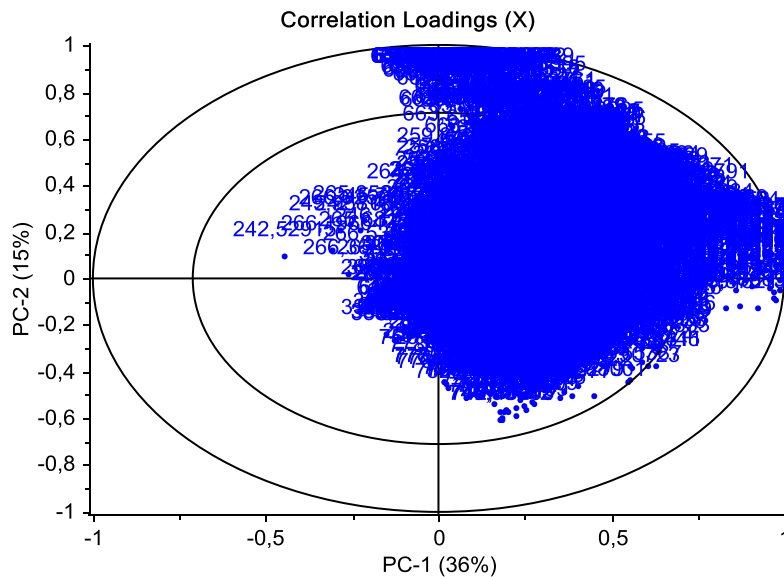


Figura 14. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA1

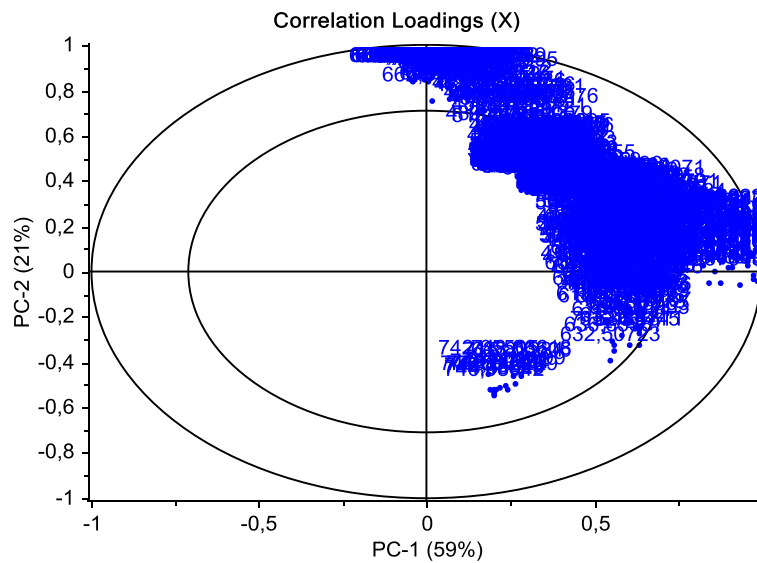


Figura 15. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA2.

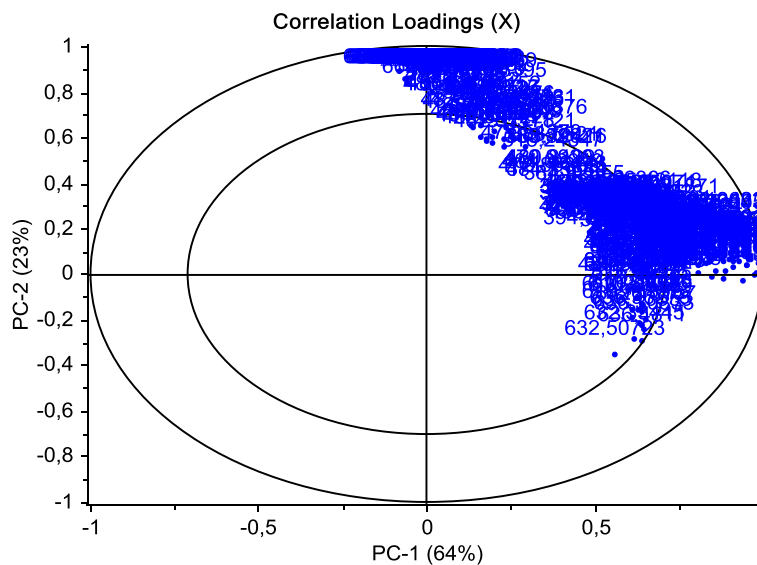


Figura 16. Correlación de pesos para el conjunto (PC1-PC2) en PCA3.

Como se observa en la tabla 7, la varianza explicada acumulada aumentó al aplicar cada análisis por componentes principales (PCA1, PCA2 y PCA3). Por esta razón, se empleó PC2 y PC3 en el análisis exploratorio de PCs para discriminar muestras según consideraciones generales de concentraciones de calcio, hierro, magnesio y potasio.

Tabla 7. Varianza explicada en PCA1, PCA2 y PCA3.

Número de PC	Varianza explicada acumulada (%)		
	PCA1	PCA2	PCA3
1	36	58	64
2	51	80	86
3	63	87	93
4	72	92	95
5	78	94	97
6	83	96	98
7	87	97	98
8	90	97	99
9	92	98	99
10	93	98	99

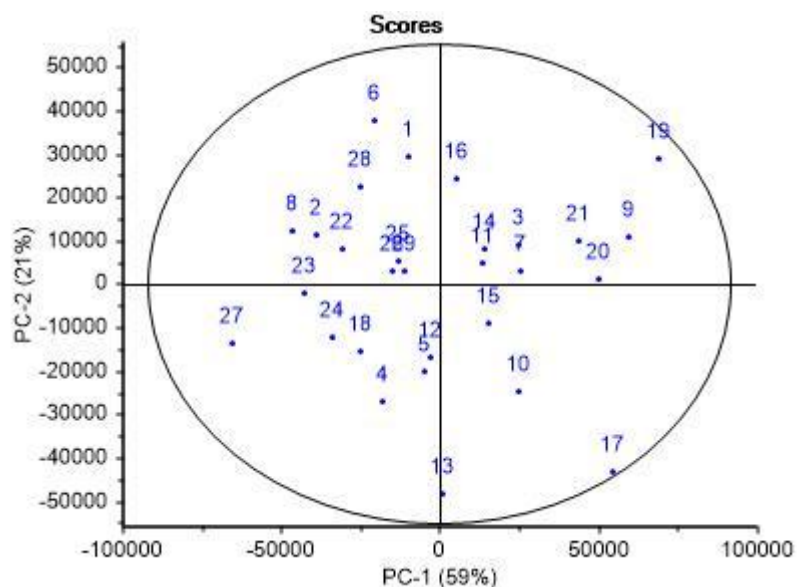


Figura 17. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto (PC1, PC2) en PCA2.

En el gráfico estadístico de Hotelling T^2 para el conjunto (PC1, PC2) de PCA2 y PCA3 (figuras 17 y 18), todas las muestras se hallan dentro de la elipse, lo que indica que ninguna muestra de suelo empleada en el análisis por componentes

principales es atípica. Sin embargo, se observa que la muestra 17 está en el límite de la curva para PCA2 (figura 17).

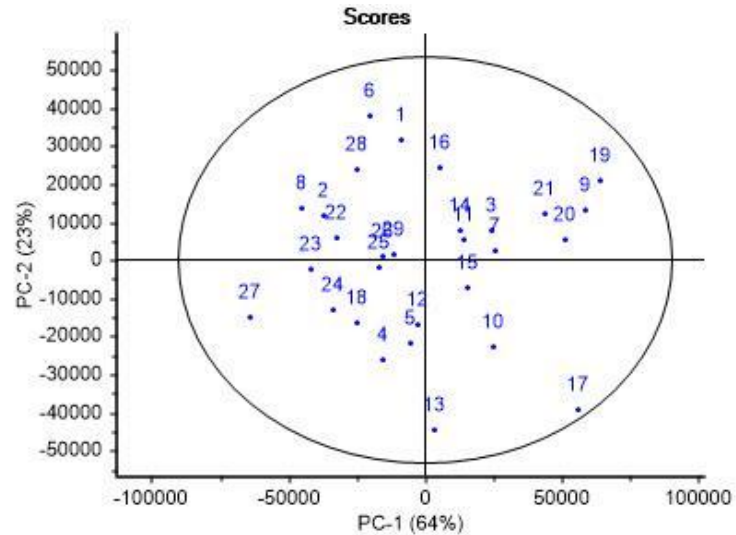


Figura 18. Elipse de Hotelling T^2 para el conjunto (PC1, PC2) en PCA3.

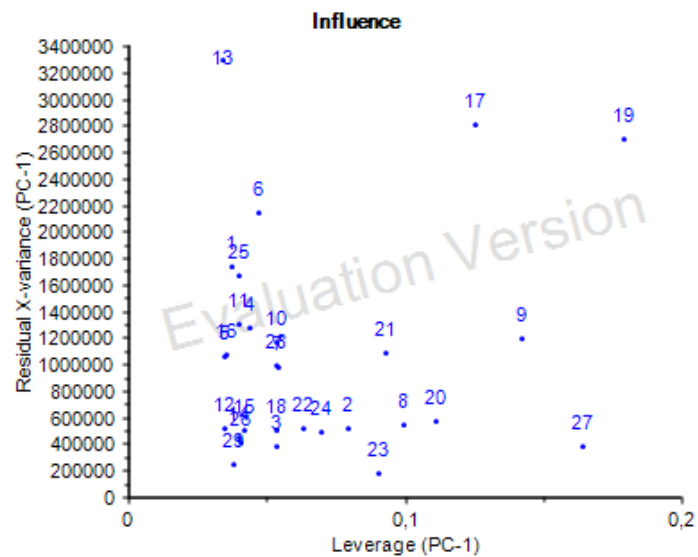


Figura 19. Gráfica de influencia para PC1 en PCA2.

Mediante los gráficos de influencia se determinaron las muestras que más influyeron en el modelo de predicción, las cuales se encuentran en la parte inferior

derecha de la gráfica. Según las figuras 19 y 20, se observa que la muestras 27 presentan la mayor incidencia en los modelos PCA2 y PCA3.

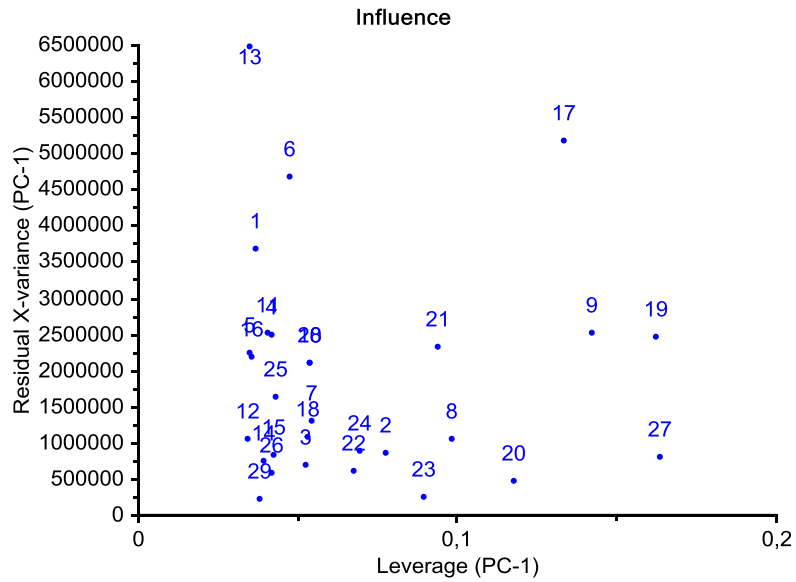


Figura 20. Gráfica de influencia para PC1 en PCA3.

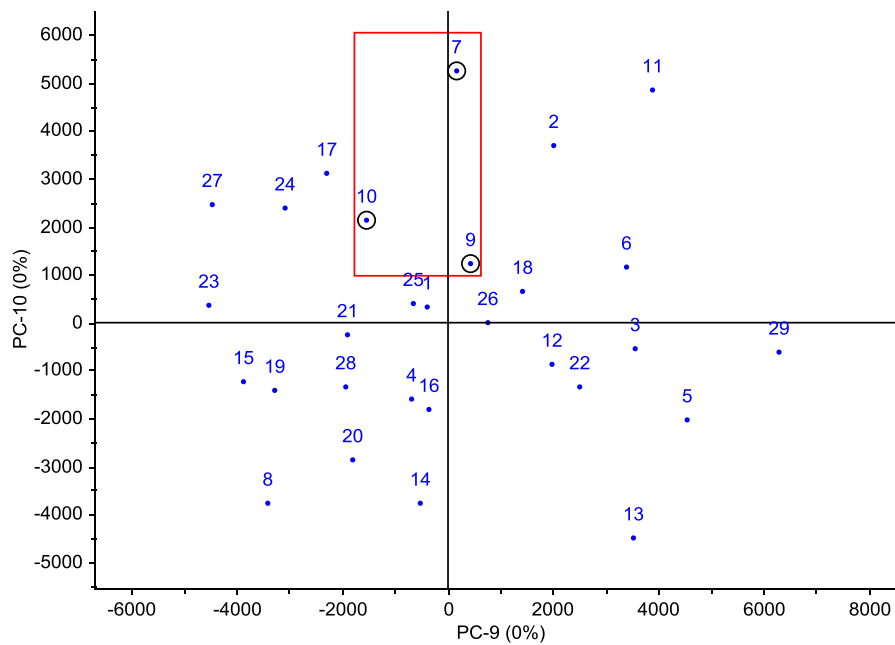


Figura 21. Gráfico de puntuaciones PC9-PC10 (PCA2) que resalta muestras con alta concentración de calcio intercambiable.

Al realizar PC2 y PC3, se buscaron los gráficos de puntuaciones que permitieran clasificar las muestras de suelos según sus condiciones generales de contenido de hierro disponible y de elementos intercambiables como calcio, magnesio y potasio. En la figura 21, se muestra el gráfico de puntuación PC9-PC10, en el cual se logró la separación de las muestras que presentan un alto contenido de calcio intercambiable ($>6\text{meq}/100\text{g}$).

En la figura 22, se trazaron líneas para mirar la influencia de cada PC. La línea verde muestra las distancias correspondientes hasta el eje PC9 y las rojas a las de PC10. Se observa que las distancias verdes son mayores a las rojas, por tanto el PC que mejor describe los suelos con alta concentración de calcio intercambiable es PC9. Al realizar la combinación de PC9 con los demás PC, se determinó que el conjunto PC9-PC10 era el que mejor describía esta consideración.

