

IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE CADMIO EN SUELOS  
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS).

Kevin Andrés González Villalobos

Trabajo de Grado para Optar al Título de Físico

Director

Rafael Cabanzo Hernández

Magíster en Física

Codirector

Sandra Liliana Herrera Celis

Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2022

### **Dedicatoria**

*A mi familia, mis padres Aura Villalobos y Ariel González,*

*mi tía Cristina Villalobos,*

*Por creer en mí y apoyarme desde el inicio.*

*A mi codirectora; Sandra Herrera,*

*Por su tiempo y su apoyo en la culminación de mi trabajo.*

### **Agradecimientos**

Agradezco especialmente:

A DIOS porque sin su voluntad, apoyo y luz no habría encontrado el camino correcto.

A mis padres Aura Villalobos y Ariel González porque con su apoyo y sus consejos me dirigió hacia mi realización personal y profesional, por su especial entrega y sacrificio.

A mi tía Cristina Villalobos, por su colaboración constante y como una segunda mamá para mí y cariño incondicional.

Al profesor Rafael Cabanzo director de este proyecto por su paciencia, apoyo, aporte intelectual, humano y múltiples enseñanzas.

Al profesor Jader Guerrero por su increíble aporte intelectual y humano, por su tiempo de colaboración y apoyo en este trabajo.

A mi codirectora Sandra Herrera por su apoyo intelectual y profesional, por su amistad y colaboración para la finalización del trabajo.

A mis compañeros del laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	12
Estado del Arte.....	16
Justificación .....	20
1. Objetivos.....	23
1.1 Objetivo General .....	23
1.2 Objetivos Específicos.....	23
2. Marco de Referencia.....	24
2.1 Marco Teórico.....	24
2.1.1 Espectroscopia de emisión atómica .....	24
2.1.2 Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).....	28
2.1.2.1 Ablación láser y física del plasma de LIBS.....	29
2.1.2.2 Componentes del sistema LIBS .....	36
2.1.3 Suelo .....	38
2.1.3.1 Propiedades del suelo.....	38
2.1.3.1.1 La textura del suelo.....	38
2.1.3.1.2 Estructura del suelo.....	39
2.1.3.1.3 Porosidad del suelo .....	39
2.1.3.1.4 Química del suelo .....	39
2.1.3.1.5 Color del suelo.....	40
2.1.3.2 Horizontes del suelo.....	40
2.1.3.3 Contaminación del suelo.....	42

2.1.4 Cadmio.....	43
2.1.4.1 El cadmio en los suelos.....	44
2.1.4.2 Ingreso del cadmio en la cadena trófica.....	46
2.1.4.3 Efectos en la salud por ingestión de cadmio.....	46
3. Desarrollo Experimental.....	48
3.1 Montaje Experimental.....	48
3.1.1 El láser Nd: YAG.....	50
3.1.2 Espectrómetro.....	53
3.1.3 Preparación de muestras.....	54
4. Resultados y Análisis de Resultados.....	56
4.1 Pruebas preliminares y selección de espectros.....	56
4.1.1 Pastilla.....	56
4.1.2 Pretratamiento sólido-líquido-sólido.....	59
4.2 Análisis Cualitativo.....	62
4.2.1 Líneas de emisión del cadmio.....	67
4.3 Determinación de los parámetros del PGPL.....	70
4.3.1 Densidad electrónica del PGPL.....	70
4.3.2 Temperatura del PGPL.....	73
4.3.3 Condición de equilibrio termodinámico local.....	81
5. Conclusiones.....	81
6. Recomendaciones.....	82
Referencias Bibliográficas.....	83
Apéndices.....	94

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 Especificaciones del Q-smart 850.....	51
Tabla 2 Parámetros experimentales de operación del láser Nd:YAG.....	52
Tabla 3 Líneas de emisión encontradas en la muestra.....	63
Tabla 4 Porcentajes de errores de las líneas de emisión encontradas en la muestra.....	65
Tabla 5 Áreas bajo las líneas espectrales .....	66
Tabla 6 Resultados de las densidades electrónicas sin pretratamiento .....	71
Tabla 7 Resultados de las densidades electrónicas con pretratamiento.....	72
Tabla 8 Resultado de la densidad electrónica en Slide .....	73
Tabla 9 Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE. ....	75
Tabla 10 Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE en la parte sólida.....	78
Tabla 11 Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE en la parte líquida. ....	80

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1 Etapas de la vida del plasma.....	34
Figura 2 Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma .....	35
Figura 3 Esquema de un sistema LIBS típico.....	37
Figura 4 Horizontes del suelo .....	41
Figura 5 Flujo del cadmio en el medio .....	44
Figura 6 Montaje experimental 1 .....	49
Figura 7 Montaje experimental 2.....	50
Figura 8 Q-smart con fuente de alimentación e interfaz Q-touch.....	51
Figura 9 Fotografía del láser pulsado Nd: YAG (Q-smart (850 mJ)).....	52
Figura 10 Espectrómetro Andor TM Technology SR500i-A .....	53
Figura 11 Configuración del sistema Andor TM Technology SR500i-A.....	54
Figura 12 Prensa hidráulica empleada para la preparación de las pastillas .....	55
Figura 13 Esquema del proceso transformación sólido-líquido-sólido .....	56
Figura 14 Espectros de las ventanas 214, 226 y 340 de suelos comparados con pastilla de Cadmio .....	57
Figura 15 Espectros de la ventana 214 de un suelo con el pretratamiento .....	59
Figura 16 Variación de la distancia entre lente- muestra y el tiempo de retraso .....	61
Figura 17 Concatenación de las líneas de emisión del Cadmio.....	68
Figura 18 Líneas espectrales de $H_{\alpha}$ para calcular la densidad electrónica del plasma .....	70
Figura 19 Líneas espectrales de $H_{\alpha}$ para calcular la densidad electrónica del plasma .....	71

Figura 20 Línea espectral de  $H_{\alpha}$  para calcular la densidad electrónica del plasma ..... 72

Figura 21 Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I)..... 74

Figura 22 Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I) parte sólida ..... 76

Figura 23 Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Mn (I) parte líquida (Slide)... 79

**Lista de Apéndices**

	<b>pág.</b>
Apéndice A. Comparación de líneas de emisión del Titanio sin/con SLST.....	94
Apéndice B. Líneas de emisión de Cadmio en pastilla con SLST.....	94

## Resumen

**Título: Implementación de un método de determinación de cadmio en suelos mediante espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).\***

**Autor: Kevin Andrés González Villalobos\*\***

**Palabras Clave: LIBS, Suelos, Cadmio, Análisis cualitativo**

**Descripción:** En este proyecto de investigación se estudiaron 21 muestras de suelos cultivables de cacao con el objetivo de identificar cadmio (Cd) mediante espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) utilizando el primer armónico (1064 nm) de un láser Nd:YAG, puesto que este elemento es considerado un importante problema de salud pública debido a su alta toxicidad, movilidad en suelos y bioacumulación.

Inicialmente se hizo un análisis cualitativo comparando las longitudes de onda e intensidades de las señales elementales obtenidas con LIBS en el rango de 200 nm a 700 nm y las reportadas por la NIST, esto con el fin de detectar los elementos presentes en las muestras en presentación pastilla; se hizo una evaluación en las ventanas 214 nm y 226 nm donde se encuentra las líneas de emisión representativas del Cd, sin embargo debido a las altas concentraciones de Fe y Ti no fue posible detectar Cd.

Por ello se diseñó e implementó una metodología conocida como transformación sólido-líquido-sólido que permitió la detección de la señal de Cd, para ello se hizo un estudio de los parámetros instrumentales y experimentales para obtener una buena relación señal-ruido en sus líneas de emisión. Con estos resultados se validó que LIBS es una técnica versátil y económica, que puede ser implementada convenientemente en el área de control y monitoreo de contaminantes en suelos cultivables.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Magister en Física. Codirector: Sandra Liliana Herrera Celis. Química

### Abstract

**Title: Implementation of a method for the determination of cadmium in soils by laser induced plasma spectroscopy (LIBS).\***

**Author(s): Kevin Andrés González Villalobos\*\***

**Key Words: LIBS, Soils, Cadmium, Qualitative analysis**

**Description:** In this research project, 21 samples of cocoa cultivated soils were studied with the objective of identifying cadmium (Cd) by laser induced plasma spectroscopy (LIBS) using the first harmonic (1064 nm) of a Nd:YAG laser, since this element is considered an important public health problem due to its high toxicity, mobility in soils and bioaccumulation.

Initially a qualitative analysis was made comparing the wavelengths and intensities of the elemental signals obtained with LIBS in the range of 200 nm to 700 nm and those reported by NIST, this in order to detect the elements present in the samples in pellet presentation; an evaluation was made in the 214 nm and 226 nm windows where the representative emission lines of Cd are found, however due to the high concentrations of Fe and Ti it was not possible to detect Cd.

Therefore, a methodology known as solid-liquid-solid transformation was designed and implemented, which allowed the detection of Cd signal, for which a study of the instrumental and experimental parameters was carried out to obtain a good signal-to-noise ratio in its emission lines. These results validated that LIBS is a versatile and economical technique that can be conveniently implemented in the area of control and monitoring of contaminants in arable soils.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Science. School of Physics. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Master in Physics. Co-director: Sandra Liliana Herrera Celis. Chemistry

## Introducción

El análisis de trazas en matrices complejas como el suelo es de gran importancia desde el punto de vista de las aplicaciones de las ciencias planetarias y de la tierra; por ejemplo, en el área ambiental; en el estudio de los suelos agrícolas. Por eso, con la amplia demanda de productos agrícolas por parte de los consumidores de una población cada vez mayor en todo el mundo, hay un enorme crecimiento de las actividades relacionadas con la energía térmica y nuclear, industria automotriz, fertilizantes y materiales relacionados con la tecnología avanzada. Todo esto aumenta los niveles de contaminación de diversas sustancias potencialmente tóxicas. (Unnikrishnan et al., 2013a).

Existe preocupación por dichos contaminantes, cuyo origen puede ser natural o antropogénico, debido a la amplia movilidad que tienen en los suelos cultivables y por ende la bioacumulación en alimentos. La contaminación generada por metales pesados en suelos y sus efectos en sistemas vivos ha suscitado un interés considerable por parte de la comunidad científica y los gobiernos. Por eso, existen muchas técnicas analíticas bien establecidas para detectar metales pesados en el suelo, incluidas espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), espectroscopia de absorción atómica (AAS). Para ICP-OES, ICP-MS y AAS, los altos costos de mantenimiento de los instrumentos y los complejos procedimientos operativos (se utilizan oxidantes fuertes y corrosivos para procesar muestras, que toman mucho tiempo y no son seguros para los experimentadores) son los principales inconvenientes. Para fluorescencia de rayos X (XRF), los principales inconvenientes son la incapacidad para detectar elementos ligeros y la

gestión de la seguridad de las fuentes. Las desventajas restringen la amplia aplicación de estas técnicas, imposibilitando su uso en campo (Rodríguez Albarrcín et al., 2019).

Para evaluar la viabilidad de un suelo cultivable es necesario realizar caracterizaciones fisicoquímicas previas al cultivo, así mismo el control de metales pesados antes y después de la cosecha, lo cual es fundamental para el cumplimiento de las normatividad nacional e internacional de detección y cuantificación de sustancias tóxicos en suelos y alimentos (Qi et al., 2009). Estos análisis han permitido potenciar prácticas tales como riego, fertilización y encalado de suelos bajo bosque inicialmente y convertidos en suelos de uso agrícola, lo cual implica buen manejo así como un profundo conocimiento de los insumos a utilizar para determinado tipo de suelo (Castilla, C., Gutiérrez, A., & Ramírez, 2010). En Colombia, las técnicas usadas y relacionadas con los análisis químicos, físicos, mineralógicos y biológicos de suelos, determinación de materia orgánica, calidad de agua para riego, composición química de los tejidos vegetales; son: volumétricas, gravimétricas, difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica (EAA), turbidimetría, potenciometría y conductimetría (Codazzi.", 2006), las cuales permiten establecer la calidad del suelo. Las normas utilizadas en Colombia para caracterización de suelos y su contenido que emite el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC) son: NTC 5889 relacionada con determinación de nitrógeno total y NTC 5403 que trata de determinación del Carbono Orgánico (Galvis et al., 2005). De otro lado, ante la creciente demanda de bases de datos (regionales, continentales o mundiales), para monitorear el estado del suelo, es necesario buscar técnicas de bajo costo.

Como herramienta útil, la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) puede superar las desventajas descritas anteriormente de las técnicas analíticas en la detección de metales pesados en el suelo, debido a sus características: es poco invasiva, el proceso es relativamente

simple para la preparación de muestras y facilidad de uso. En las últimas dos décadas, muchos grupos de investigación han prestado más atención a la técnica LIBS, Por ejemplo, R. Barbini et al. (Barbini et al., 1999) estudiaron la influencia de la temperatura plasmática en la medición cuantitativa de LIBS, y se ha logrado una determinación cuantitativa de varios metales de los sedimentos del fondo marino antártico en una amplia gama de concentraciones. S.H. Chen et al. (S. Chen et al., 2012) utilizaron enfoques de procesamiento de datos espectrales (es decir, la red neuronal Radial Basis Function (RBF) y la función Lorentz) para optimizar los datos espectrales de LIBS, con el fin de mejorar los límites de detección (LOD) en suelos contaminados. En resumen, se ha aplicado para el monitoreo, análisis cualitativo y semicuantitativo de contaminantes en muestras ambientales como aguas, alimentos y suelos.

LIBS ha sido implementada como una técnica cualitativa robusta (Pandhija et al., 2009); estudios actuales de muestras de suelo han demostrado que la falta de un control riguroso sobre la contaminación puede llevar a que en el suelo se presente alta concentración de metales pesados, lo cual puede generar contaminación de los alimentos y fuentes hídricas (Anjos et al., 2002; Bignert et al., 1998; Rodríguez Albarracín et al., 2019). Chen y colegas (T. Chen et al., 2005) llevaron a cabo estudios sobre los suelos superficiales y descubrieron que actúan como transmisor de muchos contaminantes a las aguas superficiales, subterráneas, a la atmósfera y a la agricultura. Un claro ejemplo de lo anterior son los cultivos de cacao de América Latina, con frecuencia se han reportado niveles de Cadmio más altos que los permitidos por las regulaciones internacionales sobre alimentos procesados dicha normatividad es el Reglamento UE de la Comisión No. 488 / 2014 que modifica el Reglamento CE No. 1881 / 2006 el cual tiene por objetivo regular el contenido máximo de Cadmio en los productos alimenticios (cacao y chocolate) con el fin de proteger la salud pública. En consecuencia, se requiere un estrecho seguimiento de dichos cultivos

para garantizar la inocuidad de los productos de cacao. Rodríguez y su equipo de trabajo analizaron diversos suelos de la región andina en Colombia, región reconocido como productora de cacao, para ello seleccionaron diversas fincas con altas concentraciones de Cd conocidas, con el objetivo de identificar la distribución espacial de dicho elemento y su relación con propiedades químicas del suelo (como el pH del suelo, el contenido de cadmio total y disponible en el suelo, el contenido de cadmio en las hojas y la hojarasca) (Rodríguez Albarracín et al., 2019), aunque no se ha prestado mucha atención a la contaminación de suelos en comparación con los alimentos, el agua y la contaminación atmosférica, por ende, muchas agencias internacionales y comunidades de protección ambiental enfatizan cada vez más en la necesidad de controlar la contaminación de suelos.