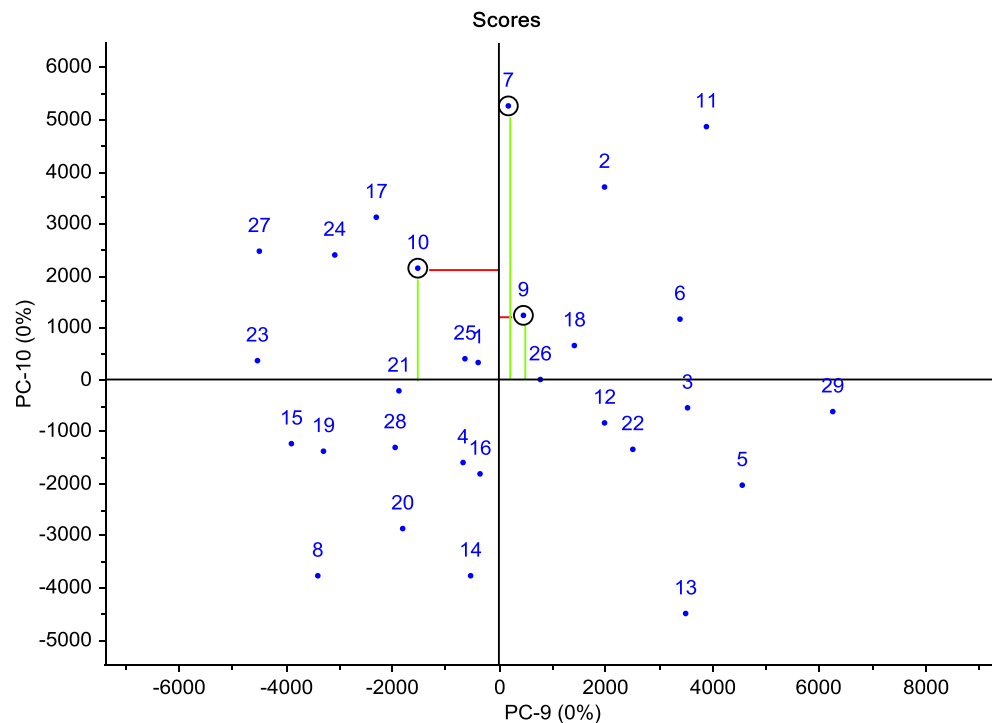


Figura 22. Descomposición espectral de cada PC del gráfico de puntuaciones PC9-PC10 (PCA2).

Teniendo en cuenta las consideraciones explicadas anteriormente, se buscaron los gráficos de puntuaciones que permitieran resaltar otras consideraciones. En la figura 23, el conjunto PC1-PC2 de PCA3 señala los suelos con concentración media de calcio intercambiable (3-6meq/100g) y con deficiencia de hierro disponible (<20ppm). El conjunto PC5-PC7 de PCA2 (figura 24) resalta muestras con concentración media de hierro disponible (20-30ppm). En el gráfico PC8-PC4 de PCA3 (figura 25) se indican los suelos con concentración media de magnesio intercambiable (1,5-2,5meq/100g). En la figura 26 se muestra el conjunto PC1-PC2 de PCA3 que permite separa las muestras que presentan una concentración media de potasio (0,20-0,40meq/100g).

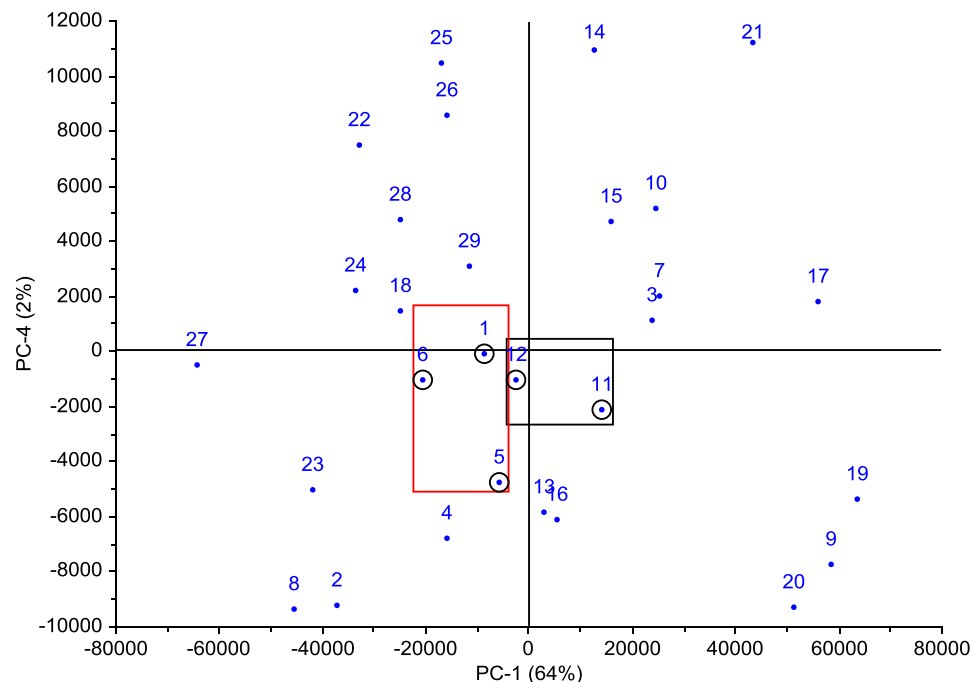


Figura 23. Gráfico de puntuaciones PC1-PC4 (PCA3). Resalta muestras con concentración media de calcio intercambiable (rectángulo rojo) y con baja concentración de hierro disponible (rectángulo negro).

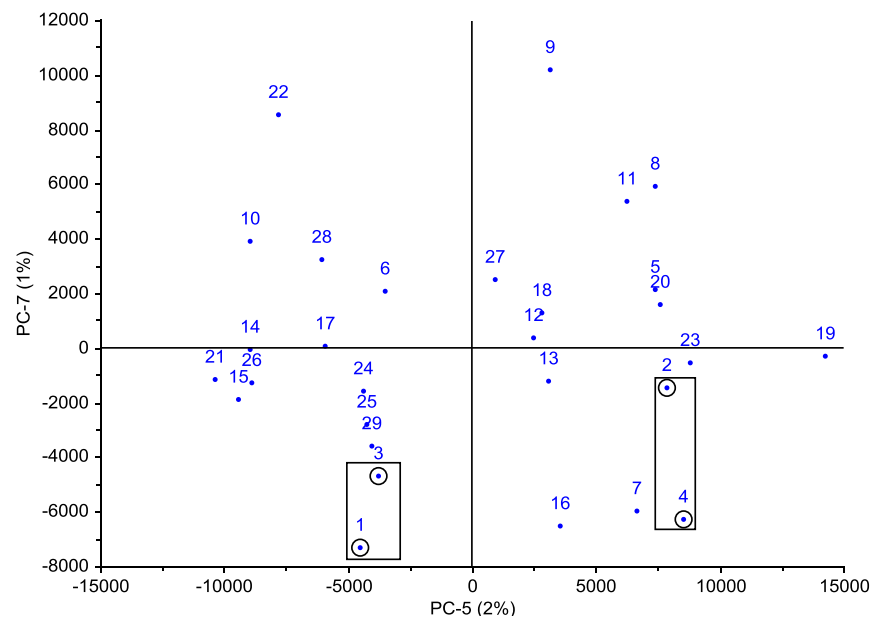


Figura 24. Gráfico de puntuaciones PC5-PC7 (PCA2) que resalta muestras con concentración media de hierro disponible.

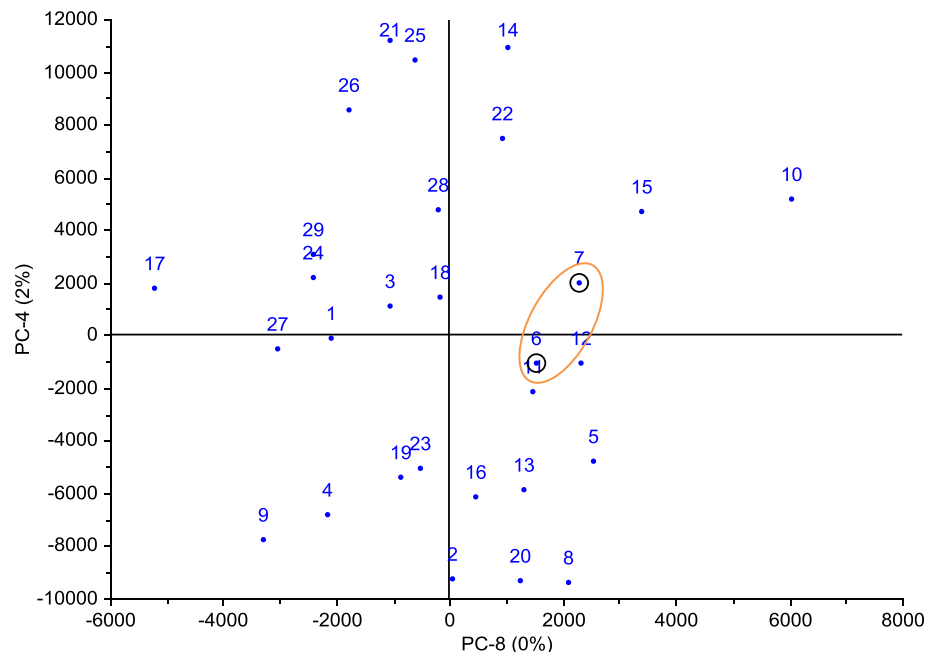


Figura 25. Gráfico de puntuaciones PC8-PC4 (PCA3) que resalta muestras con concentración media de magnesio intercambiable.

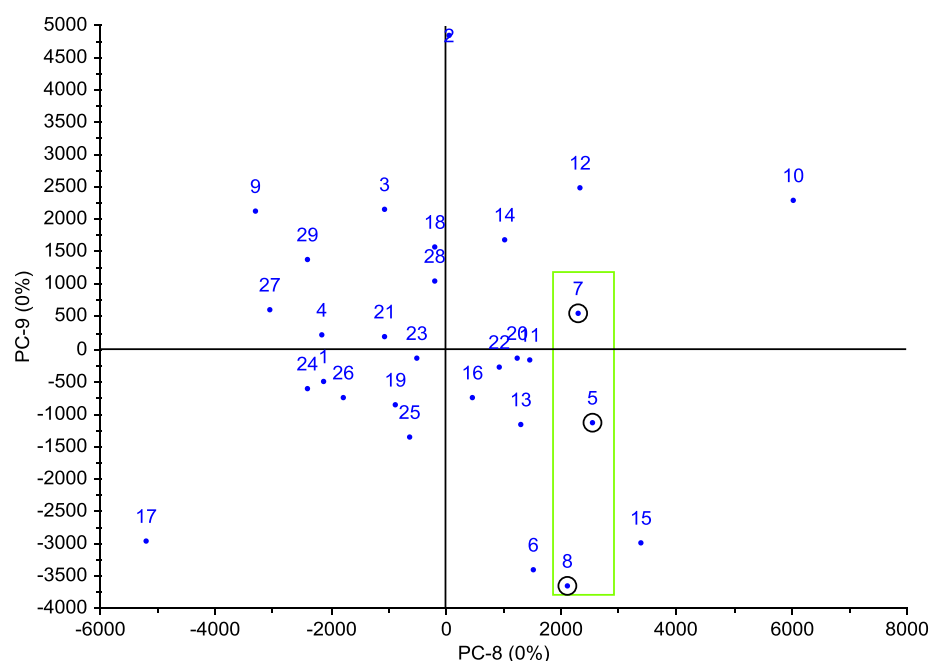


Figura 26. Gráfico de puntuaciones PC8-PC9 (PCA3) que resalta muestras con concentración media de potasio intercambiable.

3.3 RESULTADOS DE REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS).

3.3.1 PLS para carbono orgánico. Inicialmente se realizó regresión por mínimos cuadrados parciales con los 29 suelos, excepto las núm. 7 y 16 (PLS1), ya que presentaban un porcentaje de carbono orgánico alto en comparación con las demás muestras.

En la figura 27 se observa PLS1. Los datos en color azul representan los valores de calibración, mientras los de color rojo corresponden a la validación cruzada. PLS1 no describe correctamente el porcentaje de carbono orgánico, debido a que las muestras se desvían considerablemente de la línea negra, la cual muestra el resultado ideal que se esperaría al usar este análisis.

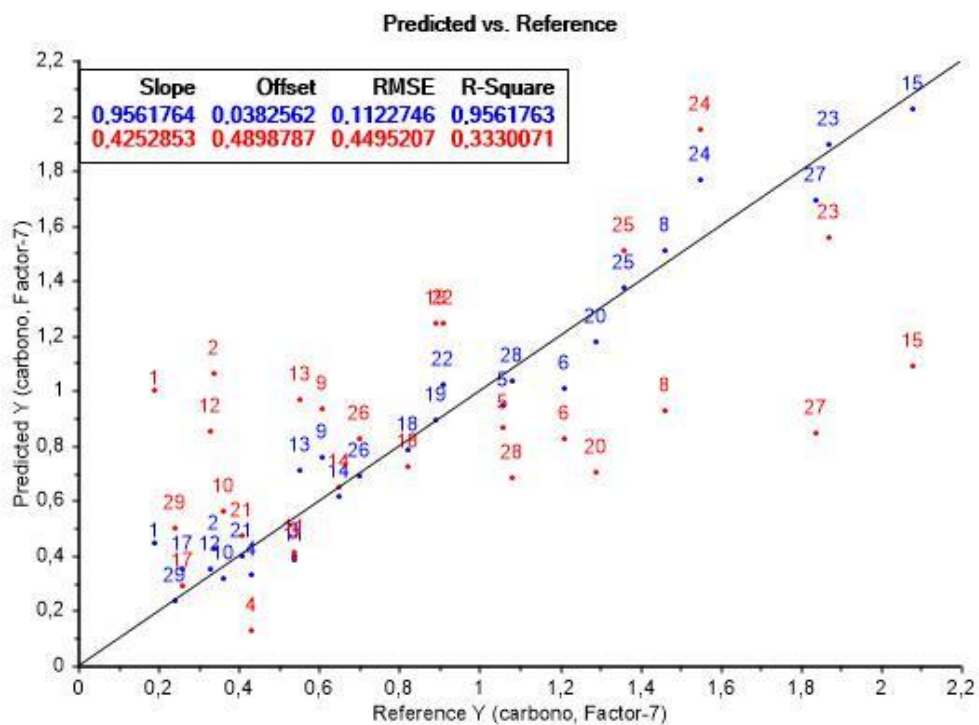


Figura 27. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS1 para carbono orgánico

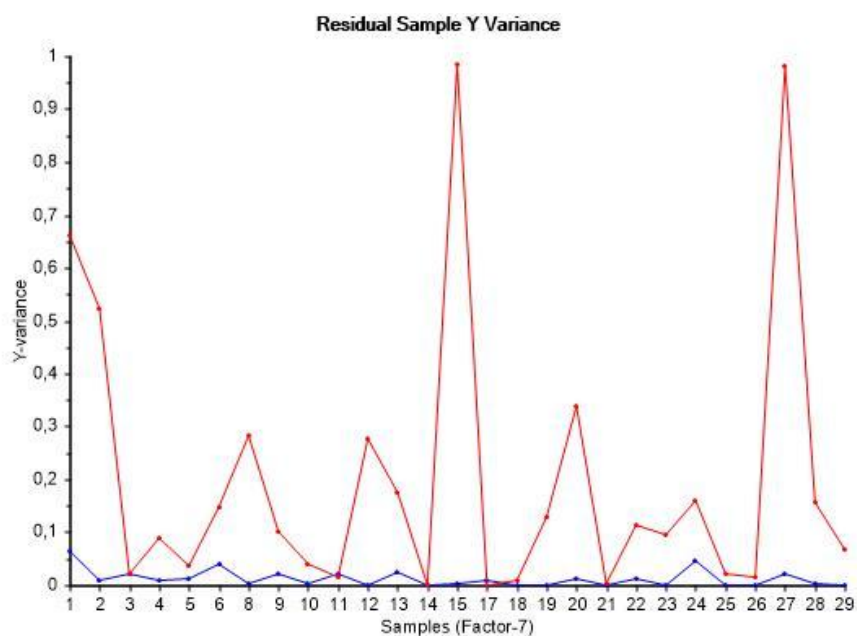


Figura 28. Varianza residual de las muestras en Y para PLS1.

Para mejorar el modelo de predicción se estudió el diagrama de varianza residual de las muestras en Y (figura 28). Como los suelos núm. 1, 2, 15 y 27 presentaban la mayor varianza, pudieron considerarse como atípicas. Por lo tanto, estas muestras se eliminaron y se volvió a realizar regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS2 – Anexo E).

En la figura 29 se muestra la gráfica de varianza residual de las muestras para PLS2. En esta se observa que los suelos núm. 8, 11, 17, 20 y 23 eran muestras atípicas. Por consiguiente fue necesario eliminarlas para poder encontrar un mejor modelo de predicción.

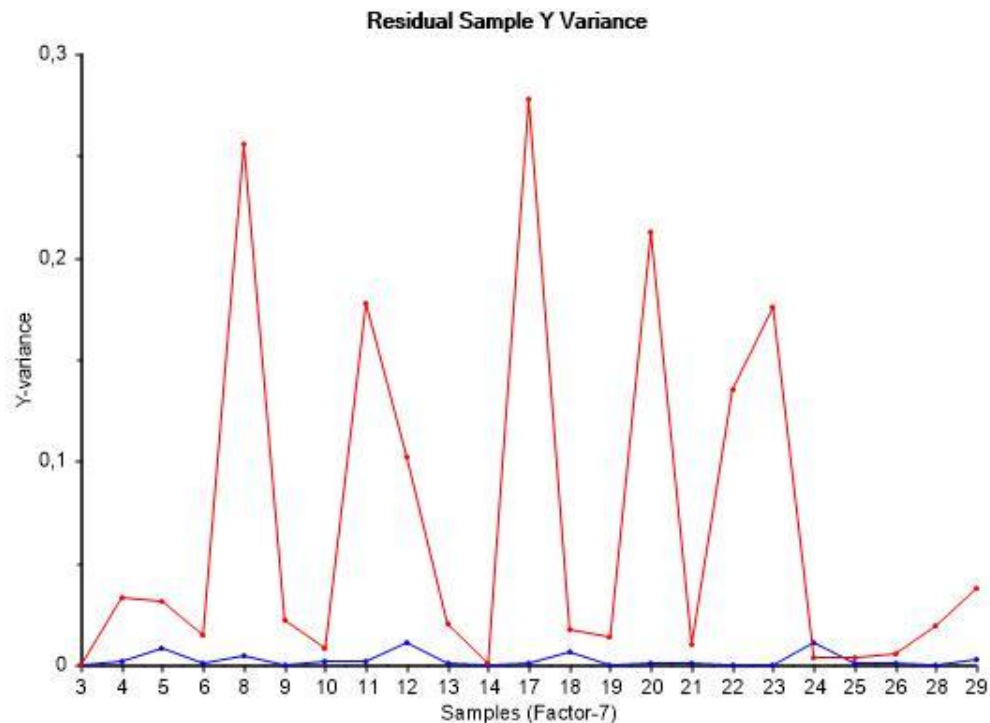


Figura 29. Varianza residual de las muestras en Y para PLS2.

Al realizar de nuevo regresión por mínimos cuadrados parciales PLS3 (Anexo F) se analizó la varianza residual de las muestras (Anexo G) y se excluyó la muestra 22 para efectuar otra vez PLS (PLS4 – Anexo H).

Debido a los resultados de varianza residual de las muestras de PLS4 (Anexo I), fue necesario eliminar el suelo núm. 19 para poder realizar otra regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS5 – Anexo J).

Al considerar la gráfica de Q-residual para PLS5 (figura 30 – Q-residual: suma de los cuadrados de los residuos sobre la variable de cada objeto), se observa que las muestras 12, 18 y 21 están por encima del valor crítico (línea roja). Así que posiblemente estas estaban afectando el modelo de predicción. Sin embargo como el suelo núm. 12 no se encontraba tan alejado de la línea roja, sólo se eliminaron las muestras 18 y 21 para hacer la siguiente regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS6 – Anexo K).

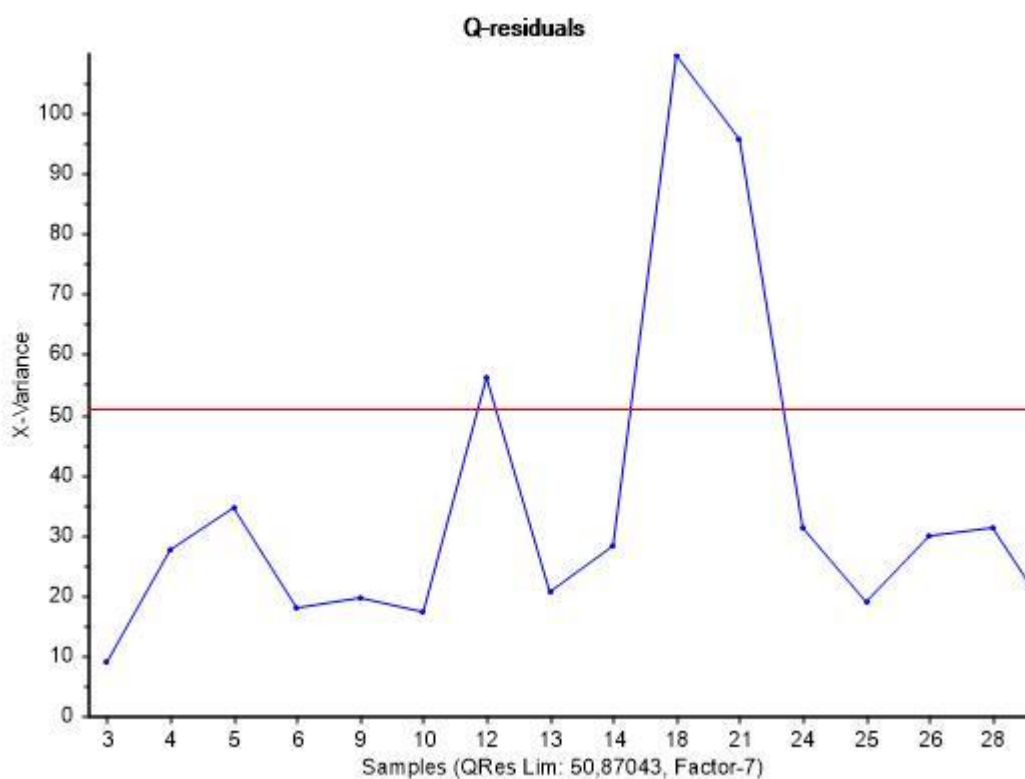


Figura 30. Gráfica de Q-residual para PLS5

Al obtener PLS6, se marcaron las longitudes de onda que más repercutían en el modelo. Estas variables se diferencian en el gráfico de coeficientes de regresión

de pesos (figura 31) porque se encuentran alejadas del eje horizontal. Al encontrar estos datos se volvió a calcular PLS (PLS7 – Anexo L). De igual manera se volvieron a seleccionar variables en PLS7 (Anexo M), para luego obtener PLS8 (Anexo N).

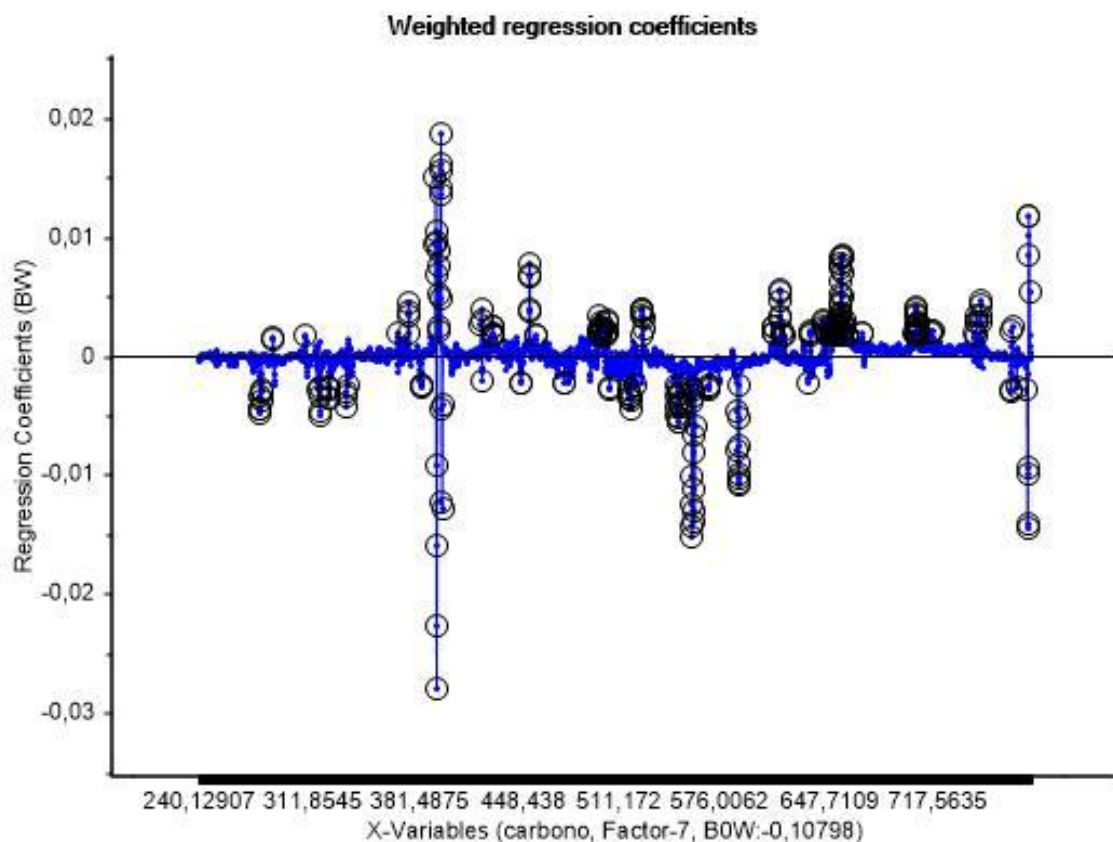


Figura 31. Coeficientes de regresión de pesos en PLS6 para carbono orgánico.

Aunque en PLS8 el coeficiente de correlación de calibración (R^2) era 0.99, el coeficiente correlación de validación (R^2) fue 0.95, por tanto se volvieron a seleccionar variables (Anexo O) para obtener PLS9 (Figura 32).

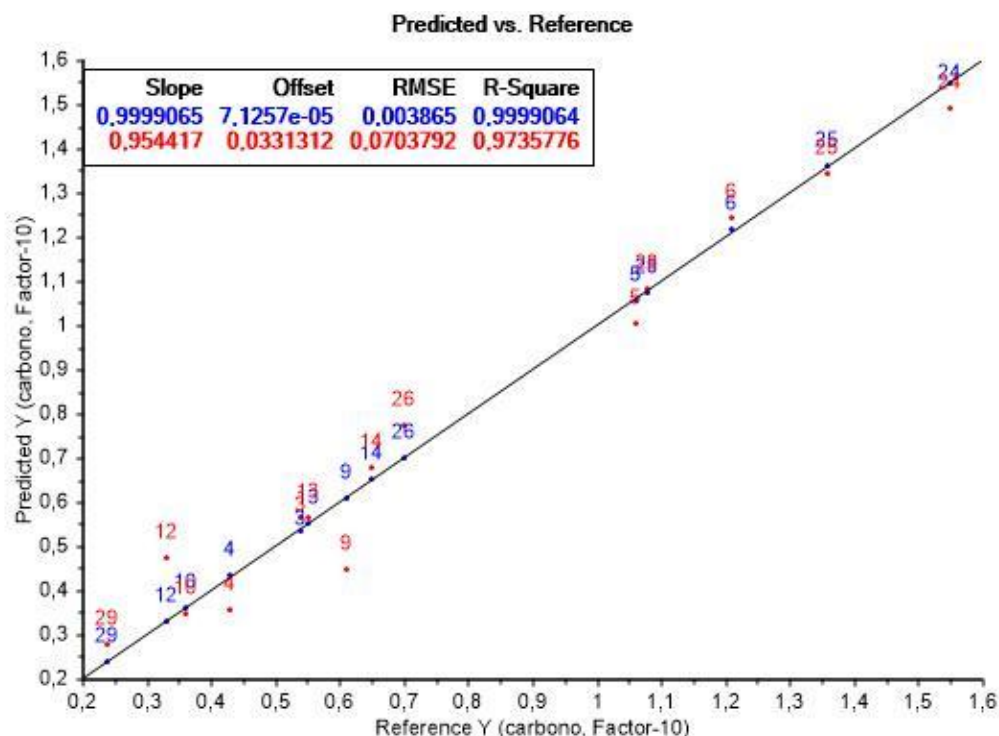


Figura 32. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS9 para carbono orgánico.