El cadmio es un conocido contaminante ambiental y ocupacional que causa daños en diversos órganos. Es extremadamente tóxico y presenta efectos biológicos en concentraciones menores que otros metales; los síntomas de intoxicación por cadmio dependen de la dosis y el tiempo de exposición, la intoxicación aguda se caracteriza por dolor abdominal agudo, náuseas, vómitos, diarrea, cefalea, vértigo y puede producir muerte por lesión hepática o renal. El nivel sin efecto observable de una dosis única oral se estima en 3 mg de cadmio. Los síntomas de toxicidad crónica incluyen alteraciones respiratorias y cardiovasculares, disfunción renal, alteraciones en el metabolismo óseo y neurotoxicidad. Estos efectos tóxicos incluyen la inducción de degeneración o incluso la transmutación de las células (Zarros et al., 2008).

Según la Agencia Estadounidense para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (ATSDR); el cadmio ocupa el sexto lugar en la lista de elementos y sustancias tóxicas en la cadena trófica, razón por la cual es de gran interés toxicológico. En países desarrollados el establecimiento de valores de referencia de estos metales ha permitido el mejoramiento de la planeación y la gestión

ambiental del recurso suelo, y se ha convertido en un instrumento de control para las entidades ambientales que ha permitido evaluar el impacto en diferentes actividades agrícolas (Saa et al., 2011).

Por ende, este proyecto de investigación se centró en el diseño de una metodología de detección de Cd en suelos agrícolas, por medio de LIBS de manera que se convierta en una alternativa en el monitoreo de este elemento, gracias a la sencillez y agilidad de la técnica.

### **Estado del Arte**

La espectroscopia de plasma inducido por láser es un método semi-analítico que surge poco después de la invención del láser. Si bien la ruptura dieléctrica en gases ya se conocía a comienzos del siglo XIX, al efectuar una revisión bibliográfica sobre la técnica LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*) se encuentra que los primeros indicios se remontan a 1962 cuando Breech y Cross (Breech, Cross, L., 1962) hicieron la primera demostración útil de un plasma inducido por MASER (*microwave amplification by stimulated emission of radiation*) sobre una superficie. En 1960, T. H. Maiman (Maiman, 1960), junto con sus investigaciones sobre la generación de radiación coherente por medio de la fotoexcitación de un rubí, ensambló el primer láser. Posteriormente, Runge et al. (1964,(Runge et al., 1964)) dieron a conocer el primer uso analítico de los plasmas inducidos por láser en superficies. También observaron que la emisión de especies elementales contenidas en una muestra de acero inoxidable era proporcional a la concentración de estos elementos. Éste fue el primer intento real de análisis cuantitativo usando radiación proveniente de un plasma inducido por láser, que dio lugar al nacimiento de la

espectroscopia de plasma inducido por láser, lo anterior representó un hito en el desarrollo del método y allanó el camino para el gran número de aplicaciones que hay en la actualidad.

En los años sucesivos, hasta 1980, ocurrió una serie de acontecimientos en el campo de la espectroscopia atómica analítica, donde el interés se centró en la física básica de la formación del plasma. Por lo tanto, la técnica LIBS emerge como tal en 1981 y es atribuida a los investigadores pioneros Radziemski y Cremers (L. Radziemski & Cremers, 1989), a la vez que Radziemski y Loree (L. J. Radziemski & Loree, 1981) desarrollaron la técnica de resolución temporal TRELIBS (*time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy*) para controlar y monitorear espectroscópicamente elementos en bajas concentraciones. A principios de la década de los ochenta había pocos grupos que trabajaban en LIBS, el gran interés en el tema conllevó a una ampliación enorme del campo en la investigación, en donde se observó un crecimiento exponencial en el número de publicaciones, de forma que para la década de los noventa surgieron rápidamente muchos grupos internacionales de investigación que han contribuido al desarrollo del método para una gran variedad de aplicaciones. Algunas de ellas fueron: el grupo liderado por Cremers en Los Alamos National Laboratory sugiere la aplicación de LIBS para el análisis de elementos de manera remota, en donde se utiliza un cable de fibra óptica (Koskelo et al., 1995) en tanto que el análisis para superficies lunares fue mencionado por primera vez en 1992 (Blacic et al., 1992), seguido por el lanzamiento de aplicaciones espaciales con LIBS para la caracterización y la exploración planetaria (Knight et al., 2000).

Actualmente, se han producido avances sustanciales en la miniaturización de componentes. Por eso, el desarrollo de unidades portátiles y de baja potencia que hacen de LIBS la técnica más versátil que está aún en desarrollo, el cual aumenta las capacidades instrumentales. Entre las nuevas áreas de estudio, que incluyen una mayor exploración de la región ultravioleta del espectro,

se encuentran las aplicaciones biológicas, las cuales cobran en la actualidad más importancia en el análisis de células, bacterias, virus, polen, esporas, proteínas, dientes humanos, huesos, tejidos, etcétera (D. A. Cremers et al., 2012; X. Liu et al., 2008). La técnica LIBS permite determinar características únicas de las muestras biológicas, así como la identificación de materiales tóxicos. Por otra parte, aunque LIBS sea clasificada como una tecnología de análisis elemental, debido al uso de espectrómetros de alta resolución ha ampliado recientemente su aplicación en la identificación de especies moleculares (Rehse et al., 2010). Debido a la capacidad de detectar especies moleculares y elementos con un pulso láser ofrece ahora potenciales aplicaciones sin precedentes para la medicina, biología, temas ambientales y de seguridad.

Gracias a que LIBS se puede implementar en todo tipo de muestra, se ha convertido en una herramienta muy útil para la caracterización de toxinas en agua, alimentos, etc. Solo hasta el 2005 se han llevado a cabo estudios exhaustivos sobre los suelos superficiales y descubrieron que el suelo actúa como transmisor de muchos contaminantes a las aguas superficiales, subterráneas, a la atmósfera y a los alimentos.

En la última década, la contaminación por metales pesados en el suelo atrae gradualmente más atención debido a las posibles amenazas a la seguridad alimentaria. Dichos metales en el suelo pueden ser absorbidos por los cultivos a través de sus raíces y causar problemas de salud a los seres humanos. Por lo tanto, es de gran importancia detectar dichos metales en esta matriz. Actualmente, existen muchos métodos para detectar metales pesados en el suelo. Entre ellos LIBS; gracias a las ventajas de operación como la configuración fácil y preparación mínima de la muestra, LIBS se ha aplicado ampliamente en muchas áreas, como aceros (Cabalin-Robles et al., 2016; Jaimes & Cabanzo, 2006), plásticos (DÍAZ et al., 2009), fuentes hídricas (Díaz Pace et al., 2006), etc. Algunos investigadores han llevado a cabo un extenso trabajo en mejorar los límites de

detección en LIBS para algunos elementos en suelos. Por ejemplo, Unnikrishnan et al. (Unnikrishnan et al., 2013b) utilizaron LIBS con el uso de espectrógrafos echelle de alta resolución acoplados al sistema para detectar elementos de cobre (Cu) y zinc (Zn) en el suelo. Santos et al. (Santos et al., 2009) detectaron Cd en pastillas de suelos con un tratamiento muy riguroso usando LIBS obteniendo límites de detección (LOD) de 1.3 ppm. Para mejorar los LOD de LIBS, algunos investigadores combinaron LIBS con otras técnicas. Por ejemplo, Liu et al. (Y. Liu et al., 2012) usaron LIBS asistido por microondas para detectar Cu en el suelo y obtuvieron una mejora de 23 veces de LOD. Kortenbruck et al. (Hilbk-Kortenbruck et al., 2001) combinaron LIBS con fluorescencia inducida por láser (LIF) para el análisis del suelo, y la LOD fue de 0.3 ppm para Cd.

Estos investigadores demostraron la viabilidad de detectar metales pesados en el suelo utilizando LIBS. Sin embargo, por un lado, los LOD en LIBS convencionales aún no pueden alcanzar algunos estándares de contaminación (por ejemplo, 0.2 ppm para Cd en China), incluso con la asistencia de microondas y LIF (Fluorescencia Inducida por Láser). Los metales pesados disponibles (es decir, aquellos que se encuentran libres sin interactuar con otros elementos) corresponden a los analitos de mayor interés puesto que tienen mayor probabilidad de ingresar a las plantas.

Muchos investigadores en el análisis del suelo han estudiado cómo extraer metales pesados de muestras de suelo a través del ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etc. Los metales pesados que estos agentes extraen se denominan metales pesados disponibles (Bisone et al., 2012; Lim et al., 2005; Yi et al., 2018). En resumen, encontraron que es eficiente extraer metales pesados del suelo mediante estos agentes. Sin embargo, no es una metodología recurrente en la detección de metales pesados en el suelo mediante LIBS. Hasta el 2018 fue empleado el método de extracción de metales pesados

disponible con LIBS (Yi et al., 2018), el cual consistió en el pretratamiento denominado transformación sólido-líquido-sólido (SLST) para preparar muestras de suelo, utilizaron HCl (pH = 1) como extractor para metales pesados disponibles del suelo, la solución obtenida se evaporó gota a gota en un portaobjetos de vidrio, de tal manera se obtiene una capa sólida que puede ser analizada en tiempos más cortos que las técnicas tradicionales.

Elementos como Cd y Pb (más del 8% del suelo en China ha sido contaminado por elementos de Cd y Pb) se usaron como dos ejemplos para probar el método propuesto, y los LOD de dichos elementos en el suelo pueden alcanzar niveles de sub-ppm (es decir, concentraciones que están en el rango de ppb = un microgramo de analito por litro de agua) en condiciones optimizadas acoplado con LIF (Yi et al., 2017) que son suficientemente bajas para cumplir con los estándares obligatorios de control de la contaminación.

### **Justificación**

La movilidad de metales pesados en la biosfera por la actividad humana se ha convertido en un tema importante en el ciclo geoquímico de estos. Esto es evidente en áreas urbanas donde varias fuentes fijas y móviles liberan grandes cantidades de metales pesados a la atmósfera y al suelo, excediendo la tasa de emisión natural.

Diversos investigadores han indicado la necesidad de mejorar la comprensión de la contaminación del suelo y, de hecho, el aumento de la investigación se ha centrado en los metales pesados en los suelos que pueden provenir de diversas actividades humanas. Algunas como: la producción industrial y energética, la construcción, el escape de vehículos, la eliminación de desechos, así como la combustión de carbón y combustible. Estas actividades envían metales

pesados a la atmósfera llegando a la cadena trófica, depositándose particularmente en los suelos rurales, además, el uso repetido de fertilizantes químicos que aumentan el rendimiento de las tierras de cultivo conduce a la contaminación de los suelos y las aguas. Sucede lo mismo con los plaguicidas utilizados para proteger los cultivos. También los suelos están expuestos a ser contaminados a través de las lluvias que arrastran metales pesados como el plomo, el cadmio, el mercurio, los cianuros, los hidrocarburos, los fenoles, etc. que provocan prácticamente la destrucción de los ecosistemas acuáticos y también serios daños a las personas que consuman agua o sus productos contaminados.

Por ello, el análisis del suelo es necesario para el sustento de la humanidad debido a que es la principal reserva de nutrientes para la nutrición de las plantas y por ende de los alimentos. Sin embargo, metales como el cadmio, ocasionan pérdida de la fertilidad y cuando este elemento es absorbido por las plantas, se acumula en hojas y especialmente en el fruto y de esta manera ingresa al cuerpo humano, convirtiéndose en un riesgo potencial para la salud debido a los efectos toxicológicos antes mencionados. Por ello, es necesario desarrollar metodologías alternativas para la detección y monitoreo de Cadmio en suelos.

La presencia de Cd, en su mayoría se debe a la composición química de la roca madre y su variabilidad, así como a los procesos de meteorización. La concentración natural se incrementa, por diversas actividades humanas, entre las que destacan la minería, la fundición, la producción energética, la actividad industrial, la producción y uso de plaguicidas, el tratamiento y depósito/vertido de residuos, etc.(Weber et al., 2004).

En los suelos agrícolas, la entrada de metales se produce, mayoritariamente, desde los fertilizantes, plaguicidas, estiércol y, también, desde la atmósfera. Por ejemplo, los fertilizantes fosforados aportan una cantidad importante de Cd y para el control de plagas se han utilizado sales

de Zn y arsenatos de Cu y Pb (Tiller, 1989). También el agua de riego y el uso cada vez más extendido de enmiendas orgánicas o biosólidos, entre los que destacan los lodos de depuradora y composts realizados a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) o de residuos industriales, son importantes fuentes de metales en los suelos agrícolas (Adams et al., 2004).

Por lo tanto, la técnica LIBS es fundamental para la detección de metales tóxicos como el cadmio en suelos, gracias a su sencillez. Este proyecto de investigación pretende determinar la presencia de cadmio en suelo, mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), como técnica alternativa para el análisis elemental ya que permite un nulo o mínimo tratamiento de la muestra y emplea una menor proporción de reactivos químicos en dicho proceso.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Diseñar e Implementar un método de análisis cualitativo para determinar Cadmio en suelos mediante LIBS.

### **1.2 Objetivos Específicos**

Determinar los parámetros instrumentales óptimos para realizar un estudio cualitativo de cadmio de diferentes tipos de suelo mediante la técnica LIBS.

Determinar las ventanas espectrales del cadmio con mínimas interferencias.

Realizar un análisis cualitativo de suelos.

Validar y verificar la mejor metodología de pretratamiento de muestras de suelo para encontrar una mejor relación señal-ruido para la detección de cadmio en suelo.

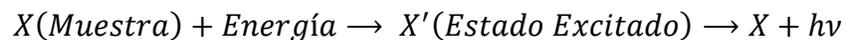
Determinar la concentración mínima de cadmio obtenida mediante LIBS.

## 2. Marco de Referencia

### 2.1 Marco Teórico

#### 2.1.1 Espectroscopia de emisión atómica

En los métodos de emisión atómica, los átomos de la muestra son previamente excitados mediante algún procedimiento; se mide la intensidad de la radiación emitida principalmente en las regiones del ultravioleta-visible del espectro electromagnético y mediante la comparación de las longitudes de onda con bases de datos de líneas espectrales se identifican los elementos. En general el proceso de emisión corresponde a:



La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diversas fuentes, dando lugar a la implementación de varias técnicas espectroscópicas como lo son la fluorescencia de rayos X, espectrometría de emisión por chispa, plasma generado por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia (ICP) y la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) entre otros (Hermann et al., 1998; Lenzner et al., 1998).

Las líneas espectrales de emisión son utilizadas para determinar la presencia de las especies en el plasma. En equilibrio termodinámico, la intensidad ( $I_{ij}$ ) de una línea espectral en transición del nivel de energía  $i$  a  $j$  viene dada por

$$I_{ij} = F \frac{NhcA_{ij}g_i}{U(T)\lambda_{ij}} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1)$$

donde  $A_{ij}$  es la probabilidad de transición del nivel  $i$  a  $j$ ,  $g_i$  es la degeneración del nivel de energía  $E_i$ ,  $U(T)$  es la función de partición,  $T$  es la temperatura media de los átomos/iones en el  $i$ -

ésimo estado energético,  $F$  son los factores experimentales tales como la eficiencia del sistema óptico y  $N$  es la población del estado  $i$  de átomos/iones en el estado  $i$  que realizan la transición. Entonces, la temperatura del plasma se determina principalmente mediante el método del diagrama de Boltzmann. Tomando el logaritmo natural, de la ecuación anterior puede escribirse como

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = \left(-\frac{1}{k_B T}\right)E_i + \ln\left(\frac{Nhc}{U(T)}F\right) \quad (2)$$

Cuando el término del lado izquierdo se traza contra  $E_i$ , se obtiene un gráfico lineal conocido como el gráfico de Boltzmann, donde la pendiente  $-\frac{1}{k_B T}$  puede utilizarse para determinar la temperatura electrónica del plasma  $T$ .

La intensidad y la forma de las líneas espectrales dependen del entorno del átomo emisor, según el principio de incertidumbre de Heisenberg existe una incertidumbre en la energía del fotón emitido y, por tanto, en su frecuencia (Dijkstra et al., 1961; Singh & Thakur, 2020). Esto provoca un ensanchamiento en la línea espectral, que se denomina ensanchamiento natural. La intensidad de una línea espectral debida a una transición natural está dada por

$$I(\nu) = \frac{I_o \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2}{\left[(\nu - \nu_o)^2 + \left(\frac{\gamma}{4\pi}\right)^2\right]} \quad (3)$$

donde  $I_o$  es la intensidad máxima,  $\gamma$  es una constante, y  $\nu_o$  es la frecuencia central.

Debido al movimiento térmico de los átomos, la luz emitida por cada partícula se puede desplazar y se puede observar un ensanchamiento de la línea, lo que se conoce como

ensanchamiento Doppler (Singh & Thakur, 2020). Da un perfil gaussiano con el ensanchamiento de la línea ( $\delta\nu_D$ ) dado por

$$\delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT\ln 2}{M}} \quad (4)$$

donde R es la constante del gas, M es la masa del átomo, T es la temperatura, y  $\nu_0$  es la frecuencia central. En caso de altas densidades de plasma, los átomos son perturbados por campos eléctricos debido a los electrones en movimiento. Como resultado, los niveles de energía se desplazan y las líneas de emisión se ensanchan. Este tipo de ensanchamiento se llama ensanchamiento Stark (efecto Stark). Para la estimación de la densidad de electrones, se puede utilizar la ecuación de Saha-Boltzmann o el método de ensanchamiento de Stark. De acuerdo con la ecuación de Saha-Boltzmann, la densidad de electrones ( $n_e$ ) está dada como

$$n_e = \frac{I_Z^*}{I_{Z+1}^*} 6.04 \times 10^{21} (T)^{\frac{3}{2}} \times e^{\left[\frac{-E_{k,Z+1} + E_{k,Z} - X_Z}{k_B T}\right]} \text{ cm}^{-3} \quad (5)$$

donde  $I_Z^* = \frac{I_Z \lambda_{ki,Z}}{g_{k,Z} A_{ki,Z}}$ ,  $I_Z$  es la intensidad de la línea espectral de un elemento en la etapa de ionización z;  $X_Z$  es la energía de ionización de la especie en la etapa de ionización z; T es la temperatura del plasma; y E es la energía (Unnikrishnan et al., 2010).

El plasma generado por la ablación láser de una muestra alcanza temperaturas del orden de los 10000 K y su tiempo de duración después del pulso láser está alrededor de los microsegundos. A estas temperaturas, los átomos son ionizados y excitados; al relajarse emiten radiación, la cual es observada en las regiones del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano. Se dice que el

plasma está en equilibrio termodinámico local (LTE) si se cumple el criterio de McWhirter (Cristoforetti et al., 2010). El criterio de McWhirter es dado como

$$T_{exc} = T_e = T_i \quad (6)$$

donde  $T_{exc}$  es la temperatura de excitación,  $T_e$  y  $T_i$  son las temperaturas de los átomos e iones. O

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} (T)^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (7)$$

donde  $n_e$  es la densidad de número de electrones,  $\Delta E$  es la brecha de energía de las líneas de transición en eV y T es la temperatura del plasma en K.

Existen diversos métodos para realizar el cálculo de la densidad electrónica del plasma, uno de los métodos se realiza a partir del ensanchamiento de la línea de hidrógeno  $H_\alpha$  mediante la siguiente ecuación:

$$FWHM_{H_\alpha} = 0.549 \text{ nm} \times \left( \frac{n_e}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right)^{0.67965} \quad (8)$$

Donde FWHM denota ancho medio a la mitad de la intensidad de la línea de emisión, que se calcula a partir del espectro.

En resumen, para obtener con buena resolución los perfiles de los picos espectrales, el plasma debe ser ópticamente delgado. Si la densidad del plasma es alta, efectos como la autoabsorción y la autorreversión entran en juego y distorsionan los picos espectrales. Es decir, los plasmas de alta densidad tienden a absorber su propia emisión, lo que provoca un ensanchamiento en el perfil de la línea espectral. Este efecto se denomina autoabsorción. De nuevo, las diferencias

de temperatura entre la parte central y la exterior del plasma se producen cuando éste es denso. Esta diferencia de temperatura provoca un hundimiento en el centro del pico de emisión, lo que se conoce como autorreversión (Amamou et al., 2003; Bulajic et al., 2001).

### **2.1.2 Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)**

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), es un tipo de espectroscopia de emisión atómica que se caracteriza por usar láseres. Esta técnica permite determinar la composición elemental de cualquier tipo de sustancia sin importar su estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) cabe mencionar que al comparar esta técnica con otras de su tipo tiene las siguientes ventajas:

- Permite detectar todos los elementos en un análisis rápido y en un solo pulso.
- Se trata de una técnica versátil y no destructiva, que permite analizar sólidos, líquidos o gases. Es posible la detección multielemental simultánea y el análisis a distancia.
- La preparación de muestra es mínima o no necesaria; permite el análisis de materiales extremadamente duros que son difíciles de digerir o disolver, así como el análisis en tiempo cuasi-real, siendo una técnica de bajo costo.

La técnica LIBS comienza con el enfoque del láser en una pequeña área de la muestra; cuando el pulso láser interacciona con la muestra y tiene la energía suficiente para generar el plasma se generan fenómenos diversos y complejos, y teniendo en cuenta la duración del pulso láser y la irradiancia (energía del pulso por unidad de tiempo y área) se establece que en ella prima uno de dos procesos: *evaporación o ablación*.

El proceso de la **evaporación** es cuando el ancho del pulso láser es largo y el área irradiada es grande (irradiancia  $< 10^9$  W/cm<sup>2</sup>), la superficie del material se calienta debido a la absorción de los fotones incidentes. Durante este proceso puede ocurrir sublimación o evaporización de los elementos y el plasma estará enriquecido con los elementos volátiles y este plasma no representa estequiométricamente a el material. Por otro lado, la **ablación** es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un haz láser de pulsos cortos, del orden de nanosegundos y alta irradiancia, superior a  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>. El término ablación láser ha sido adaptado para describir esta interacción. Fenomenológicamente, la superficie del material al interactuar con la radiación electromagnética, se calienta instantáneamente alcanzando su temperatura de evaporación a través de una absorción lineal fotónica, absorción multifotónica, descomposición dieléctrica y mecanismos adicionales no definidos. La disipación de energía a través de la evaporación desde la superficie es relativamente lenta comparada con el ancho temporal del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, el material que está por debajo alcanza su temperatura de evaporación. Entonces, la temperatura y presión del material de las subcapas llega a valores críticos, causando la explosión. La explosiva interacción ha sido descrita como no térmica, se observa fundición alrededor del cráter, evaporación, expulsión de átomos, iones, especies moleculares, fragmentos de materia, ondas de choque, deformación del material, iniciación y expansión del plasma, y un híbrido de estos y otros procesos. Por ende, el plasma generado representa estequiométricamente a el material (Miziolek et al., 2006).

**2.1.2.1 Ablación láser y física del plasma de LIBS.** Las interacciones entre el láser y la materia se rigen por las leyes de la mecánica cuántica que describen cómo los átomos absorben o emiten fotones. Si un electrón absorbe un fotón, el electrón alcanza un estado mecánico cuántico de mayor energía, pero los electrones tienden a los niveles de energía más bajos posibles; y en el

proceso de desexcitación el electrón emite un fotón (desexcitación del átomo). Los diferentes niveles de energía de cada tipo de átomo inducen energías fotónicas diferentes y concretas para cada tipo de átomo, con emisiones de líneas estrechas debido a la cuantización, con una incertidumbre definida por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Estas emisiones son las líneas de emisión espectral (Cagnac & Pebay-Peyroula, 1975) que se encuentran en los espectros LIBS y sus características y sus niveles de energía asociados son bien conocidos para cada átomo (Singh & Thakur, 2020).

Si la energía aplicada al átomo es lo suficientemente alta (superando el potencial de ionización), los electrones pueden ser desprendidos por el átomo induciendo electrones libres y cationes. Inicialmente, el electrón desprendido es el más externo (el más alejado con respecto al núcleo) porque tiene el menor potencial de ionización, pero con un mayor suministro de energía es posible desprender más electrones superando el segundo potencial de ionización, el tercero, y así sucesivamente. Estos iones pueden emitir fotones en el proceso de recombinación (es decir, los cationes absorben un electrón libre en un proceso llamado transición libre) o en el proceso de desexcitación (los cationes y los electrones pierden energía debido a un proceso cinético en un proceso llamado transición libre-libre). Estas emisiones pueden ser continuas debido a las diferentes energías de los iones y a las diferentes transiciones energéticas, sin embargo la desexcitación de los cationes tiene un conjunto discreto (o cuantizado) de niveles de energía con líneas de emisión características para cada tipo de elemento, lo que permite su identificación junto con las líneas de emisión atómicas (Singh & Thakur, 2020).

El plasma formado por la interacción láser pulsado-muestra, emite luz que consiste en líneas discretas, bandas, y un continuo superpuesto. Estas líneas discretas, que caracterizan el material, tienen tres características principales: longitud de onda, intensidad y perfil. Estos

parámetros dependen tanto de la estructura de los átomos emisores como de su entorno. Cada tipo de átomo tiene diferentes niveles de energía que determinan la longitud de onda de la línea espectral. Además de la identificación de los elementos en la muestra, el cálculo de la cantidad de cada elemento en la muestra a partir de las intensidades de las líneas es posible teniendo en cuenta diferentes condiciones necesarias fijadas por el equilibrio termodinámico local (condición LTE) o problemas relacionados con los efectos de la matriz que pueden reducir la precisión del análisis cuantitativo (Bulajic et al., 2001; Corsi et al., 2006).

Por otro lado, la intensidad y el perfil de las líneas dependen en gran medida del entorno del átomo emisor. Es decir, para densidades de plasma no muy altas, tanto el ensanchamiento natural (debido al principio de incertidumbre de Heisenberg) como el ensanchamiento Doppler (se debe al movimiento térmico de los emisores, la luz emitida por cada partícula puede estar ligeramente desplazada al rojo o al azul, y el efecto final es un ensanchamiento de la línea) describen el perfil de la línea espectral (Griem et al., 1975) y para altas densidades de plasma, los átomos del plasma se ven afectados por campos eléctricos debido a la gran cantidad de electrones libres que se mueven rápidamente y a los iones que se mueven lentamente, y estos campos eléctricos dividen y desplazan los niveles de energía atómica. Como consecuencia de estas perturbaciones de los niveles, las líneas de emisión se ensanchan y cambian su intensidad y perfil, este efecto se conoce como efecto Stark (Griem et al., 1975) y domina el perfil de la línea para los plasmas densos. Con dichos parámetros en la obtención de las líneas espectrales y sus características e incluso las características de la radiación del continuo, son útiles para determinar los parámetros del plasma, como por ejemplo, la temperatura, la presión y la densidad de los electrones (D. Cremers & Radziemski, 2013; Singh & Thakur, 2020).

Básicamente, hay tres etapas en la vida del plasma (Fig.1); la primera es el proceso de ignición, el cual incluye la ruptura de la unión y el apantallamiento del plasma durante el pulso láser, dependiendo del tipo de láser, la irradiancia y la duración del pulso. Por ejemplo, si el láser es de femtosegundo, los procesos no térmicos dominarán la ionización debido a que el pulso es demasiado corto para inducir efectos térmicos, dependiendo del tipo de muestra. También el pulso al tener una gran cantidad de energía y al sumarle efectos como la absorción y ionización de múltiples fotones, la tunelización y la ionización de avalancha excitan la muestra. Con esta cantidad de energía, el electrón-hueco creado inducirá la emisión de rayos X, electrones calientes y fotoemisión. Esto creará iones altamente cargados a través de un proceso llamado explosión de Coulomb (Singh & Thakur, 2020) y la ausencia de efectos térmicos crea un cráter con bordes muy definidos sin materiales fundidos o depositados. En cambio, los láseres de nanosegundos inducen otros efectos, uno de ellos es el tiempo de calentamiento de la red de electrones, el cual es de unos  $10^{-12}$  s, mucho más corto que el tiempo del pulso, esto hace que los efectos térmicos dominen el proceso de ionización. En resumen, la energía del láser funde y vaporiza la muestra, por ende, el aumento de temperatura, el cual ioniza los átomos. Si la irradiación es lo suficientemente alta, se inducirán también efectos no térmicos y ambos ionizarán la muestra. Entre  $10^{-9}$  y  $10^{-8}$  s, el plasma se vuelve opaco a la radiación láser, por lo que la última parte del pulso láser interactúa con la superficie del plasma y será absorbida o reflejada, por lo que no ionizará mucho más material. Este efecto se denomina apantallamiento del plasma y depende en gran medida de las condiciones ambientales (gases circundantes o vacío) y de las condiciones experimentales (irradiación láser y longitud de onda) (Aguilera et al., 1998; Vadillo et al., 1999). Este apantallamiento reduce la tasa de ablación porque la radiación no llega a la superficie de la muestra. Esto induce un cráter con

material fundido y depositado alrededor, pero al mismo tiempo el plasma se recalienta y el tiempo de vida y el tamaño del plasma es mayor (Aguilera et al., 1998; Angel et al., 2001).