Tabla 8. Curva de calibración y validación cruzada para el modelo de porcentaje de carbono orgánico.

Curva	Pendiente	Intersección en el eje de ordenadas	R ²	RMSE
<i>Calibración</i>	0,99	$7,1 \times 10^{-5}$	0,99	RMSEC $3,8 \times 10^{-3}$
<i>Validación cruzada</i>	0,95	$3,3 \times 10^{-2}$	0,97	RMSECV $7,0 \times 10^{-2}$

En la tabla 8 se registraron los datos de las curvas de calibración y validación cruzada para el modelo de predicción de porcentaje orgánico. Se observa que los valores de los coeficientes de correlación (R^2) son cercanos a uno, el cual es el valor ideal que se esperaría obtener. Por otra parte, RMSEC y RMSECV están próximos a cero, lo cual indica un bajo error en la calibración y validación.

3.3.2 PLS para sodio intercambiable. Primero se realizó regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS1 – Anexo P) con los suelos núm. 2, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 21 y 29. Las demás muestras no se emplearon porque presentaban concentraciones repetidas de sodio intercambiable.

Para realizar PLS de nuevo se eliminó el suelo núm. 7, porque se observó que era una muestra atípica según el gráfico de varianza residual de las muestras en Y (Anexo Q). De PLS2 (Anexo R) se escogieron ciertas longitudes de onda del gráfico de coeficientes de regresión de pesos (Anexo S) para calcular un nuevo PLS (PLS3 – Anexo T). Al estudiar la varianza residual de las muestras en Y de PLS3 (Anexo U) se observó que el suelo 29 estaba afectando el modelo de predicción, así que fue eliminado para obtener PLS4 (Anexo V). Para calcular PLS5 (Anexo W) se descartó la muestra 14, debido a que su concentración de sodio intercambiable era igual a la del suelo 21.

Finalmente se escogieron las variables (Anexo X) que permitían obtener un mejor modelo de predicción. En la figura 33 se muestra la última regresión por mínimos cuadrados parciales PLS6 y en la tabla 9 los datos de las curvas de calibración y validación cruzada.

Tabla 9. Curva de calibración y validación cruzada para el modelo de concentración de sodio intercambiable.

Curva	Pendiente	Intersección en el eje de ordenadas	R ²	RMSE
<i>Calibración</i>	0,99	$2,7 \times 10^{-5}$	0,99	RMSEC $1,0 \times 10^{-3}$
<i>Validación cruzada</i>	0,80	$1,4 \times 10^{-2}$	0,95	RMSECV $1,5 \times 10^{-2}$

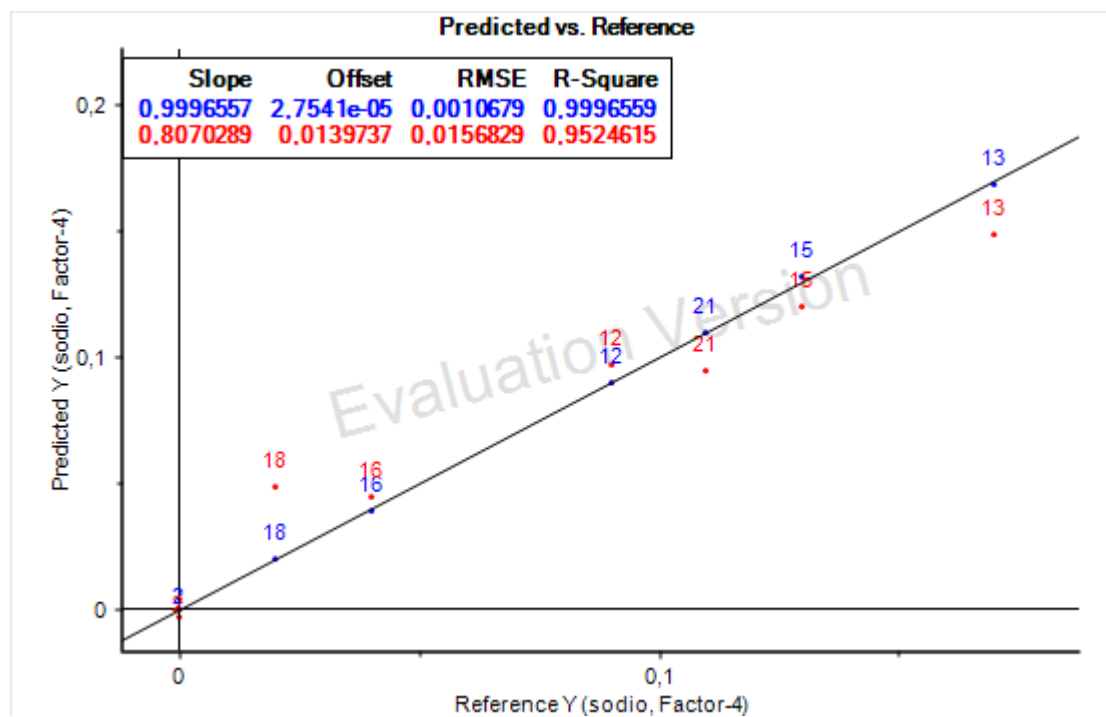


Figura 33. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS6 para sodio intercambiable.

4. CONCLUSIONES

- El análisis por componentes principales (PCA) de datos espectroscópicos obtenidos mediante espectroscopia de plasma inducida por láser, permite obtener modelos predictivos para consideraciones generales de concentraciones elementales de suelos.
- El uso de regresión por mínimos cuadrados parciales junto a espectroscopia de plasma inducida por láser permitió obtener modelos de predicción para determinar porcentaje de carbono orgánico y concentración de sodio intercambiable en muestras de suelos con errores relativamente bajos.
- Gracias al uso de quimiometría se puede obtener información molecular a través de datos espectroscópicos atómicos, como los obtenidos mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Esto debido a los conceptos y procedimientos matemáticos que implica.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda tomar espectros LIBS con un mayor número de muestras de suelos, para crear modelos predictivos que permitan obtener información de otros elementos, mediante el uso de análisis por componentes principales y regresión por mínimos cuadrados parciales.

Sería útil emplear análisis por componentes principales y regresión por mínimos cuadrados parciales junto a la espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS), para analizar otro tipo de muestras, y así demostrar la gran utilidad que tiene esta técnica espectroscópica al aplicar métodos quimiométricos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] KASS, Donald. *Fertilidad de Suelos*. Editorial EUNED. Costa Rica. 2007. 7, 8, 24-25.
- [2] SEOÁNEZ, M. *Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión*. Ediciones Mundi-Prensa. España. 1999. 14, 169.
- [3] GALÁN, E; Romero, A. *Revista de La Sociedad Española de Mineralogía*. Noviembre 2008. No. 10. 48-60.
- [4] SÁNCHEZ, M; Molina, D; Cabanzo, R; Mejía, E. *Revista Colombiana de Física*. Julio 2008. Vol. 40.No. 2. 450-453.
- [5] LOPÉZ, Ella. *Implementación de un montaje experimental para la técnica LIBS (Laser InducedBreakdownSpectroscopy) basado en el espectrómetro HR4000 de OceanOptics*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. 2006. 11,12.
- [6] RUSSO, R. *AppliedSpectroscopy*. 1995. Vol. 49. No. 9. 14A-28A.
- [7] PLATA, D. *Determinación de la relación estequiométrica C:H:O en asfaltenos colombianos mediante la técnica espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS)*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2010. 21-33, 41-54.
- [8] ACEVEDO, N. *Implementación de un montaje experimental basado en la técnica LIBS (Laser InducedBreakdownSpectroscopy) en tejido cervical normal y*

tumoral maligno. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. 2010. 26-27.

[9] MIZIOLEK, A; Palleschi, V; Schechter, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Cambridge. Estados Unidos. 2006. 5-22, 127-132.

[10] XU, L; Bulatov, V; Gridin, V; Schechter I. *Analytical Chemistry*. Junio 1997. Vol. 69.No. 11. 2103-2108.

[11] VARGAS, G. *Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2011. 43-48.

[12] MELÉNDEZ, L; Lache, A. *Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopia FTIR-ATR y métodos quimiométricos*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2010. 42-53.

[13] MILLER, J; Miller, J. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall. España. 2002. 4. 224-228.

[14] *Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos*. Instituto geográfico Agustín Codazzi. 6 ed. Colombia. 2006. 111-215.

[15] BULATOV, V; Krasniker, R; Schechter, I. *Analytical Chemistry*. Diciembre 1998. Vol. 70. No. 24. 5302-5311.

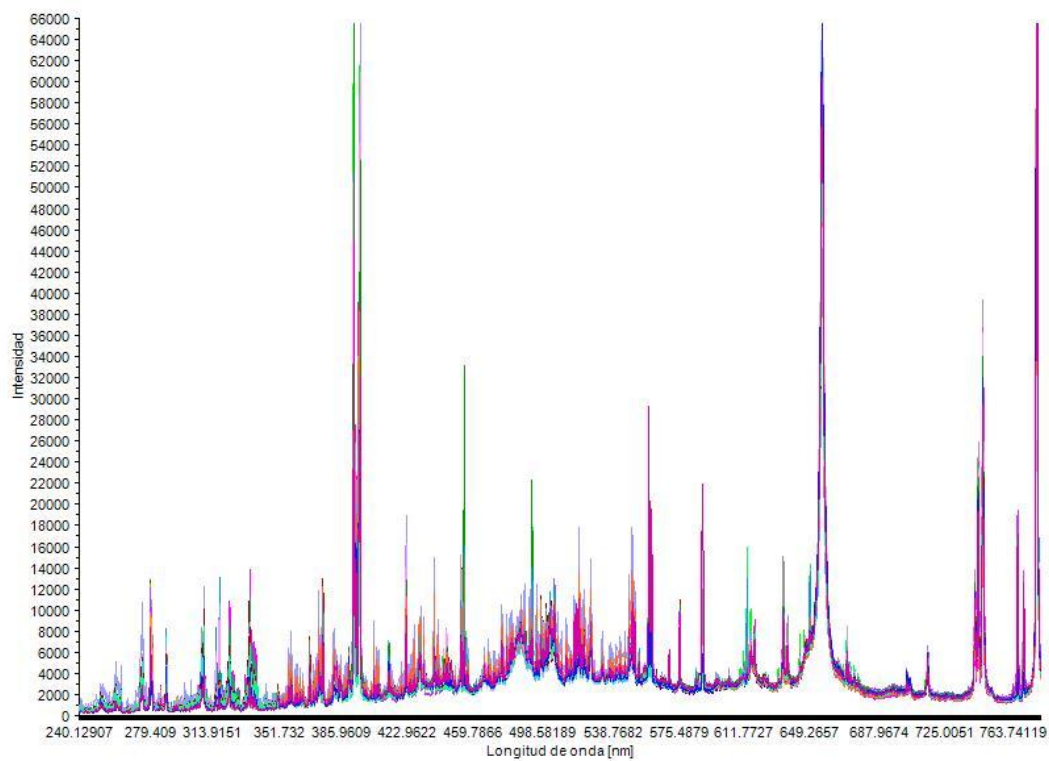
[16] ORTIZ, A; Blanco, F; Padilla, D; Cabanzo, R; Mejía, E; Aya, O. *Revista Colombiana de Física*. 2006. Vol. 38. No. 4. 1359-1362.

[17] [En línea]. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. [Citado el 01/12/11].

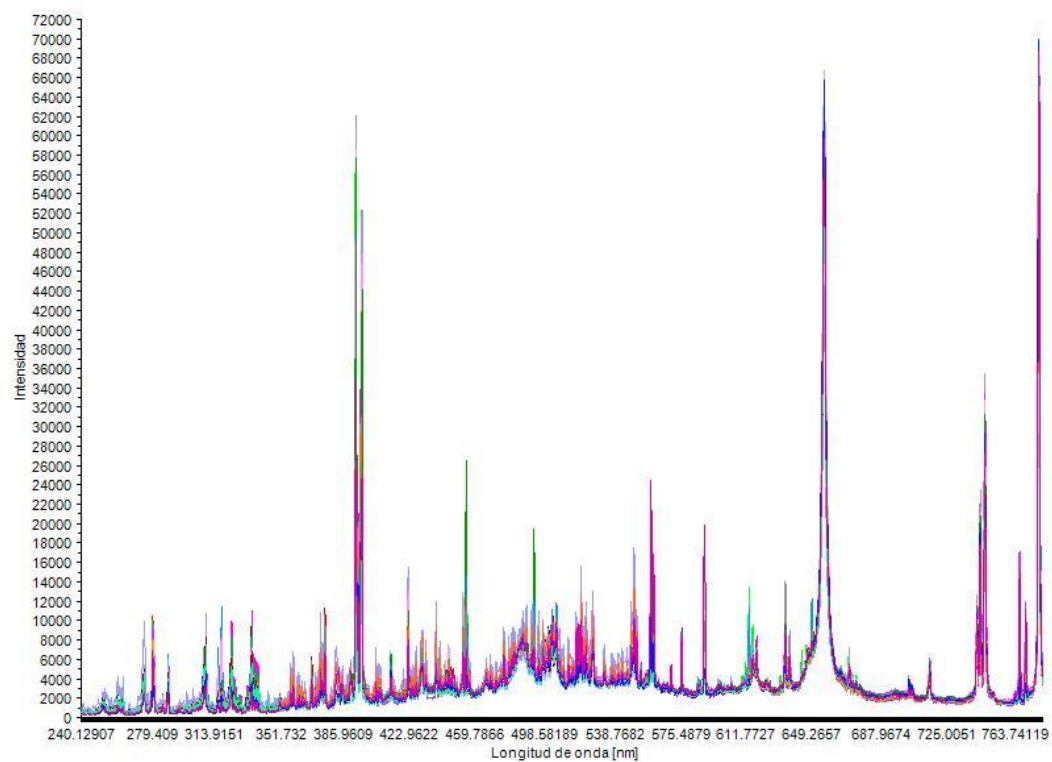
[18] ESTUPIÑÁN, H; Peña, D; García, Y; Cabanzo, R; Mejía, E. *The European Physical Journal D*. 2009. 53. 69-73.