El siguiente paso en la vida del plasma es crítico para la optimización de LIBS, ya que el plasma produce una emisión atómica durante el proceso de enfriamiento. Después de la ignición, el plasma seguirá expandiéndose y enfriándose. Al mismo tiempo, la temperatura y la densidad de los electrones cambiarán. Este proceso depende de la masa ablacionada, el tamaño del spot, la energía acoplada a la muestra y las condiciones ambientales (estado de la muestra, presión, etc.). Como se ha mencionada el comportamiento del plasma depende mucho de las condiciones del medio, es decir, si el plasma es inducido en el vacío, la columna de plasma se expande adiabáticamente y la expansión del material ablacionado puede ser descrita por las ecuaciones de Euler de la hidrodinámica (Zel'Dovich & Raizer, 2002). Por el contrario, si el medio circundante es un gas o un líquido, la columna comprimirá el medio circundante y producirá ondas de choque. En esta situación la columna de plasma es una mezcla de átomos y iones tanto del material vaporizado como del gas ambiente. Dicha expansión de las ondas de choque puede ser descrita por la teoría de Sedov (Sedov, 1977; Singh & Thakur, 2020).

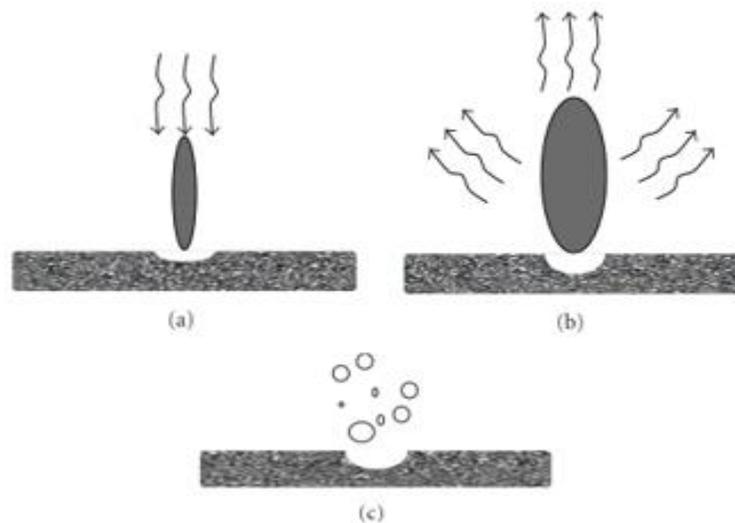
Otro aspecto importante es la evolución temporal del plasma, cambia con la duración del pulso. Por ejemplo, para pulsos más largos de unos 5 ps, las interacciones láser-plasma resultan en un calentamiento del plasma y la temperatura del plasma aumenta con la duración del pulso (Drogoff et al., 2001). Para tiempos cortos (es decir, por debajo de 30 ns) la intensidad de la emisión del plasma inducido por fs decae mientras que el plasma inducido por ns se calienta más (Zeng et al., 2005). La última parte del pulso láser de nanosegundo es absorbida por el plasma, recalentándolo, alargando el tiempo de vida y aumentando la emisión de líneas, pero al mismo tiempo, el fondo es mayor y esto disminuye la sensibilidad para los montajes de nanosegundo. Una

alternativa de mejorar el rendimiento es utilizar un láser de femtosegundo para ablacionar la muestra y pulsos de nanosegundo o picosegundo para recalentar el plasma (Semerok et al., 2004).

Por último, la etapa final de la vida del plasma no es interesante para las mediciones LIBS, lo que sucede es que una cantidad de masa ablacionada no se excita como vapor o plasma, por lo que esta cantidad de material se ablaciona como partículas y estas partículas crean vapor condensado, expulsión de muestra líquida y exfoliación de muestra sólida, que no emiten radiación. Además, los átomos ablacionados se enfrían y crean nanopartículas en el proceso de recombinación del plasma.

### Figura 1

*Etapas de la vida del plasma*

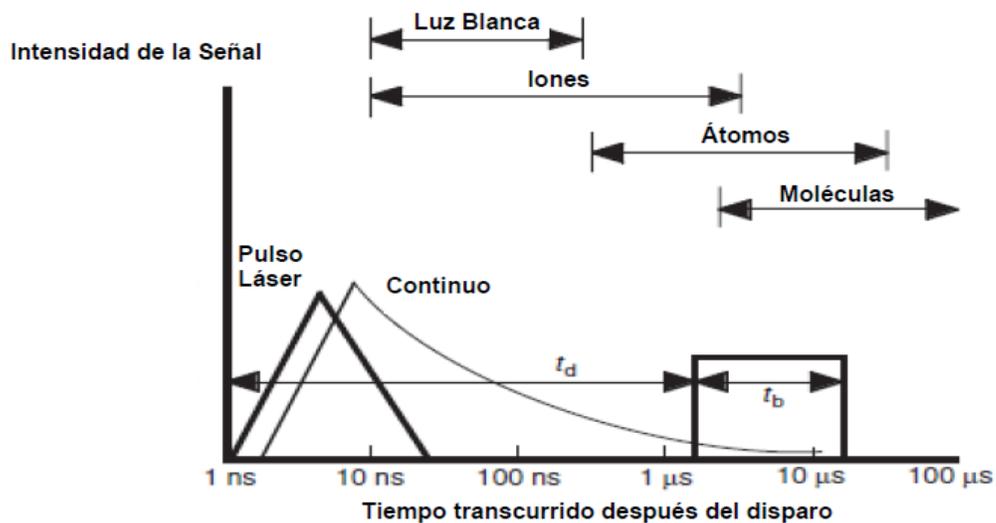


*Nota.* Etapas de la vida del plasma: (a) ignición del plasma, (b) expansión y enfriamiento del plasma, y (c) expulsión y condensación de partículas. Tomado de *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges* (p. 3), por Anabitarte, F., Cobo, A., & Lopez-Higuera, J. M., 2012, International Scholarly Research Notices.

En resumen, el plasma es producido por una fuente pulsada el espectro resultante evoluciona rápidamente en el tiempo (Fig.2). Inicialmente las emisiones están gobernadas por luz blanca, un espectro continuo que presenta pequeñas variaciones en la intensidad respecto de la longitud de onda y no contiene información útil acerca de las especies presentes, esta luz es producida por Bremsstrahlung inverso y recombinación en el plasma mientras disminuye su temperatura. Cabe mencionar que la intensidad de las líneas de emisión depende del número de especies que emiten en una longitud de onda específica, por lo tanto, dichas líneas de emisión son útiles para cuantificar un elemento presente en el plasma, sin embargo, no necesariamente las especies que emiten en cierta longitud de onda forman parte de la matriz, pueden ser producto de procesos de recombinación o procesos que contribuyen a la formación del plasma incluyendo el proceso de absorción inversa Bremsstrahlung (IB), fotoionización (PI) e ionización multifotón (MPI), entre otros.

## Figura 2

*Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma*



*Nota.* Los períodos de tiempo importantes después de la formación del plasma durante los cuales las emisiones de diferentes especies predominan. El recuadro representa el tiempo durante el cual se controla la luz del plasma mediante un detector de compuerta. Aquí  $t_d$  es el tiempo de retardo y  $t_b$  el ancho de pulso de la compuerta. Tomado de *Láser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (p. 7), por A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, 2006, Cambridge university press.

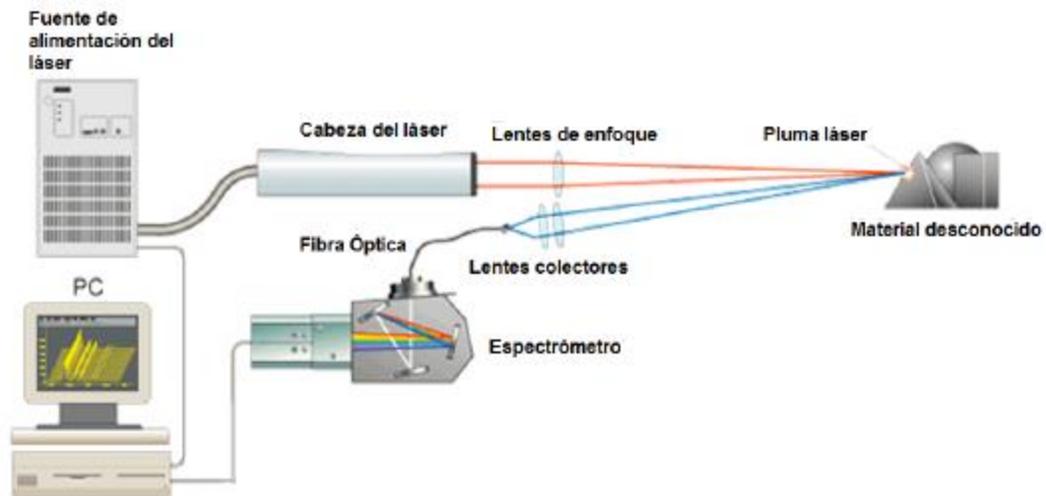
En la práctica se deben tener en cuenta parámetros importantes como el tiempo de retardo  $t_d$ , que es el tiempo entre el inicio de la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz emitida, y el periodo sobre el cual se recoge la radiación o tiempo de integración  $t_b$ , ambos del orden de microsegundos. Después del tiempo  $t_d$  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 la traza de los elementos presentes en la muestra.

**2.1.2.2 Componentes del sistema LIBS.** Los principales dispositivos que intervienen en un análisis LIBS se muestran en la figura 3. Un láser pulsado de alta energía (normalmente en el rango de los nanosegundos) se dirige a la muestra, los láseres utilizados son de estado sólido, en particular, los láseres pulsados bombeados por lámpara de flash y los láseres Nd:YAG de conmutación Q con anchos de pulso de entre 6 y 15 ns, se utilizan normalmente para las mediciones de LIBS. Estos láseres son una fuente fiable y cómoda de los potentes pulsos necesarios para generar los plasmas láser. Además, existen láseres Nd:YAG compactos para su uso en instrumentación portátil, su longitud de onda fundamental del láser Nd:YAG (1064 nm) puede convertirse fácilmente a longitudes de onda más cortas (532,355, y 266 nm) utilizando un cristal mediante técnicas de generación de armónicos pasivos que pueden tener ciertas ventajas en cuanto a un mayor acoplamiento de energía en una muestra concreta. (D. Cremers & Radziemski, 2013).

Esta energía luminosa vaporiza la muestra e induce el plasma. El espectrómetro se encarga de difractar la luz recogida, con un sistema óptico más o menos complejo, para obtener la firma espectral. A continuación, la luz se detecta utilizando dispositivos como un tubo fotomultiplicador (PMT), una matriz de fotodiodos (PDA) o un dispositivo de carga acoplada (CCD) (D. Cremers & Radziemski, 2013; Singh & Thakur, 2020). Finalmente, el espectro adquirido se procesa en un ordenador para su posterior análisis. Los montajes LIBS necesitan un control preciso del tiempo para evitar algunas etapas de la vida del plasma y para mejorar la firma espectral (D. Cremers & Radziemski, 2013; Miziolek et al., 2006; Singh & Thakur, 2020). La elección del láser combinada con el conjunto espectrómetro-detector y el control de tiempo, adaptado a las condiciones ambientales, puede determinar el éxito o el fracaso del experimento.

### Figura 3

*Esquema de un sistema LIBS típico*



*Nota.* Esquema de un sistema LIBS típico (1) Láser de pulso cortó, (2) sistemas ópticos de enfoque del haz láser sobre la muestra, (3) un espectrómetro y (4) sistema de cómputo procesador de las

señales. Tomado de Laser Induced–Breakdown Spectroscopy for quantitative Sn analysis in Zr based alloys. *Procedia Materials Science*, 9, 129-134, por Carricondo, J., Iofrida, M., Ararat, C., Iribarren, M., & Corvalán, C. (2015).

### **2.1.3 Suelo**

La estructura del suelo que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre él, que resulta de la granulometría de los elementos que lo componen y del modo como se hallan estos dispuestos (Lozano, 2014) y determinan las propiedades del suelo: su textura, estructura, porosidad, química y color. La evolución natural del suelo produce una estructura vertical estratificada (no en el sentido que tiene estratificación en ecología) a la que se conoce como perfil.

**2.1.3.1 Propiedades del suelo.** Todos los suelos contienen partículas minerales, materia orgánica, agua y aire. Las combinaciones de éstas determinan las propiedades del suelo: su textura, estructura, porosidad, química y color.

**2.1.3.1.1 La textura del suelo.** Se refiere al tamaño de las partículas que lo componen y depende de la proporción de partículas del tamaño de la arena, el limo y la arcilla y de la materia orgánica del suelo. Los suelos arenosos se sienten arenosos cuando se frotran entre los dedos, los limos son suaves, como la harina y la mayoría de las arcillas son pegajosas y moldeables. La textura del suelo puede influir en que sea de libre drenaje, en que retenga el agua y en la facilidad de crecimiento de las raíces de las plantas.

Si las partículas de arena son bastante grandes entonces los espacios porosos entre las partículas de los suelos arenosos también son bastante grandes. Esto permite que el agua drene rápidamente y que el aire entre en el suelo. Por otro lado, las partículas de limo son demasiado pequeñas para que podamos verlas con nuestros ojos, por ende, los suelos limosos tienen espacios

porosos mucho más pequeños, pero muchos más las partículas de arcilla tienen un diámetro inferior a 0,002 mm. Los suelos arcillosos están mal drenados y retienen el agua en sus espacios porosos durante mucho más tiempo. Sin embargo, pueden volverse muy duros si se secan.