ANEXOS

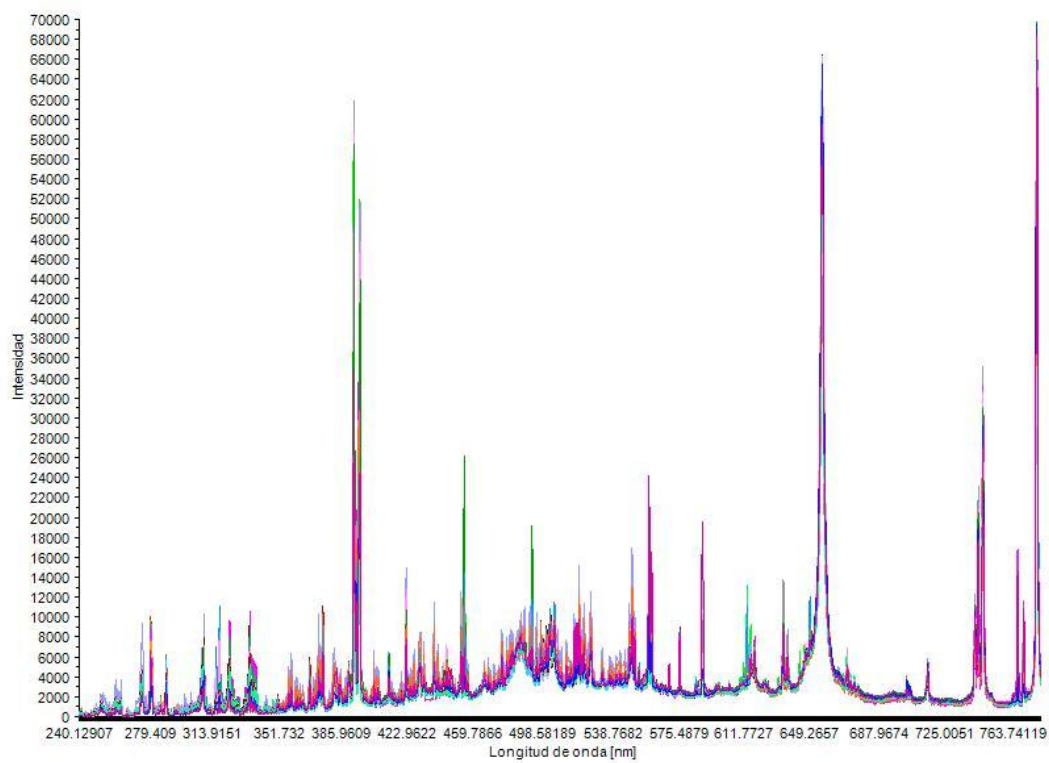
Anexo A. Espectros LIBS de las muestras de suelos sin ningún tratamiento.



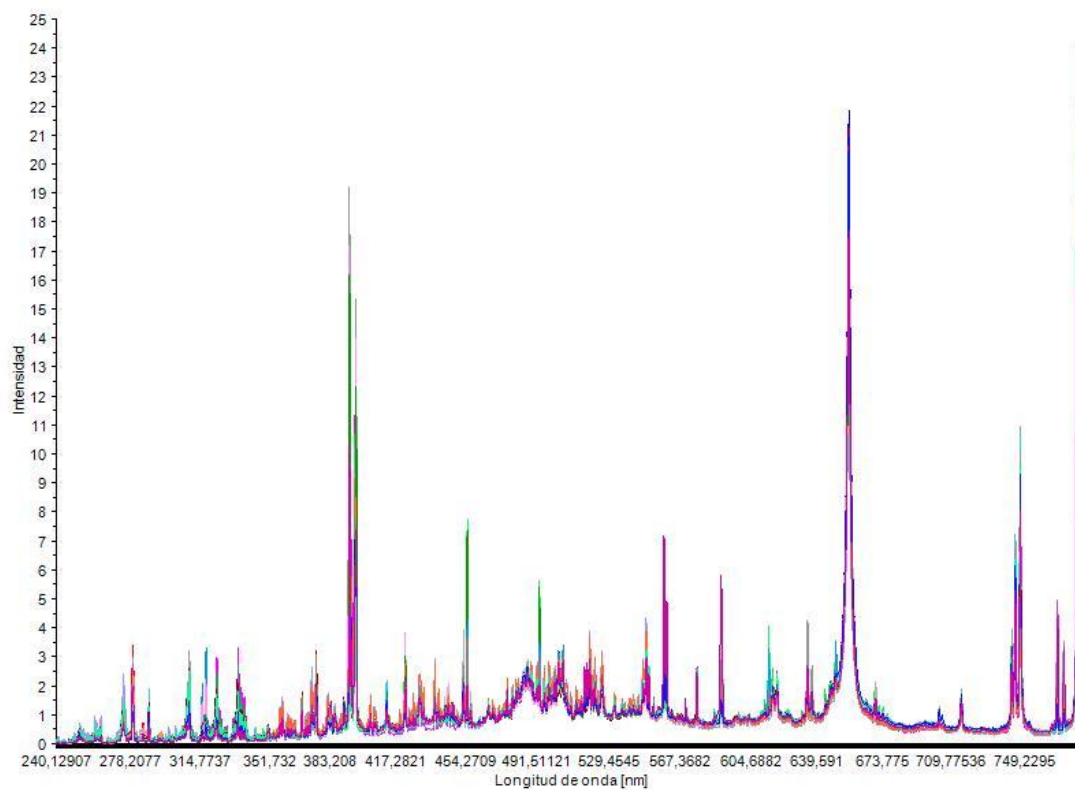
Anexo B. Espectros LIBS suavizados de las muestras de suelos.



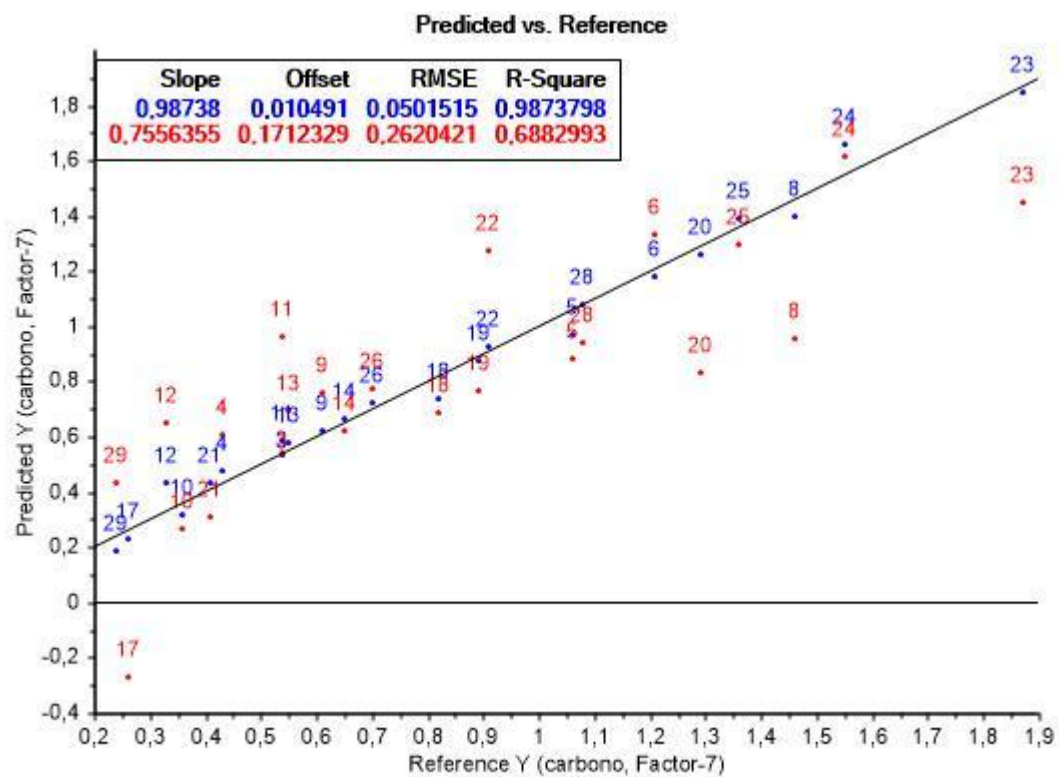
Anexo C. Espectros LIBS suavizados de las muestras de suelos con corrección de línea base.



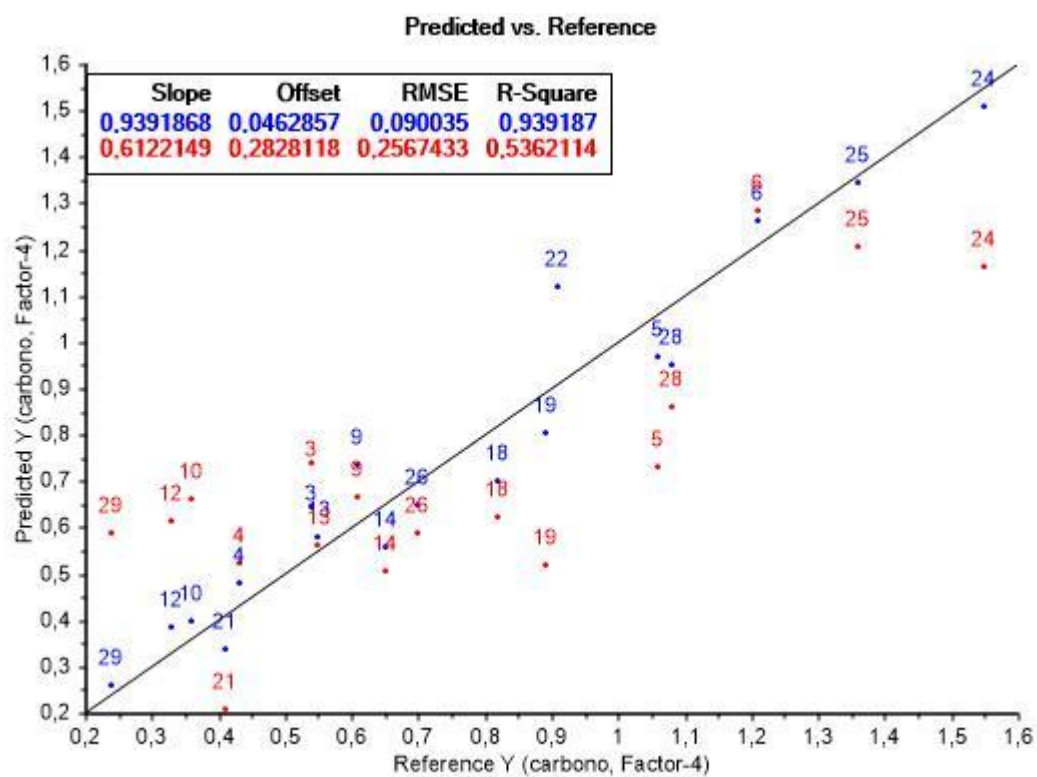
Anexo D. Espectros LIBS suavizados, normalizados de las muestras de suelos con corrección de línea base.



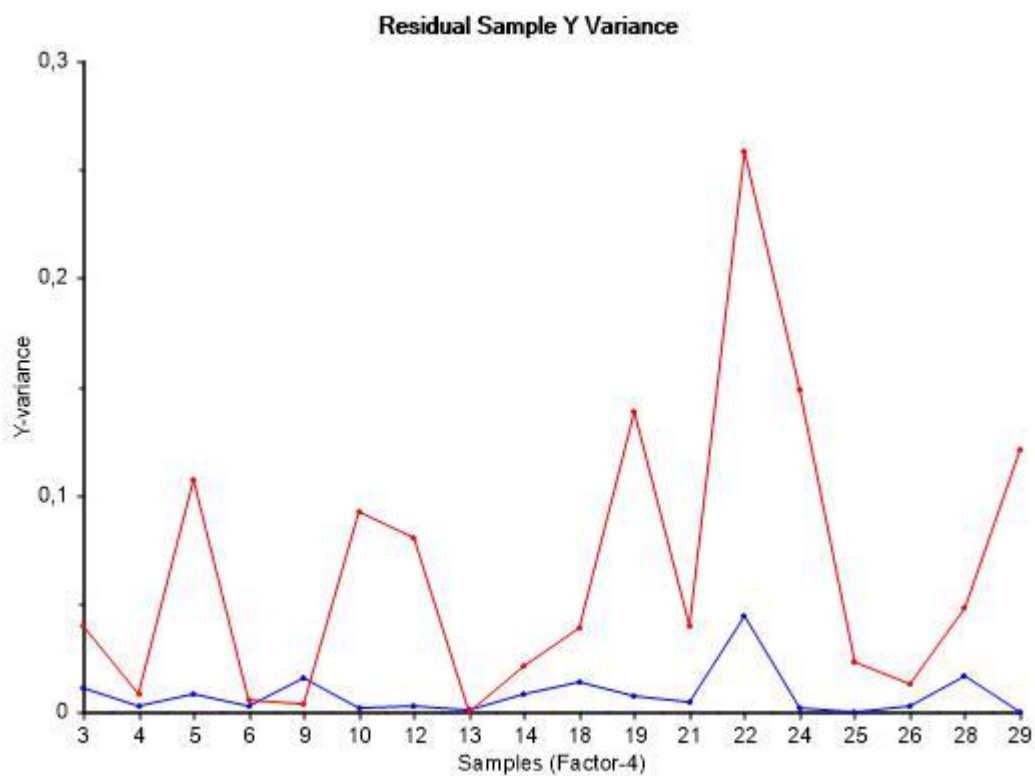
Anexo E. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS2 para carbono orgánico.



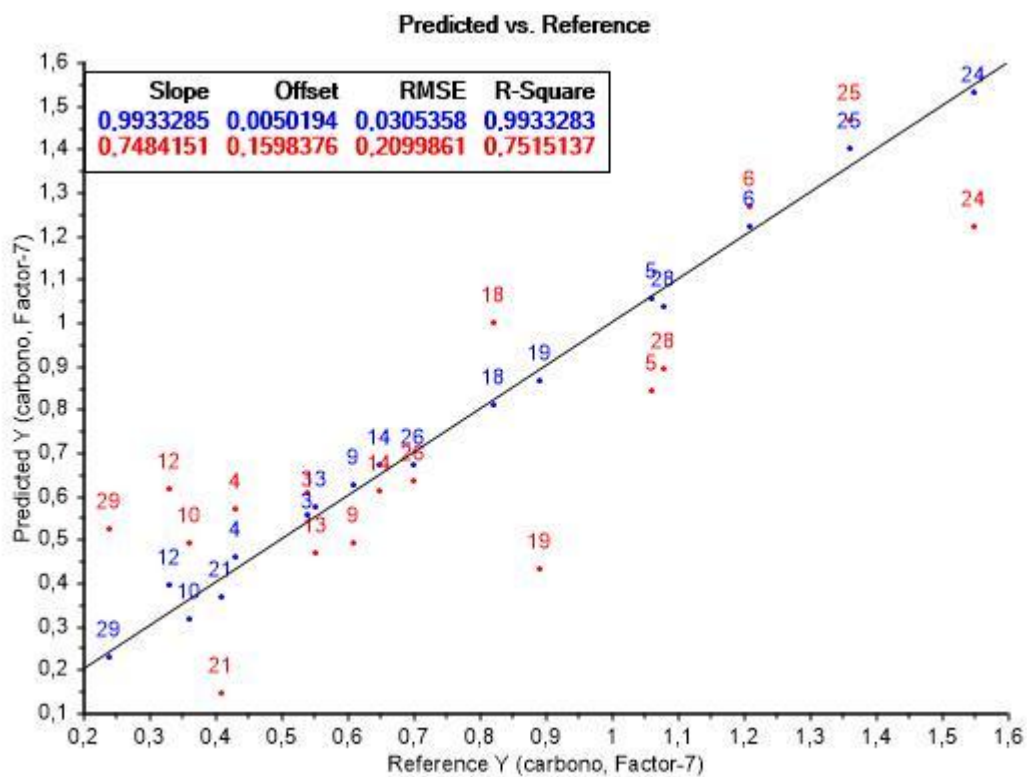
Anexo F. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS3 para carbono orgánico.



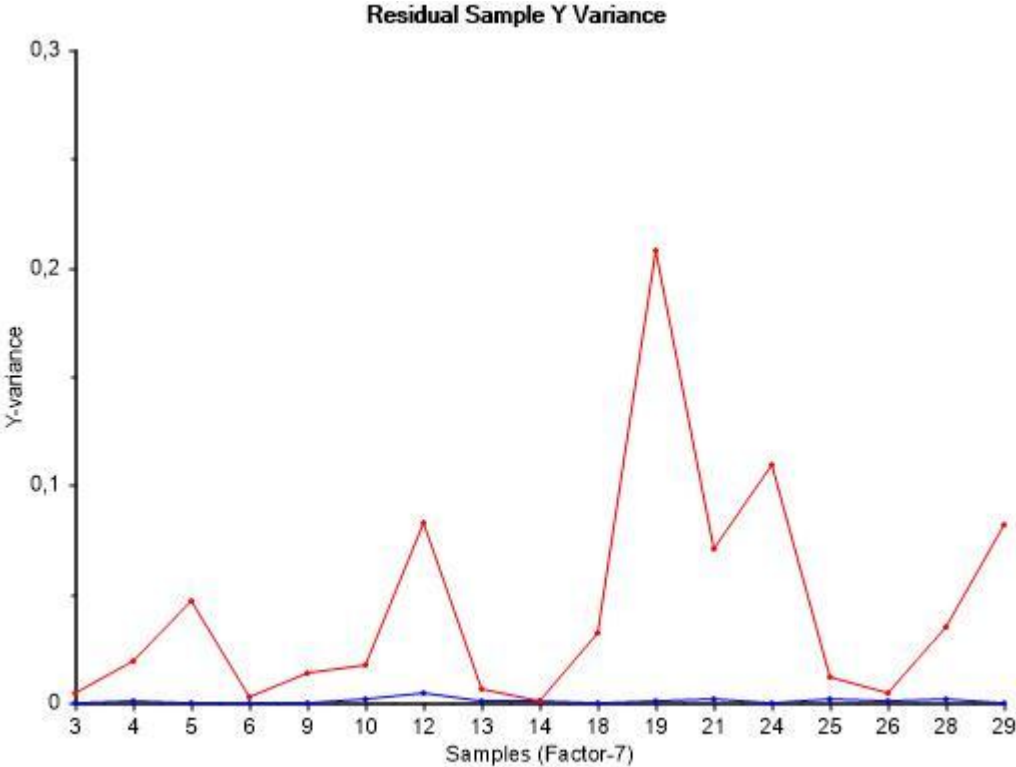
Anexo G. Varianza residual de las muestras en PLS3 para carbono orgánico.



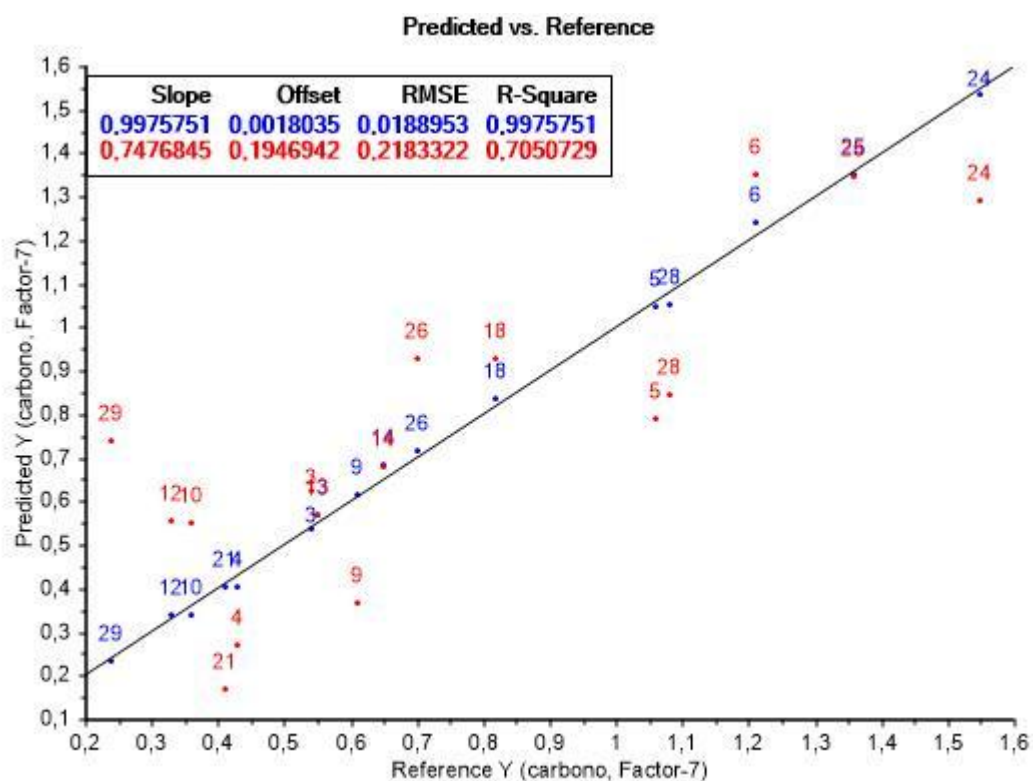
Anexo H. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS4 para carbono orgánico.



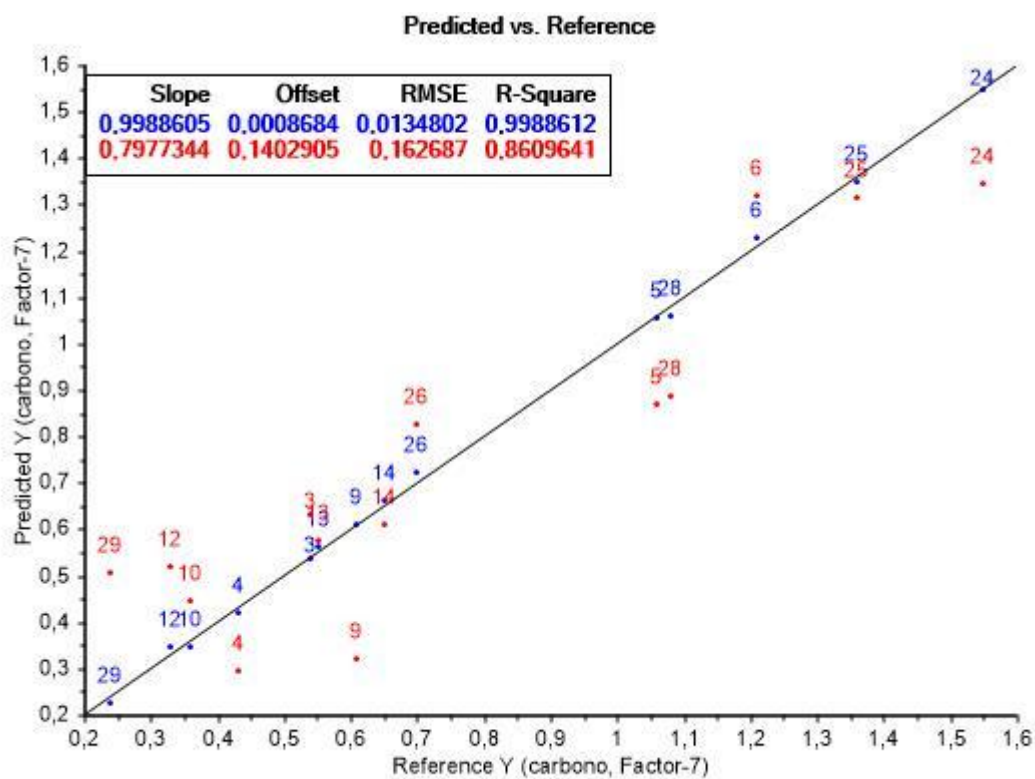
Anexo I. Varianza residual de las muestras en PLS4 para carbono orgánico.



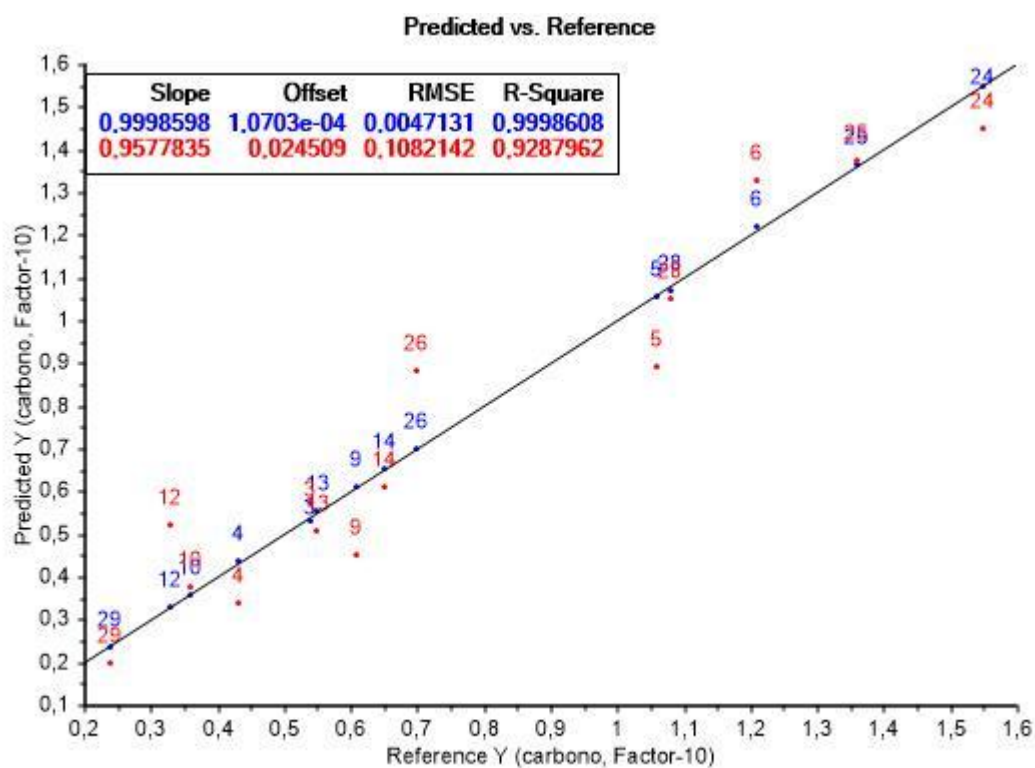
Anexo J. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS5 para carbono orgánico.



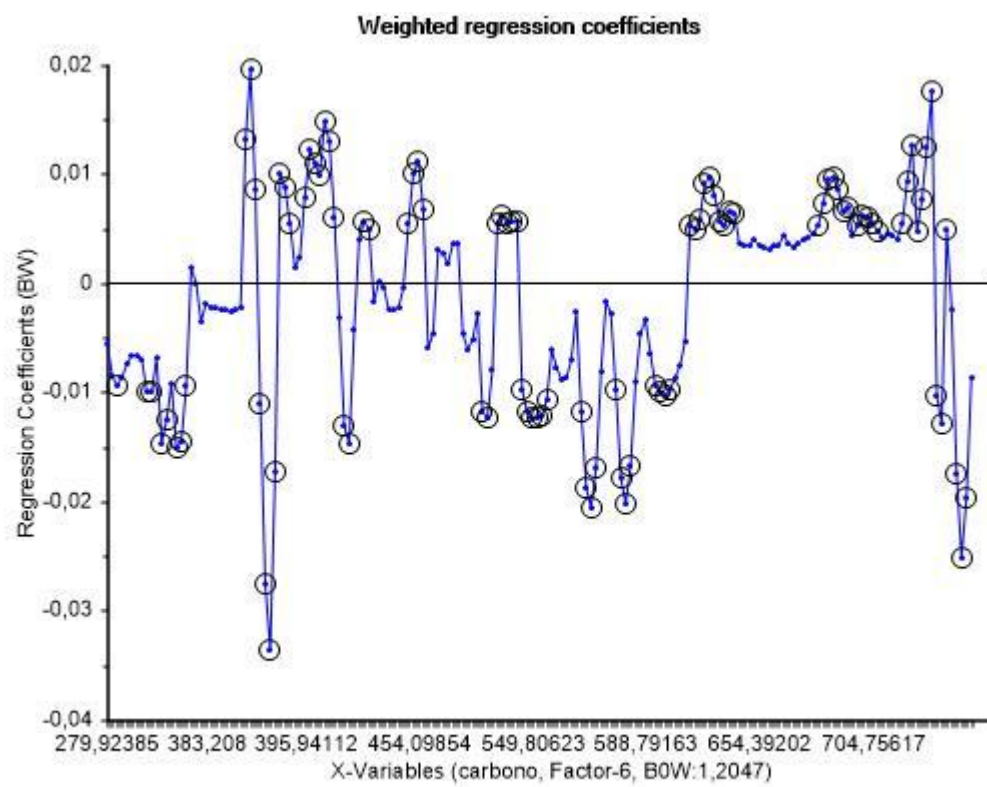
Anexo K. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS6 para carbono orgánico.