**2.1.3.1.2 Estructura del suelo.** Describe la forma en que se agrupan las partículas de arena, limo y arcilla. La materia orgánica (plantas y animales en descomposición) y los organismos del suelo, como las lombrices y las bacterias, influyen en la estructura del suelo. Las arcillas, la materia orgánica y los materiales excretados por los organismos del suelo unen las partículas del suelo para formar agregados. La estructura del suelo es importante para el crecimiento de las plantas, ya que regula el movimiento del aire y el agua, influye en el desarrollo de las raíces y afecta a la disponibilidad de nutrientes. Los suelos de buena calidad son friables (desmenuzables) y tienen agregados finos, por lo que el suelo se rompe fácilmente si se aprieta. Los suelos de mala estructura tienen terrones gruesos y muy firmes o no tienen ninguna estructura.

**2.1.3.1.3 Porosidad del suelo.** Se refiere a los poros de este, la porosidad influye en el movimiento del aire y del agua. Los suelos sanos tienen muchos poros entre y dentro de los agregados. Los suelos de mala calidad tienen pocos poros visibles, grietas o agujeros. La forma de gestionar un suelo puede afectar a su porosidad.

**2.1.3.1.4 Química del suelo.** Las arcillas y la materia orgánica del suelo tienen cargas negativas, los cuales son atraídos por los nutrientes como el potasio y el amonio que tienen cargas positivas, lo que impide que se pierdan por lixiviación cuando el agua se desplaza por el suelo. (El nitrato tiene una carga negativa, por lo que no está protegido de la lixiviación en la mayoría de los

suelos). Los suelos pueden ser ácidos, alcalinos o neutros. El pH del suelo influye en la absorción de nutrientes y en el crecimiento de las plantas. Algunas plantas, como las patatas, crecen mejor en un suelo más ácido (pH de 5,0-6,0). Las zanahorias y las lechugas prefieren suelos con un pH neutro de 7,0. Los suelos pueden volverse más ácidos con el paso del tiempo a medida que los minerales se van lixiviando. A menudo se añade cal al suelo para hacerlo menos ácido.

**2.1.3.1.5 Color del suelo.** Los colores del suelo van del negro al rojo y al blanco. A veces incluso puede ser azul. El color del suelo procede principalmente de la materia orgánica y el hierro. La capa superior del suelo suele ser oscura debido a la materia orgánica. Un color uniforme y único indica que el suelo está bien drenado. Por el contrario, los puntos oxidados y las manchas grises (a veces incluso de color azul claro) indican un mal drenaje.

**2.1.3.2 Horizontes del suelo.** Se llama horizontes del suelo a una serie de estratos horizontales que se desarrollan en el interior de este y que presentan diferentes caracteres de composición, textura, adherencia, etc. El perfil del suelo es la ordenación vertical de todos estos horizontes.

**Figura 4***Horizontes del suelo*

*Nota.* El gráfico representa los horizontes del suelo con una breve descripción de cada uno.

Tomado de [Horizonte del Suelo - suelos de centroame \(google.com\)](https://www.google.com/search?q=Horizonte+del+Suelo+-+suelos+de+centroame),

Clásicamente, se distingue en los suelos completos o evolucionados tres horizontes fundamentales que desde la superficie hacia abajo son:

- **Horizonte A**, o zona de lavado vertical: Es el más superficial y en él enraíza la vegetación herbácea. Su color es generalmente oscuro por la abundancia de materia orgánica descompuesta o humus elaborado, determinando el paso del agua arrastrándola hacia abajo, de fragmentos de tamaño fino y de compuestos solubles. Está sujeto a bioturbación.
- **Horizonte B o zona de precipitado**: Carece prácticamente de humus, por lo que su color es más claro (pardo o rojo), en él se depositan los materiales arrastrados desde arriba,

principalmente, materiales arcillosos, óxidos e hidróxidos metálicos, etc., situándose en este nivel los encontraremos calcáreos áridos y las corazas lateríticas tropicales.

- **Horizonte C o subsuelo:** Está constituido por la parte más alta del material rocoso in situ, sobre el que se apoya el suelo, más o menos fragmentado por la alteración mecánica y la química (la alteración química es casi inexistente ya que en las primeras etapas de formación de un suelo no suele existir colonización orgánica), pero en él aún puede reconocerse las características originales del mismo.

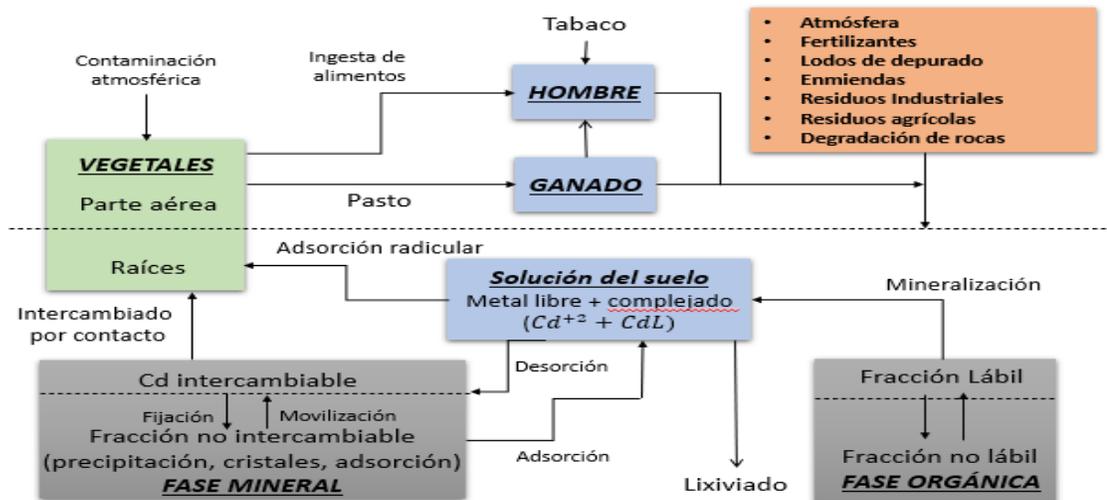
**2.1.3.3 Contaminación del suelo.** En los últimos años, la contaminación al suelo por metales pesados se ha venido convirtiendo en un asunto preocupante para la comunidad científica a nivel mundial, por la falta de control de calidad de los productos y por normas de control como política de estado. Los residuos sólidos son causantes de la contaminación al suelo por sus lixiviados que contienen metales pesados, considerados peligrosos para los ecosistemas y para la vida misma. Dichos metales pesados son fuertemente atraídos por el suelo, constituyendo un grave peligro para el medio ambiente. Generalmente, los metales pesados se adhieren fuertemente a la materia orgánica en la cual permanece inmóvil en el suelo y puede ser absorbido por las plantas, entrando así a la cadena alimenticia (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades,2014). Los metales pesados afectan bastante la calidad de los suelos arcillosos, especialmente a los agrícolas, por cuanto pueden infectar a los productos, muchos de ellos logran impedir la fotosíntesis y detener el desarrollo de las plantas. Para que exista un suelo contaminado a él se deben anexar materias extrañas, como basura, desechos tóxicos, productos químicos, y desechos industriales; ya que estas materias extrañas producen un desequilibrio físico, químico y biológico que afecta flora, fauna y seres humanos.

En conclusión, una aplicación directa de la técnica de espectroscopia de emisión de plasma inducido por láser con suelos tiene la finalidad de identificar los elementos químicos presentes en los suelos, y luego usar esta información para establecer un pretratamiento para la determinación de cadmio debido a las altas concentraciones en los alimentos agrícolas. La clasificación e identificación de la calidad de suelos permite definir políticas para el control y seguimiento de la contaminación, para el mejoramiento de la productividad en el sector agrícola o en otros usos de suelo como la opción de actuar como un filtro que protege la calidad del agua, así como del aire. Una aplicación orientada a la protección de la calidad del aire en base a la calidad del suelo es el secuestro del CO<sub>2</sub> en suelos para mitigar los efectos del calentamiento de la atmósfera.

#### **2.1.4 Cadmio**

El cadmio es un elemento químico que se encuentra en el grupo 12 de la tabla periódica, junto con el mercurio y el zinc. En su forma metálica pura es blando, dúctil y maleable, de color plateado claro. Cuando se calienta, se combina con oxígeno, azufre, fósforo y halógenos, y es fácilmente disuelto por ácidos. Se conoce la existencia en la naturaleza de ocho isótopos estables de cadmio y se han descrito once radioisótopos inestables de tipo artificial (Greenwood & Earnshaw, 2012).

El comportamiento químico del cadmio se asemeja al del zinc, pero es mucho más afín al azufre y más móvil en ambientes ácidos. En el medio natural el cadmio se encuentra con valencia 2+, por lo que en solución forma especies químicas tales como CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> y quelatos orgánicos (Kabata-Pendias, 2000). La solubilidad de las sales de cadmio en agua es muy variable; los haluros, el sulfato y el nitrato son solubles mientras que el óxido, el hidróxido y el carbonato son prácticamente insolubles (Badillo, 1985). A continuación, en la figura se ilustra la circulación de cadmio en el medio.

**Figura 5***Flujo del cadmio en el medio*

*Nota.* El gráfico representa la circulación del cadmio en el medio. (modificado de (McLaughlin & Singh, 1999)).

**2.1.4.1 El cadmio en los suelos.** El nivel promedio de cadmio en suelos se encuentra entre 0,07 y 1,1 mg/kg, con un nivel base natural que no supera los 0,5 mg/Kg (Kabata-Pendías, 2000). Algunos suelos pueden tener niveles de cadmio elevados debido a las rocas de las que se formaron tenían el elemento en su composición. Una de las vías de incorporación del cadmio a los suelos agrícolas es la fertilización fosfática. Las rocas fosfóricas, que son la materia prima de todos los fertilizantes fosfáticos, contienen niveles de metales pesados que varían según su origen geográfico, pero que generalmente son superiores al promedio de la corteza terrestre. Los metales permanecen en una proporción importante en los fertilizantes industriales y posteriormente son aplicados al suelo junto con el fósforo. Otra vía de incorporación de las aguas residuales urbanas se obtienen lodos que por su contenido de nutrientes son usados en la fertilización de algunos cultivos y que debido a sus altos niveles en materia orgánica se ha comprobado que pueden ser

útiles en la recuperación de suelos afectados por procesos de desertificación, de acuerdo con el estudio realizado por la universidad de Sevilla, España (Marcano, 2011).

Entre los metales pesados que pueden estar presentes en los lodos, el cadmio es el que genera más riesgos ambientales por su movilidad en los suelos y la facilidad con que es absorbido por las plantas. Algunas fuentes de contaminación con cadmio a escala local y con menor incidencia en los suelos destinados a cultivos, son los aportes aéreos, en forma de polvo y vapores, provenientes de explotaciones mineras, de fundiciones de metales y de plantas incineradoras.

El cadmio de origen antropogénico, generalmente presente en los horizontes superficiales, será más disponible que el proveniente de la degradación de rocas, pero su absorción por las plantas depende de factores del suelo y del cultivo. Aquellos factores y condiciones del suelo que favorezcan la movilidad del elemento también facilitarán la absorción por las plantas, mientras que los que contribuyan a su retención por la matriz del suelo disminuirán la disponibilidad del elemento. En general, dichos factores y condiciones serían: mientras mayor sea el pH del suelo, mayor será la retención del cadmio. Hay varias razones para ello, entre ellas la formación de especies con menor densidad de carga negativa por la unión del ion metálico con los iones  $\text{OH}^-$  y el incremento de las cargas negativas en la superficie de óxidos o de otros materiales de carga variable donde el ion metálico puede adsorberse. También la presencia de carbonatos contribuye a la retención del cadmio en formas poco disponibles para las plantas (Marcano, 2011).

Por otro lado, la mineralogía de los suelos también puede ser determinante en la disponibilidad de cadmio para las plantas. Los suelos que posean elevada capacidad de intercambio catiónico bien sean por su material parental o su proceso edafogénico, tendrán también una mayor capacidad para retener cadmio. La cantidad de cadmio nativo en los suelos generalmente sigue el orden natural de la evolución de éstos, con los valores más bajos en los suelos más evolucionados,

de pH ácido, bajos valores de CIC (centimoles de carga por kg de suelo) y textura gruesa (García et al., 2012). De igual modo, la materia orgánica puede tener efectos opuestos sobre la disponibilidad de cadmio. Es decir, la fracción soluble puede acomplejar el cadmio, facilitar su movilidad en el suelo y al mineralizarse, dejar al metal en forma más disponible para las plantas. En cambio, la fracción orgánica más estabilizada, más resistente a la mineralización, puede retener los metales pesados en general, y en particular el cadmio, en formas no disponibles para las plantas. Esta ambivalencia de la materia orgánica en cuanto a la disponibilidad de los metales pesados se refleja en la existencia de dos hipótesis, ambas sustentadas por resultados experimentales, sobre el efecto de la aplicación en suelos agrícolas de lodos residuales (Marcano, 2011).

**2.1.4.2 Ingreso del cadmio en la cadena trófica.** Químicamente, el cadmio se puede encontrar disuelto en el agua contenida en el suelo, adsorbido en superficies orgánicas e inorgánicas, formando parte de minerales, precipitado con otros compuestos del suelo o incorporado a estructuras biológicas. Sin embargo, la biodisponibilidad del cadmio para la planta depende de numerosos factores físicos, químicos y biológicos que modifican su solubilidad y el estado del metal en el suelo. Uno de los principales factores es el pH del suelo, el potencial redox, la temperatura y el contenido en arcillas, materia orgánica, y agua. Por último, es importante destacar el tipo de cultivo del que se trate; ya que no todas las plantas acumulan cadmio en igual medida (Rodríguez-Serrano et al., 2008).

**2.1.4.3 Efectos en la salud por ingestión de cadmio.** Actualmente los agricultores han tenido problemas en sus exportaciones debido a la presencia de cadmio en los suelos y por ende en el Cacao el cual es una de las principales materias primas del chocolate, productos que se encuentran en la canasta familiar.