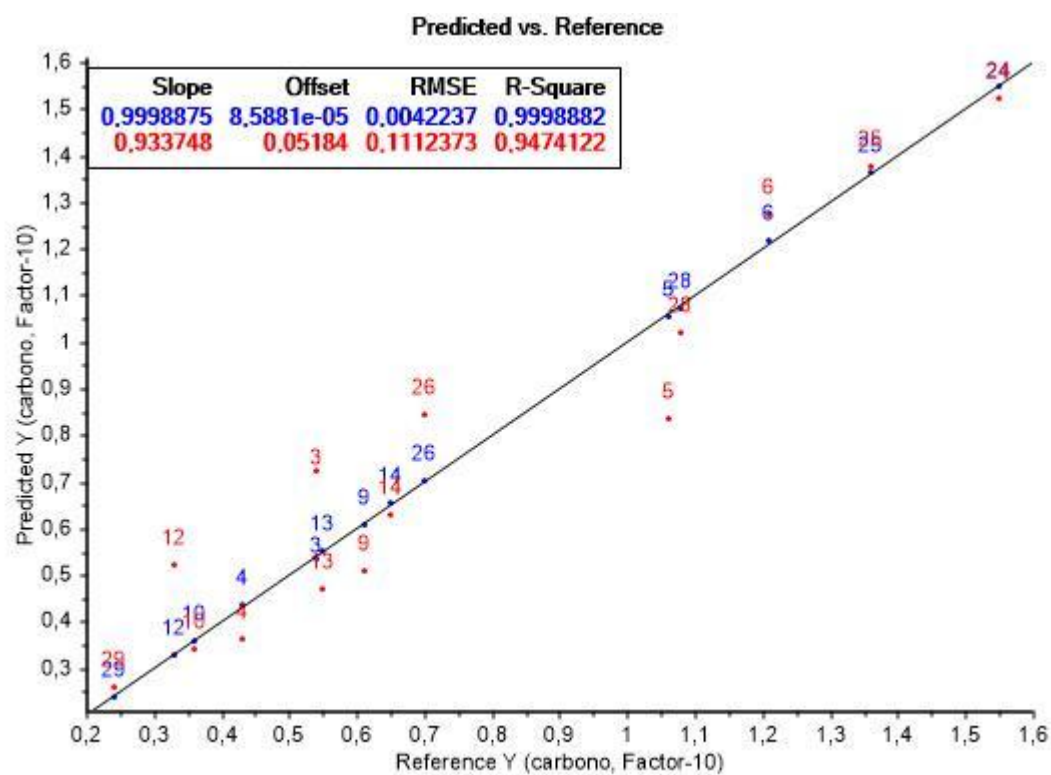
Anexo L. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS7 para carbono orgánico.



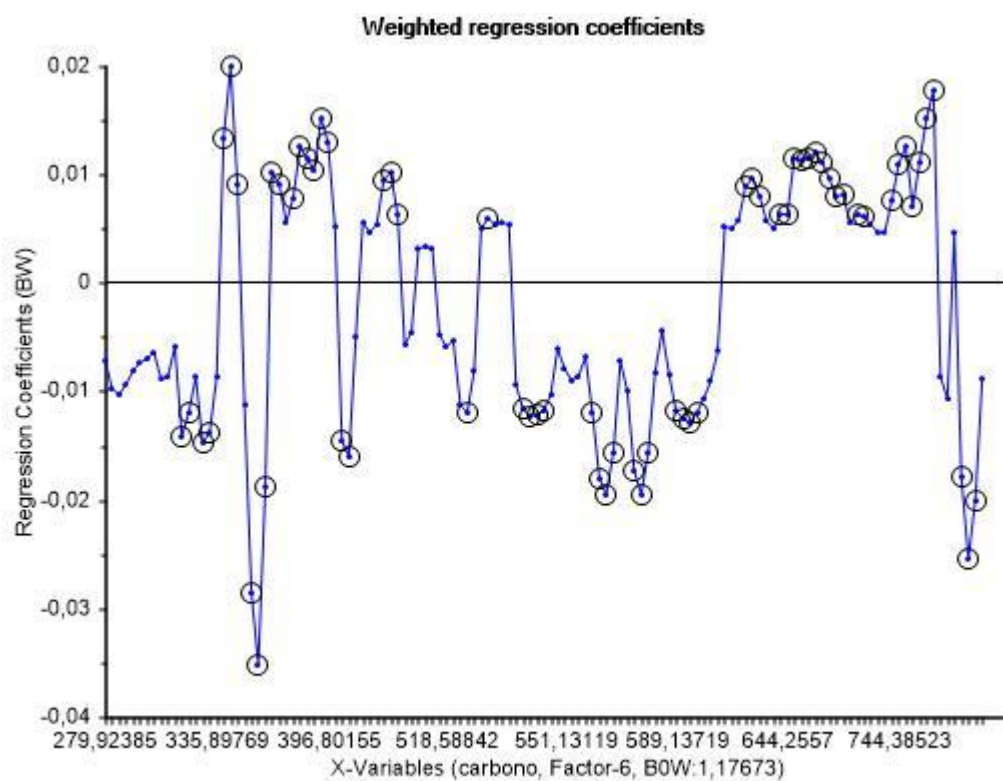
Anexo M. Coeficientes de regresión de pesos en PLS7 para carbono orgánico



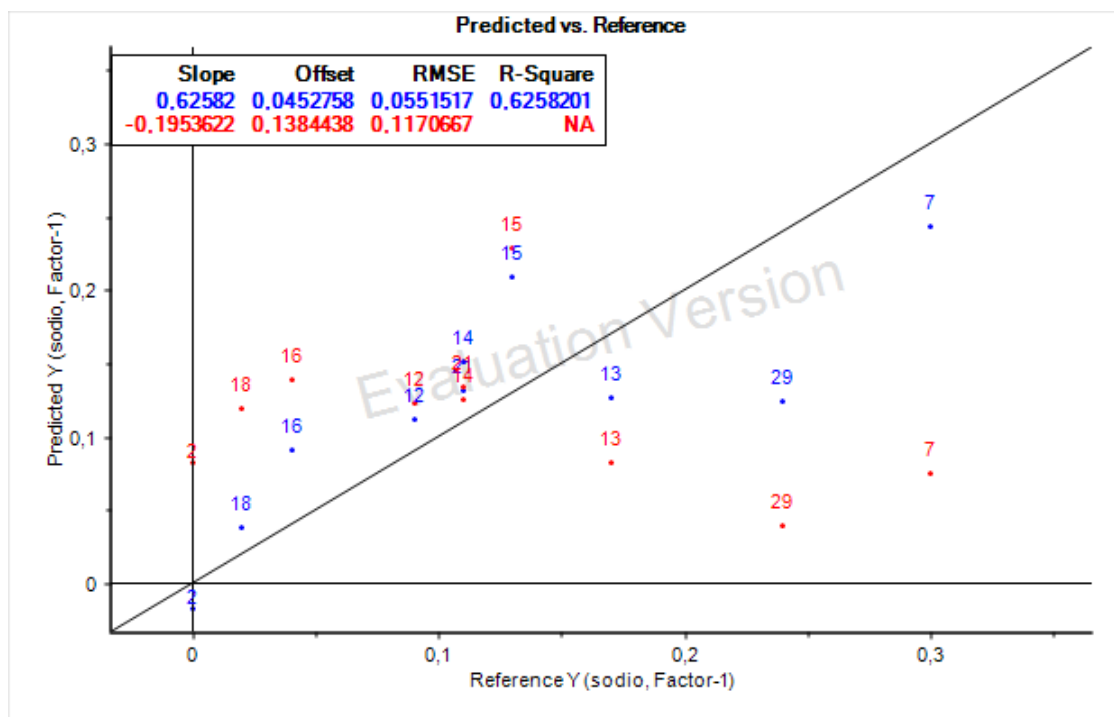
Anexo N. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS8 para carbono orgánico.



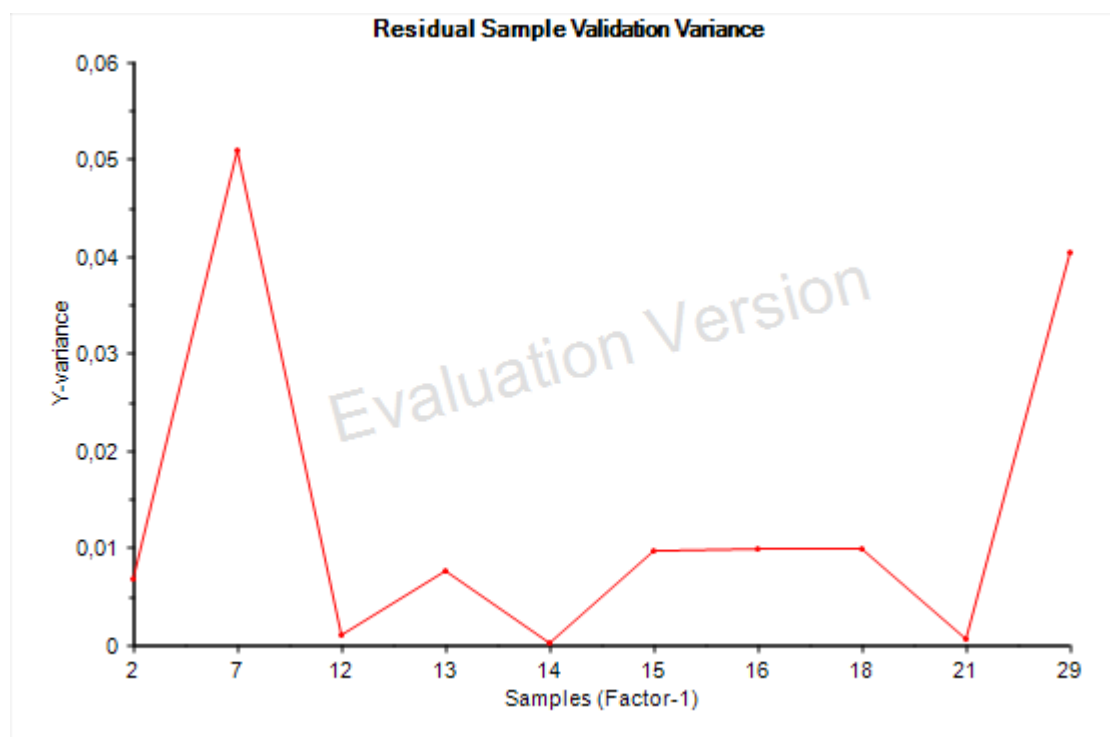
Anexo O. Coeficientes de regresión de pesos en PLS8 para carbono orgánico.



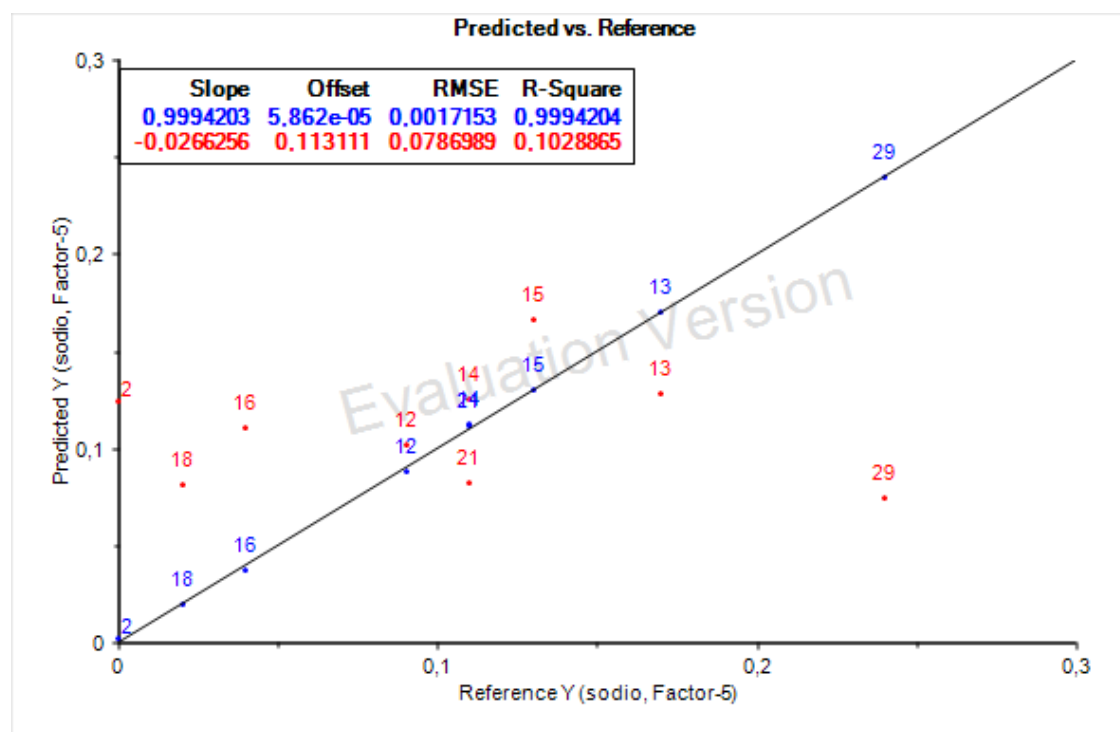
Anexo P. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS1 para sodio intercambiable.



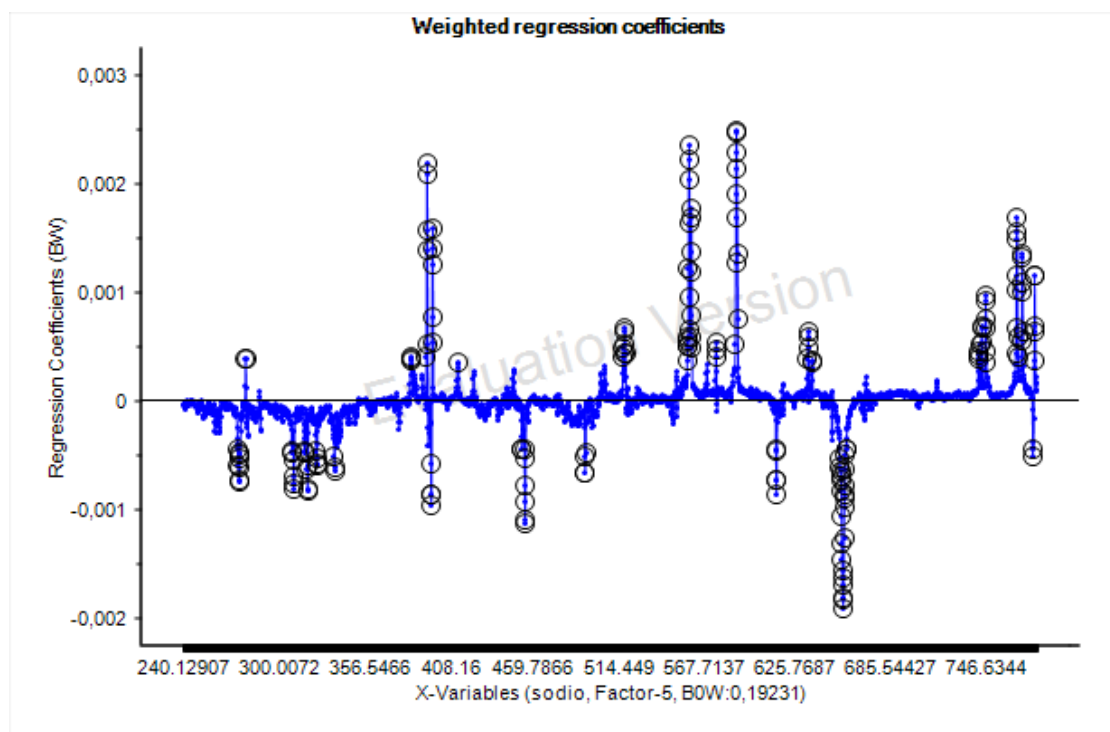
Anexo Q. Varianza residual de las muestras en PLS1 para sodio intercambiable.



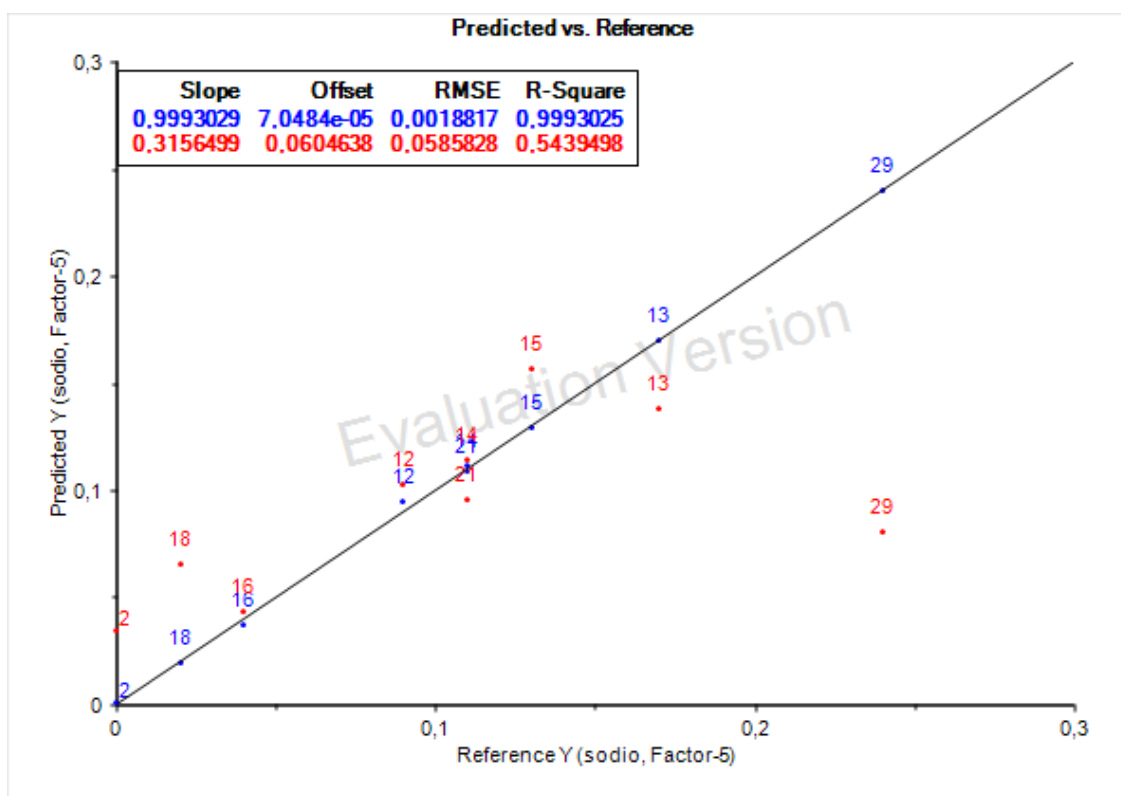
Anexo R. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS2 para sodio intercambiable.



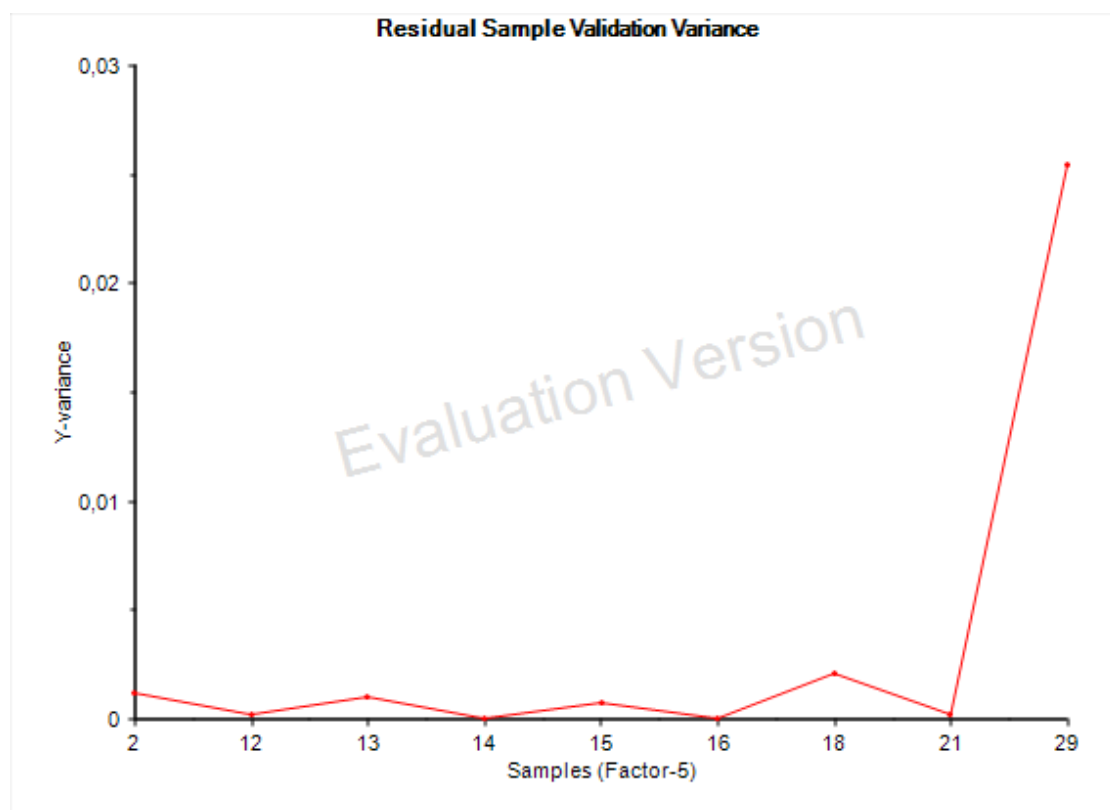
Anexo S. Coeficientes de regresión de pesos en PLS2 para sodio intercambiable.



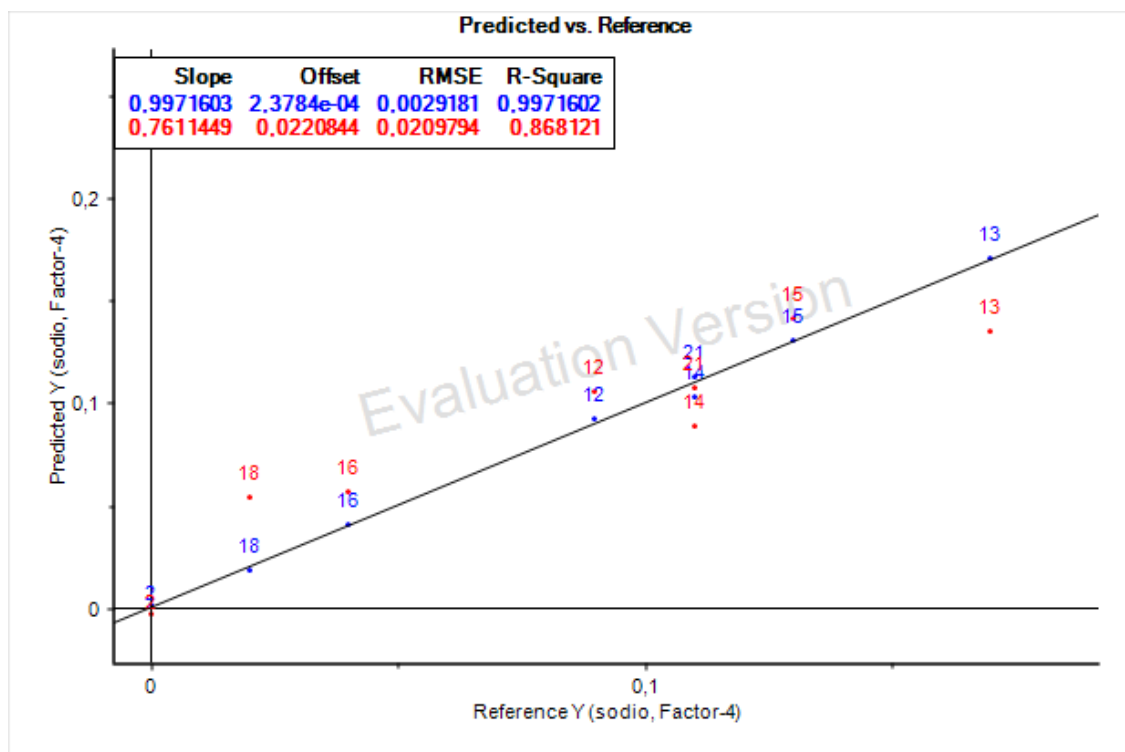
Anexo T. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS3 para sodio intercambiable.



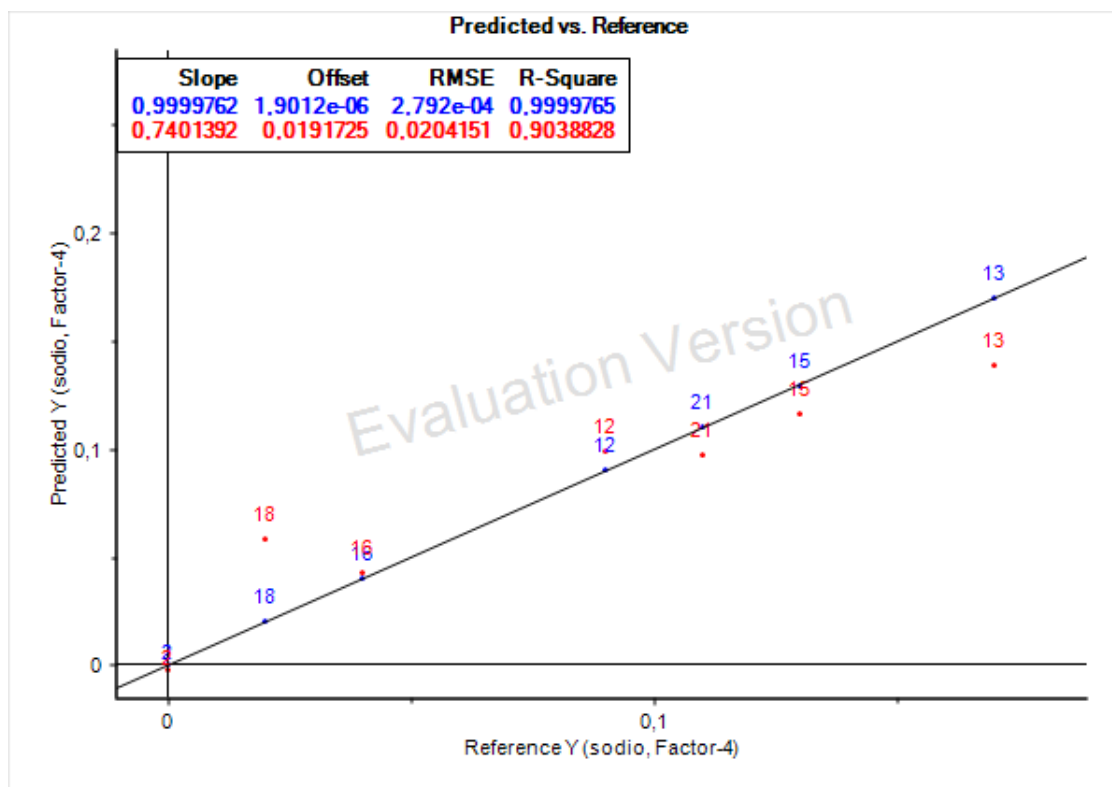
Anexo U. Varianza residual de las muestras en PLS3 para sodio intercambiable.



Anexo V. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS4 para sodio intercambiable.



Anexo W. Gráfica de datos predichos vs datos de referencia en PLS5 para sodio intercambiable.



Anexo X. Coeficientes de regresión de pesos en PLS5 para sodio intercambiable.