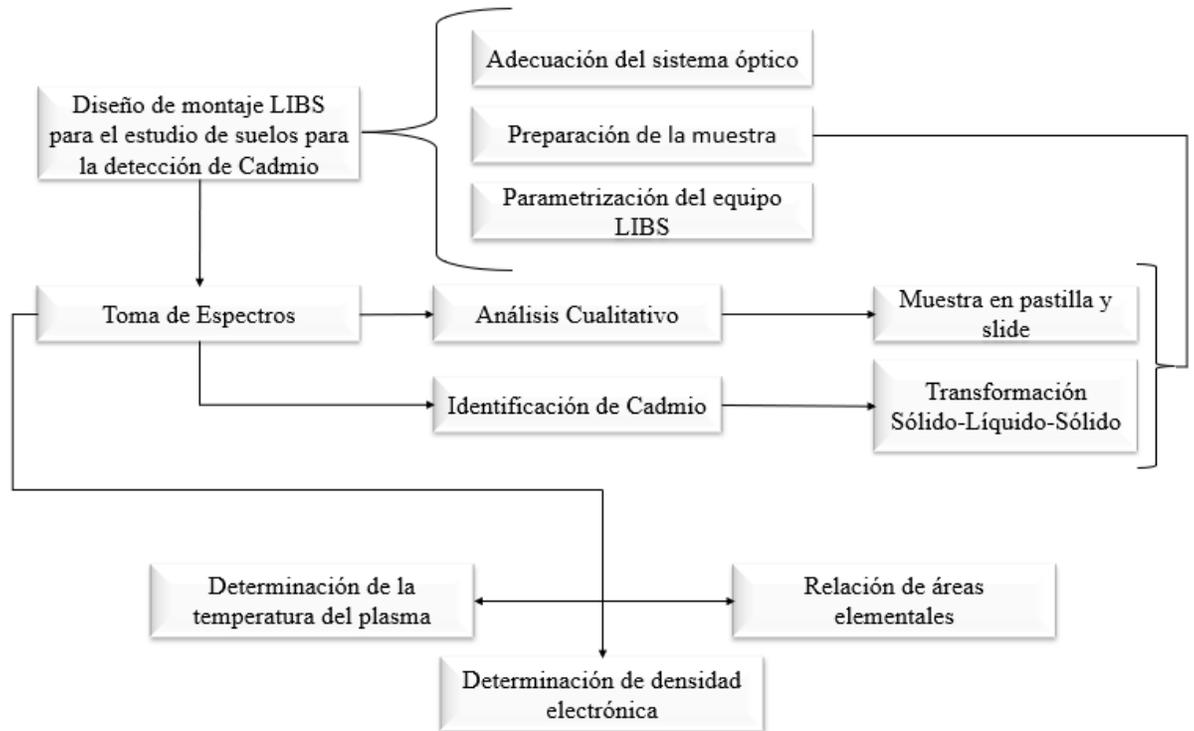
La toxicidad de los metales pesados se puede definir como elevada, tanto para microorganismos como para animales y plantas. Los metales pesados pasan del suelo a las plantas, y de ahí a los mamíferos. El problema esencial es que debido a la semejanza entre muchos contaminantes y las trazas esenciales, las células pueden incorporar elementos tóxicos que quedan dentro de ellas o incorporados en su membrana causando un daño letal. En humanos, en general, crean problemas en los tejidos reproductivos y en desarrollo, de tal manera que existe un riesgo de exposición en útero (teratógenos) y primeros años de vida (acumulación). Entre los efectos conocidos tenemos: bronquitis; enfisema; nefrotoxicidad; infertilidad; cáncer de próstata; alteraciones neurológicas; hipertensión; enfermedades vasculares; óseas; entre otras. (Navarro-Aviñó et al., 2007)

La ingestión de Cadmio genera problemas en la salud, los efectos tóxicos del cadmio se manifiestan principalmente en los huesos, los riñones y los pulmones. Entre los daños que produce en estos órganos podemos citar osteomalacia y necrosis del tejido renal. La semivida del cadmio en el cuerpo es de 10 a 30 años y su excreción es lenta. En cuanto a las manifestaciones gastrointestinales, la administración oral de 10 mg de cadmio puede originar trastornos gastroduodenales con náusea y vómito como respuesta inmediata, aunque la dosis oral aguda con efectos mortales para un adulto es superior a 350 mg. Otros síntomas de consideración son: diarrea, dolor abdominal y muscular y salivación. (García et al., 2012)

A nivel molecular el cadmio es un conocido bloqueador del calcio en la membrana plasmática. En general, se sabe que desplaza al calcio y al cinc en determinadas proteínas además de causar estrés oxidativo. El resultado de todo ello suele ser un daño severo en el ADN y en los lípidos (Navarro-Aviñó et al., 2007).

### 3. Desarrollo Experimental

El estudio de suelo para la detección de cadmio por LIBS se basó en la metodología que aparece ilustrada en el siguiente diagrama.



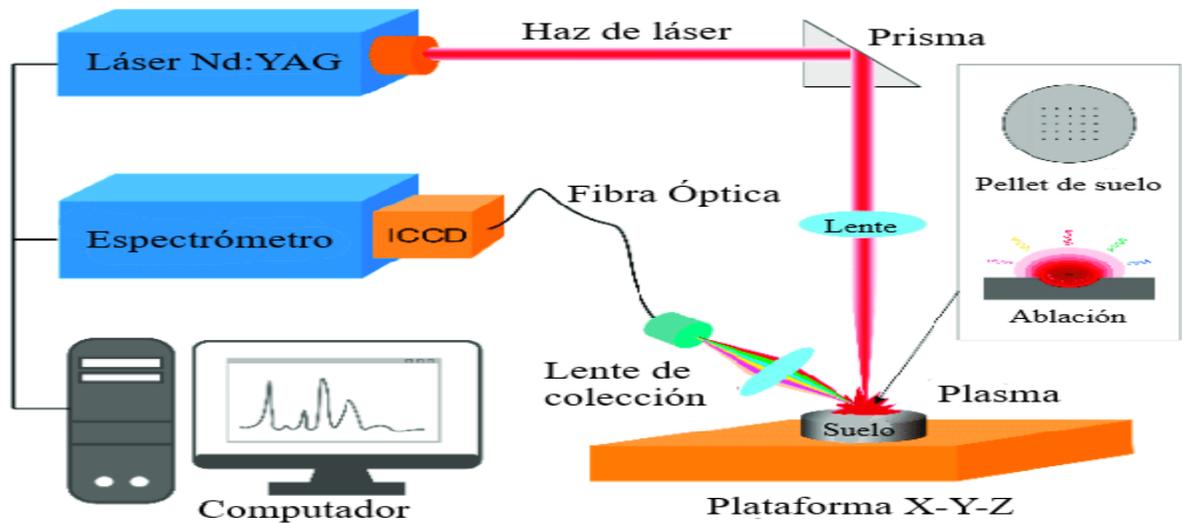
#### 3.1 Montaje Experimental

En las figuras 6 y 7, se puede observar el esquema general del montaje utilizado para el análisis de suelos; con el cual se realizó el análisis cualitativo y para la señal obtenida para cada una de las ventanas es el resultado de 50 acumulaciones para las pastillas sin/con pretratamiento y 100 acumulaciones para la parte líquida del pretratamiento SLST y la implementación de una metodología para la detección de cadmio de muestras que provienen donde se cultiva cacao del departamento de Santander.

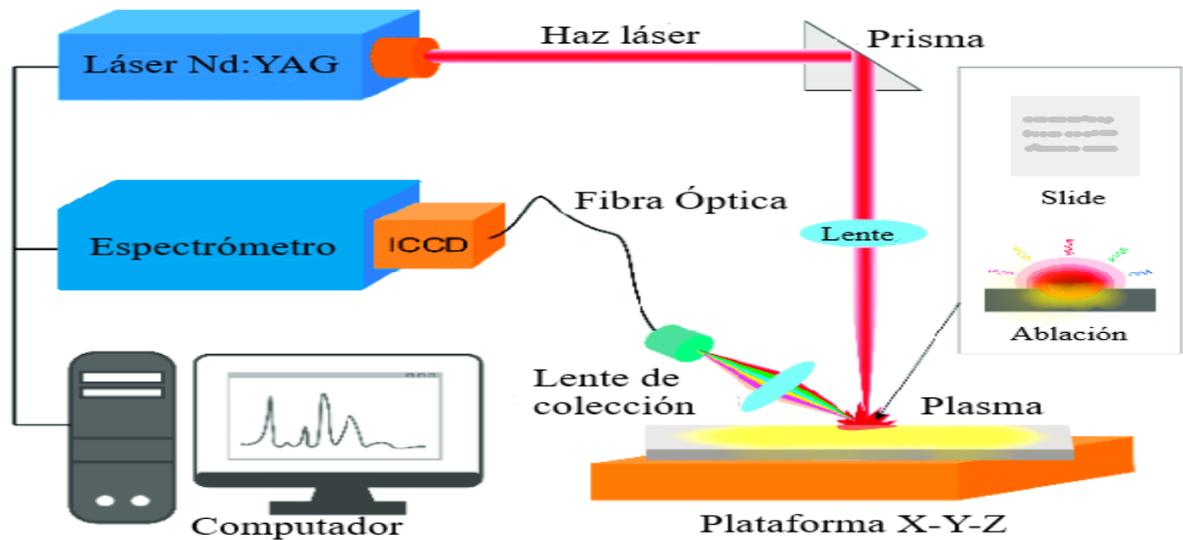
Para la detección de las líneas de emisión de Cadmio se evaluaron los parámetros instrumentales y experimentales; los instrumentales fueron el tiempo de retraso (o retardo) el cual se evaluó entre 200 ns , 400 ns y 1.2  $\mu$ s y la distancia entre lente-muestra entre 19 cm y 20 cm; los parámetros experimentales de acuerdo a la transformación sólido-líquido-sólido son el ultrasonido (se evaluó entre 5 min a 20 min en intervalos de 5 min) y por último la relación entre suelo:volumen de la solución de HCl en el rango de 1:3 a 1:6 aumentando de 1 ml el volumen de la solución.

**Figura 6**

*Montaje experimental 1*



*Nota.* Este montaje se estudia el suelo en presentación de pastilla para la detección de cadmio.

**Figura 7***Montaje experimental 2*

*Nota.* Este montaje se estudia el suelo con el pretratamiento sólido-líquido-sólido para la detección de cadmio.

### 3.1.1 El láser Nd: YAG

Por lo general, se utiliza la longitud de onda de 1064 nm porque proporciona la mayor densidad de potencia. (Figura 8).

**Figura 8**

*Q-smart con fuente de alimentación e interfaz Q-touch*



*Nota.* El Q-smart 850 es el nuevo láser Nd:YAG pulsado de Quantel. Controlado por la almohadilla Q-Touch, es un sistema láser de alta energía y rentable.

En la tabla 1, se muestra las especificaciones del equipo Q-smart 850:

**Tabla 1**

*Especificaciones del Q-smart 850*

<b>Tasa de repetición (Hz)</b>		<b>10</b>	<b>10-SLM (actualizable in situ)</b>
<b>Energía por pulso (mJ)</b>	1064 nm	850	700
	532 nm	430	290/340
	355 nm	230	135
	266 nm	100	60
	213	20	a petición
<b>Duración del pulso (ns)</b>	1064 nm	~ 6	
<b>Divergencia del haz (mrad)</b>	1064 nm	< 0.5	
<b>Dimensiones en mm (H x L x W)</b>	Cabezal del láser	147 x 526 x 125	ver esquema
	Módulos armónicos	99 x 123 x 125	
	Suministro de energía	513 x 507 x 283	
<b>Peso en Kg</b>	Cabezal del láser	7	
	Suministro de energía	27	

*Nota.* Esta tabla muestra las especificaciones de fábrica Q-smart 850.

Los parámetros en los cuales fue operado el láser en este estudio son los siguientes:

**Tabla 2**

*Parámetros experimentales de operación del láser Nd:YAG*

PARÁMETRO	VALOR
Longitud de onda del láser	1064 nm
Tiempo retraso	400 ns
Tiempo de exposición	0.030 $\mu$ s
Número de disparos	100
Energía	500 mJ

*Nota.* Esta tabla muestra las especificaciones de fábrica Q-smart 850.

**Figura 9**

*Fotografía del láser pulsado Nd: YAG (Q-smart (850 mJ))*



*Nota.* Láser pulsado Nd: YAG (Q-smart (850 mJ) de 1064 nm).

### 3.1.2 Espectrómetro

Se empleó un espectrómetro (Andor TM Technology SR500i-A, figura 10) tipo Czerny-Turner de 0,5 m de distancia focal, con hendidura de entrada variable. Este espectrómetro está dotado con un sistema de recolección de tres rejillas de difracción de 300, 1200 y 2400 líneas por milímetro, las dos primeras con blaze en 500 nm y la tercera con blaze en 300 nm como sistema dispersor, de manera que logra una dispersión lineal recíproca de aproximadamente 1.7 nm/mm. En este, la radiación recogida de la emisión del plasma es separada en sus diferentes componentes espectrales y redirigida hacia el sistema de detección. (Figura 11).

#### Figura 10

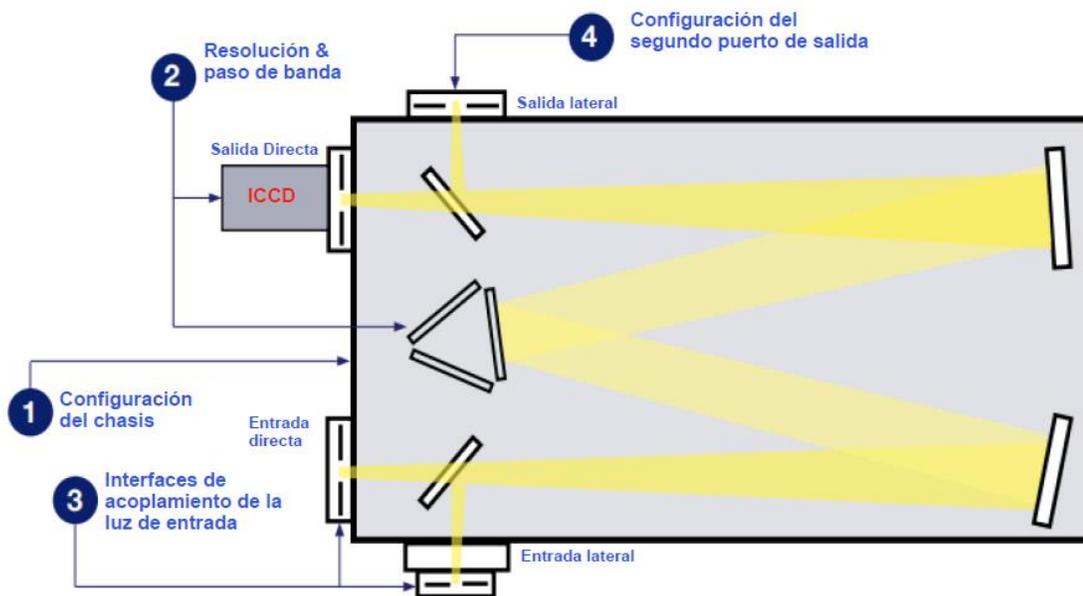
*Espectrómetro Andor TM Technology SR500i-A*



*Nota.* Como sistema de detección se utilizó una cámara ICCD (Intensified CCD) iStart 720 Gen II de Andor Technology, de 1024 x 256 pixeles y con detectores de 26 x 26  $\mu\text{m}$ .

**Figura 11**

*Configuración del sistema Andor TM Technology SR500i-A*



*Nota.* Configuración óptica del espectrómetro Andor TM Technology SR500i-A.

### 3.1.3 Preparación de muestras

**3.1.3.1 Pastilla.** De manera preliminar se tomaron espectros en modo *Accumulate* en las ventanas donde se encuentra las líneas analíticas del cadmio con la menor interferencias de otros elementos que tiene altas concentraciones en la muestra de estudio. Se emplearon 21 suelos que fueron suministradas por el laboratorio químico de suelos, cada muestra fue macerada hasta la obtención de un polvo fino parte fue liofilizado, luego se pesan 500 mg, la cual es depositada en la matriz del molde de la pastilla, cuyas dimensiones fueron de 13 mm de diámetro y aproximadamente 2 mm de grosor. Esto se realizó mediante compresión hidráulica, usando una presa (figura 12), con la cual se aplicaron 1015.26 PSI por 2 minutos de presión para la elaboración de cada pastilla (liofilizada y no liofilizada).

**Figura 12**

*Prensa hidráulica empleada para la preparación de las pastillas*



*Nota.* Prensa hidráulica con la matriz para hacer las pastillas.

**3.1.3.2 Pretratamiento sólido-líquido-sólido.** En la detección de cadmio en suelos en forma de pastilla no se detecta la señal debido a la interferencia de elementos muy abundantes en la muestra como lo son el Fe y Ti (Yi et al., 2018). Para disminuir dichas interferencias se hizo un pretratamiento, el cual consiste agregar una solución de HCl a la muestra, luego pasarla por ultrasonido, después por centrifugado para separar las dos fases, luego extraer el sobrenadante para ir haciendo capas con el sobrenadante sobre el porta-muestras (Slide) y se va calentando cada capa en un intervalo de tiempo de 10 min con una temperatura entre 60 – 70 °C y por último se procede analizar la composición elemental y la detección de las líneas de emisión del cadmio del porta-vidrio con LIBS. (Ver figura 13).

**Figura 13**

*Esquema del proceso transformación sólido-líquido-sólido*



*Nota.* Proceso para la extracción de Cadmio en suelos para la detección de las líneas de emisión.

## **4. Resultados y Análisis de Resultados**

### **4.1 Pruebas preliminares y selección de espectros**

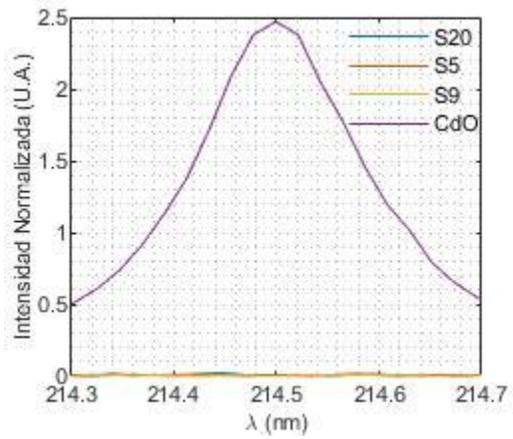
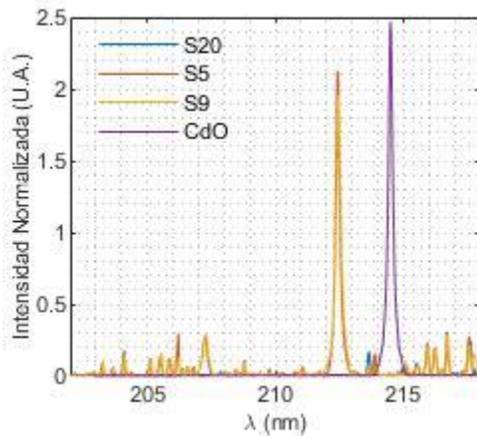
#### **4.1.1 Pastilla**

En la figura 14 (a, b y c) se observan espectros superpuestos de tres tipos de suelos y el espectro de una pastilla de Cadmio de las ventanas 214 nm (a), 226 nm (b) y 340 nm (c), las cuales (a) y (b) presentan espectros con menores interferencias con otros elementos en comparación a espectro (c) presenta mayores interferencias, dichas muestras tienen de acumulaciones 50 y 1 pulso respectivamente.

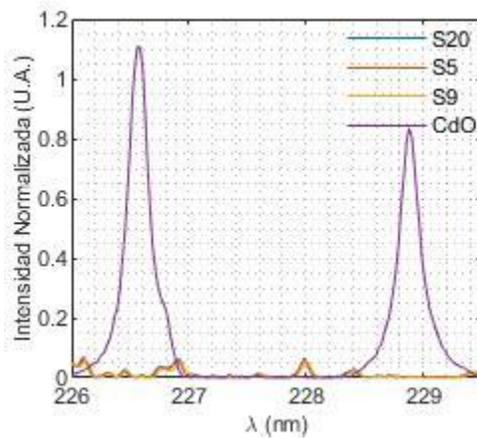
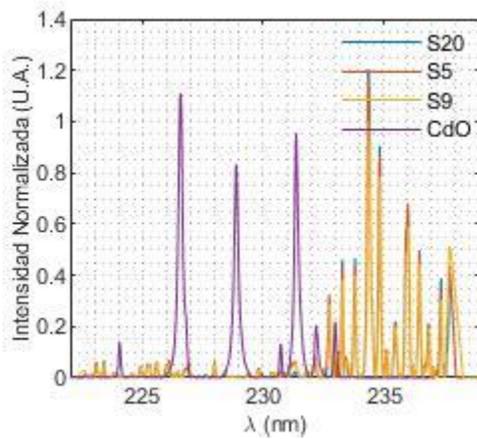
**Figura 14**

*Espectros de las ventanas 214, 226 y 340 de suelos comparados con pastilla de Cadmio*

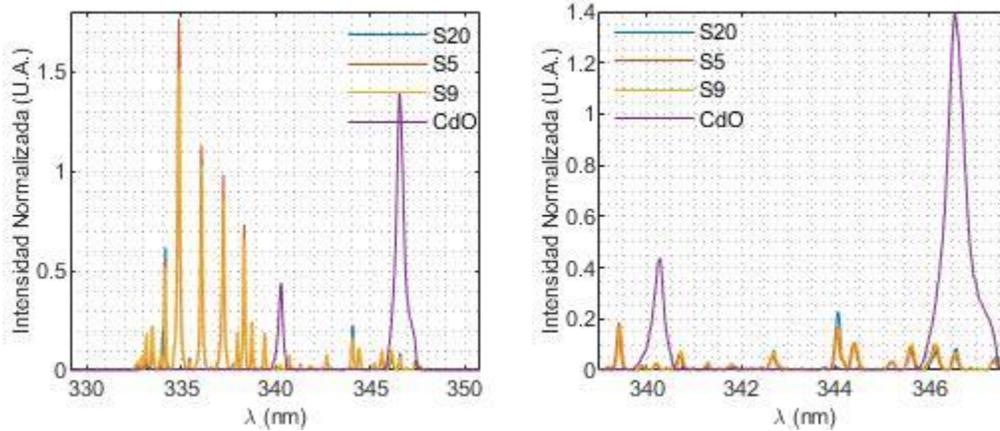
a)



b)



c)



*Nota. a) Los espectros corresponden a la ventana 214 donde la línea de emisión del cadmio está ubicada en 214.49 nm, b) Los espectros corresponden a la ventana 226 donde se encuentran varias líneas de emisión del cadmio, pero los de estudio son 226.56 nm y 228.88 nm; c) por último es la ventana 340 donde se encuentran las líneas de emisión de cadmio 340.27 nm y 346.53 nm.*

Como se observa en la ventana 214 (figura 14(a)), a línea de emisión del cadmio en 214.49 nm no se detecta en ningún espectro de los tres suelos, aunque esta ventana no presenta muchas interferencias de otros elementos; la detección de cadmio se puede deber a dos aspectos en primer lugar, puede ser que los suelos no tengan cadmio o puede ser que la concentración de cadmio es menor al límite de detección de este sistema LIBS. Por el contrario, en las otras ventanas en las líneas de emisión 226.56 nm, 340.27 nm y 346.53 nm se observa que hay señales de cadmio en los suelos, pero no se puede asegurar con certeza que correspondan a cadmio debido a que en esas ventanas se presentan picos muy intensos de hierro y titanio y pueden estar interfiriendo con la señal del cadmio y para 228.88 nm ocurre lo mismo que la línea de emisión 214.49 nm. Por ello se decidió, implementar el proceso de pretratamiento de la muestra conocido como transformación sólido-líquido-sólido (Yi et al., 2018) la cual se explica en la otra subsección 4.1.2.

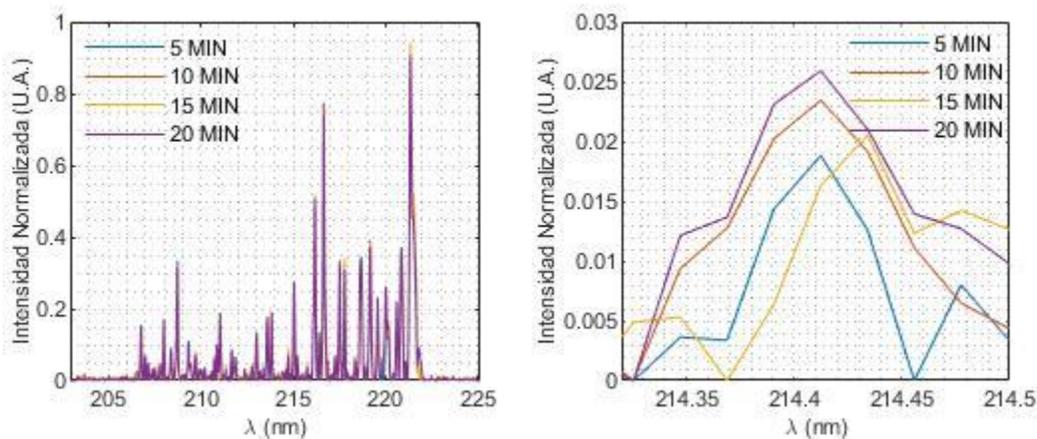
#### 4.1.2 Pretratamiento sólido-líquido-sólido

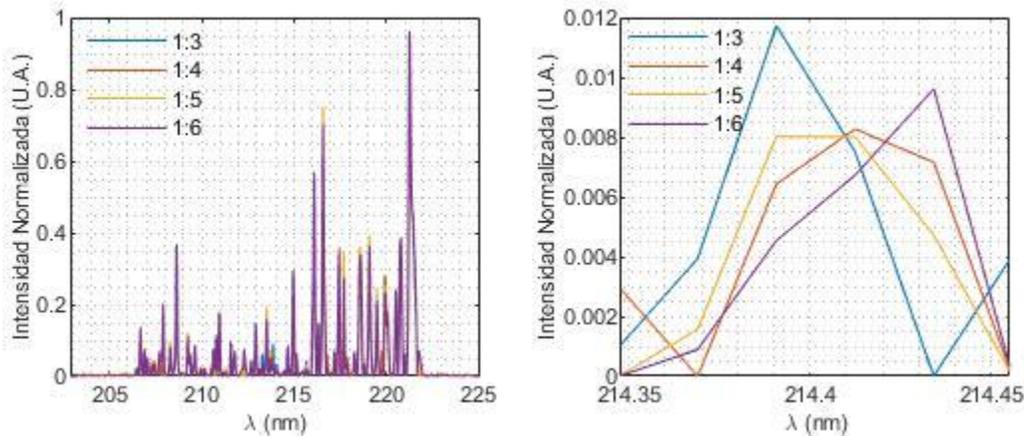
Para detectar los metales pesados disponibles en el suelo mediante LIBS y mejorar sus límites de detección, se propuso un método de pretratamiento de muestras sencillo y de bajo coste denominado transformación sólido-líquido-sólido (SLST) (Yi et al., 2018). El cual consiste en la extracción de metales pesados disponibles del suelo mediante la adición de una solución de ácido inorgánico como el HCl, junto con la vibración ultrasónica y centrifugación para posteriormente depositar el sobrenadante en un sustrato el cual puede corresponder como en este caso a un porta-objetos o slide de vidrio.

El pretratamiento SLST implementado en este proyecto de investigación consistió en agregar una solución de HCl a la muestra con una cierta relación, en este caso se varió la relación entre 1:3 a 1:6 y el ultrasonido entre 5 min a 20 min (intervalos de 5 min) para obtener la mejor relación entre señal-ruido en la línea de emisión de cadmio (Ver figura 15), el centrifugado para separar las dos fases fue con un tiempo de 10 min con 8000 rpm y por último con 5 capas de líquido en el *Slide* con una temperatura de secado de 60 °C.

**Figura 15**

*Espectros de la ventana 214 de un suelo con el pretratamiento*





*Nota. Los dos primeros espectros es variando el ultrasonido entre 5 y 20 min (en intervalos de 5 min) y los otros dos es variando la relación de suelo: solución de HCl (1:3, 1:4, 1:5 y 1:6).*

De acuerdo a la figura 15, el tiempo de ultrasonido en el cual se logra observar líneas más definidas y con una mayor intensidad es de 10 min o 20 min en nuestro caso se decidió trabajar en 10 min por practicidad y en la relación suelo:solución de HCl se trabajó con 1:5 (La cantidad de suelo de trabajo fue de 1 gr entonces por la relación fueron 5 ml de Solución de HCl), debido que presenta un buen perfil de la línea de emisión comparadas con las otras que presentaran un corregimiento de la longitud de onda de emisión del cadmio.

Aunque en las gráficas de la figura 15 (ultrasonido y relación de suelo:solución) no es posible discernir si la línea de emisión corresponde al Cd, respecto a la señal del ruido de fondo, debido a que no se tiene información con otra técnica espectroscópica si ese tipo de suelo tiene concentraciones de cadmio o no, por ende, se decidió agregar a la muestra una concentración de referencia para detectar la señal de cadmio para verificar con certeza el SLST. Entonces el cálculo de la concentración final de Cd agregado fue:

$$V_i = 0.25 \text{ ml de CdCl}_2$$

$$V_f = 0.25 \text{ ml de CdCl}_2 + 5 \text{ ml de solución de HCl} = 5.25 \text{ ml solución total}$$

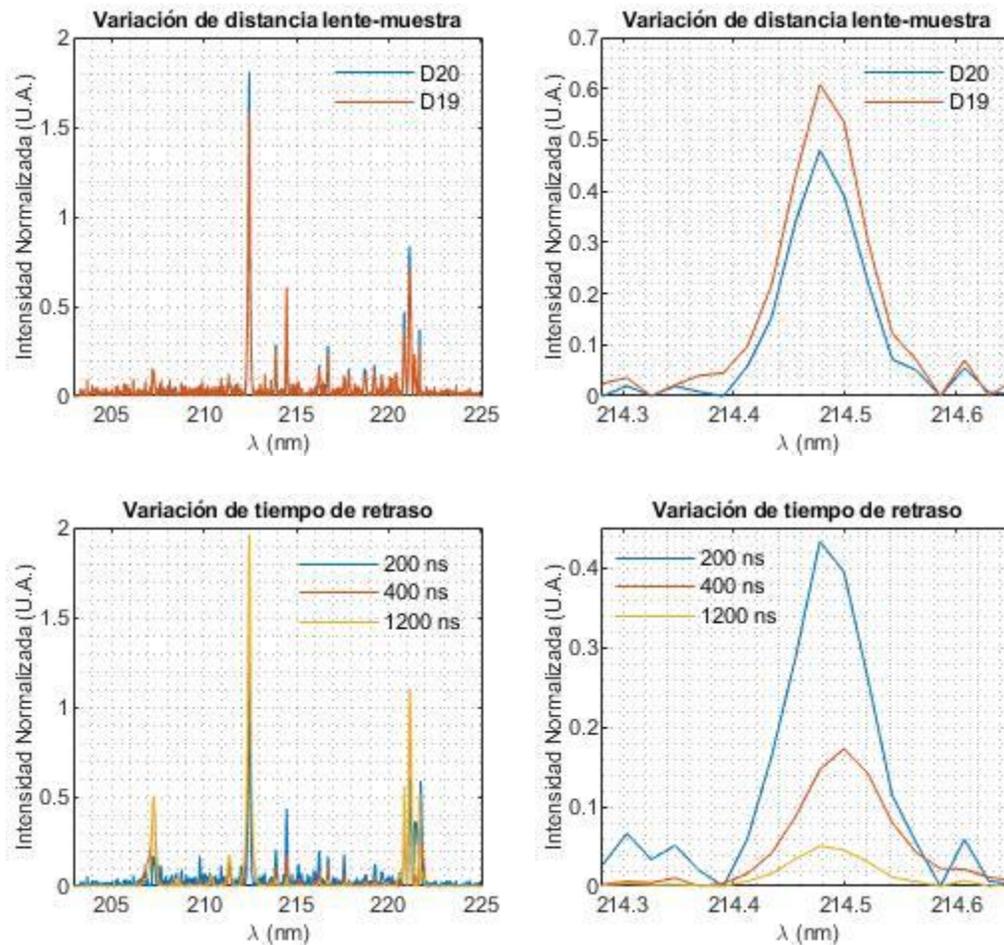
$$C_1 = 100 \text{ ppm}$$

$$C_f = \frac{0.25(100)}{5.25} = 4.76 \text{ ppm}$$

Ahora con el método SLST estandarizado se evaluaron los parámetros óptimos del montaje como el tiempo de retraso y la distancia entre el lente a la muestra. En las siguientes figuras muestran variaciones entre los dos parámetros mencionados anteriormente.

**Figura 16**

*Variación de la distancia entre lente- muestra y el tiempo de retraso*



*Nota. La variación de la distancia entre lente-muestra se tomaron espectros de 19 cm y 20 cm; en la variación de tiempo de retraso fueron de 200 ns- 400 ns – 1200 ns.*

En la figura 16 se puede observar una mayor intensidad y un excelente perfil para la línea de emisión del cadmio en la distancia entre lente-muestra que presenta mayor intensidad en la línea de emisión de cadmio es de 19 cm, cabe mencionar que el plasma generado se forma en toda la superficie si fuera mayor esa distancia el plasma se generaría antes de llegar a la muestra. Respecto al tiempo de retardo, se evidencia que a medida aumenta el tiempo de retardo, la línea de emisión del cadmio decrece su intensidad esto se debe a que el tiempo de observación del plasma representa un período en el que el movimiento de partículas inicialmente es caótico y va disminuyendo y según la literatura (Yi et al., 2018) la señal del cadmio se da en etapas tempranas del plasma como se nota en 200 ns tiene una alta intensidad pero se decidió trabajar a 400 ns debido a que el límite del equipo es de 200 ns y puede que cuando se calcule la temperatura del plasma con el criterio de LTE puede no cumplirse dicho criterio.

#### **4.2 Análisis Cualitativo**

Al comparar los espectros de 3 muestras de las 21 muestras, se encontró que todas presentaron las mismas líneas de emisión, pero con diferentes intensidades tanto para pastilla como para las dos fases del pretratamiento. Los elementos encontrados fueron:

- Carbono
- Aluminio
- Silicio
- Hierro
- Magnesio
- Calcio
- Titanio

- Estroncio
- Cromo
- Manganeso
- Bario
- Sodio
- Litio

Las líneas de emisión son el resultado de la generación de fotones cuando una especie (atómica o iónica) pasa de un estado excitado a uno de menor energía, las longitudes de onda de emisión de un elemento están caracterizadas por un estado superior e inferior de energía, un factor de probabilidad de la transición y el peso estadístico del estado de menor energía, estos parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de gran cantidad de elementos se encuentran reportados en bases de datos (NITS).

También cabe mencionar que el corrimiento que se presenta en las líneas de emisión se debe a los procesos de la formación del plasma, de recombinación y los efectos de matriz de estudio. En las siguientes tablas se muestran las longitudes de onda para las líneas de emisión de los elementos encontrados para los dos procesos y en la otra sus respectivos errores.

**Tabla 3**

*Líneas de emisión encontradas en la muestra*

Especie	$\lambda$ reportada por la NITS [nm]	$\lambda_{\text{exp}}$ de ST [nm]	$\lambda_{\text{exp}}$ de CT [nm]	$\lambda_{\text{exp}}$ de Slide [nm]	$\lambda_{\text{exp}}$ de *	$\lambda_{\text{exp}}$ de **
<b>C I</b>	193.09	193.083	193.083	193.152	193.083	193.152
<b>Mg I</b>	285.212	285.202	285.181	285.202	285.202	285.224
<b>Si I</b>	288.157	288.173	288.151	288.173	288.173	288.173
<b>Mn II</b>	293.305	293.282	293.282	293.304	-	293.304
<b>Mn II</b>	293.93	293.904	293.904	293.925	-	293.925

<b>Mn II</b>	294.92	294.910	294.889	294.910	-	294.910
<b>Fe I</b>	371.993	371.971	371.971	371.971	371.971	371.992
<b>Fe I</b>	373.486	373.479	373.458	373.479	373.458	373.5
<b>Fe I</b>	373.713	373.688	373.688	373.688	373.688	373.73
<b>Fe I</b>	374.556	374.545	374.545	374.545	374.545	374.566
<b>Fe I</b>	374.948	374.922	374.922	374.922	374.922	374.963
<b>Ca II</b>	393.366	393,319	393.361	393.318	393,340	393.297
<b>Al I</b>	394.4	394.404	394.425	394.402	394.425	394.381
<b>Al I</b>	396.152	396.176	396.196	396.150	396.176	396.129
<b>Ca II</b>	396.847	396.8	396.842	396.815	396.821	396.795
<b>Mn I</b>	403.076	403.064	403.105	403.072	-	403.051
<b>Mn I</b>	403.307	403.291	403.333	403.299	-	403.278
<b>Mn I</b>	403.449	403.436	403.477	403.443	-	403.443
<b>Mn I</b>	404.136	404.118	-	404.124	-	-
<b>Sr II</b>	421.552	421.498	421.519	421.535	421.519	421.556
<b>Cr I</b>	427.48	427.502	427.461	-	427.481	-
<b>Cr I</b>	428.973	428.936	428.936	-	428.936	-
<b>Ba II</b>	455.403	455.419	455.459	455.463	455.439	455.443
<b>Ti I</b>	498.173	498.237	498.237	-	498.217	498.256
<b>Ti I</b>	499.106	499.158	499.177	-	499.158	499.177
<b>Ti I</b>	499.95	500.019	500.019	-	500.019	-
<b>Ti I</b>	500.72	500.781	500.801	-	500.781	-
<b>Ti I</b>	501.427	501.504	501.504	-	501.484	501.504
<b>Na I</b>	588.995	588.976	588.994	589.048	589.012	589.048
<b>Na I</b>	589.592	589.587	589.587	589.641	589.605	589.641
<b>Li I</b>	670.776	670.774	670.774	670.774	670.774	670.789

*Nota.* Como indica la tabla, los valores son las líneas de emisión para cada matriz de la muestra, Dónde (ST) corresponde a la pastilla de suelo, (CT) corresponde a la fracción solida remanente resultado del proceso de transformación SLST, (Slide) corresponde a la fracción líquida o sobrenadante del proceso de transformación. Cabe aclarar que el SLTS fue con solución de HCl y por último se hizo un adicional que en vez de solución solo fuese HCl entonces \* (parte sólida) y \*\* (parte líquida).

**Tabla 4***Porcentajes de errores de las líneas de emisión encontradas en la muestra*

Especie	% Error				
	ST	CT	Slide	*	**
<b>C I</b>	0.004	0.004	0.032	0,004	0,032
<b>Mg I</b>	0.004	0.011	0.004	0.004	0.004
<b>Si I</b>	0.006	0.002	0.006	0.006	0.006
<b>Mn II</b>	0.008	0.008	0	-	0
<b>Mn II</b>	0.009	0.009	0.002	-	0.002
<b>Mn II</b>	0.003	0.011	0.003	-	0.003
<b>Fe I</b>	0.006	0.006	0.006	0.006	0.000
<b>Fe I</b>	0.002	0.007	0.002	0.007	0.004
<b>Fe I</b>	0.007	0.007	0.007	0.007	0.005
<b>Fe I</b>	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
<b>Fe I</b>	0.007	0.007	0.007	0.007	0.004
<b>Ca II</b>	0.012	0.001	0.012	0.007	0.018
<b>Al I</b>	0.001	0.006	0.001	0.006	0.005
<b>Al I</b>	0.006	0.011	0.001	0.006	0.006
<b>Ca II</b>	0.012	0.001	0.008	0.007	0.013
<b>Mn I</b>	0.003	0.007	0.001	-	0.006
<b>Mn I</b>	0.004	0.006	0.002	-	0.007
<b>Mn I</b>	0.003	0.007	0.001	-	0.001
<b>Mn I</b>	0.004	-	0.003	-	-
<b>Sr II</b>	0.013	0.008	0.004	0.008	0.001
<b>Cr I</b>	0.005	0.004	-	0	-
<b>Cr I</b>	0.009	0.009	-	0.009	-
<b>Ba II</b>	0.004	0.012	0.013	0.008	0.009
<b>Ti I</b>	0.013	0.013	-	0.009	0.017
<b>Ti I</b>	0.010	0.014	-	0.010	0.014
<b>Ti I</b>	0.014	0.014	-	0.014	-
<b>Ti I</b>	0.012	0.016	-	0.012	-
<b>Ti I</b>	0.015	0.015	-	0.011	0.015
<b>Na I</b>	0.003	0	0.009	0.003	0.009
<b>Na I</b>	0.001	0.001	0.008	0.002	0.008
<b>Li I</b>	0	0	0	0	0.002

*Nota.* Como indica la tabla, son los porcentajes de errores de las líneas de emisión experimental para cada matriz de la muestra calculadas respecto a la base de datos de NITS.

Ahora suponiendo equilibrio termodinámico local (LTE) y las mejores condiciones ópticas, se calcularon las áreas de las líneas de emisión procedentes del plasma producido por el láser se pueden utilizar para comprobar el comportamiento de los elementos en las diferentes matrices sin/con tratamiento (Tabla 5).

**Tabla 5**

*Áreas bajo las líneas espectrales*

Especie	Áreas bajo las líneas espectrales [U.A]				
	ST	CT	Slide	*	**
<b>Cl</b>	1396.07	875.137	755.516	227.782	999.705
<b>Mg I</b>	30214.9	17325.7	9988.03	2956.54	15617.6
<b>Si I</b>	103413	63695.6	13886.2	13282.1	4815.62
<b>Mn II</b>	1355.7	424.926	3136.4	-	519.773
<b>Mn II</b>	2236.65	756.956	3969.06	-	776.24
<b>Mn II</b>	6177.81	2770.7	7715.14	-	3950.57
<b>Fe I</b>	3794.26	2201.35	519.025	399.855	2226.28
<b>Fe I</b>	7333.86	3797.33	767.67	781.682	3524.54
<b>Fe I</b>	2209.29	1057.96	1098.96	307.097	2444.36
<b>Fe I</b>	2628.84	1431.44	265.078	269.871	1500.4
<b>Fe I</b>	7966.95	4326.3	865.308	420.792	4279.62
<b>Ca II</b>	12973	8835.62	33134.4	7075.27	39710.3
<b>Al I</b>	52084.7	32051.5	9691.68	7814.33	6056.97
<b>Al I</b>	67821.6	40997.1	15321.3	11019.7	9094.12
<b>Ca II</b>	3586.88	2049.25	16685.4	2534.75	22906.8
<b>Mn I</b>	627.106	280.609	397.426	-	219.615
<b>Mn I</b>	270.391	114.804	218.63	-	72.421
<b>Mn I</b>	144.524	90.481	125.071	-	23.845
<b>Mn I</b>	258.7	-	204.308	-	-
<b>Sr II</b>	653.865	479.824	164.42	185.642	153.988
<b>Cr I</b>	117.989	101.441	-	113.065	-
<b>Cr I</b>	95.84	73.25	-	35.41	-
<b>Ba II</b>	6444.83	2589.83	1874.84	1146.54	800.121
<b>Ti I</b>	3370.03	1731.08	-	1346.21	283.202
<b>Ti I</b>	2443.32	1440.3	-	1002.45	201.65
<b>Ti I</b>	1763.01	916.432	-	787.215	-
<b>Ti I</b>	2201.67	1229.26	-	820.502	-
<b>Ti I</b>	1693.53	936.833	-	740.818	130.638

<b>Na I</b>	4246.46	3626.15	20175.6	2375.23	10252.8
<b>Na I</b>	2282.38	2420.78	11675.8	1304.53	6036.45
<b>Li I</b>	1242.72	1181.55	207.309	428.48	320.475

*Nota.* Como indica la tabla, son las áreas de las líneas de emisión experimental para cada matriz.

En la tabla se corrobora que al aplicar el SLST en la fase líquida con solución de HCl la intensidad de los metales que interfieren con el cadmio (Fe y Ti) disminuyen por ende algunos elementos que presentaban baja intensidad en pastilla, aumentan su intensidad de las líneas de emisión en la fase líquida, como es el caso del Mn, por el contrario, cuando el proceso de transformación se lleva a cabo con ácido grado puro (HCL al 37%), este intensifica las señales y este resultado es esperado puesto que el objetivo de la adición del ácido es extraer metales a través del rompimiento de los enlaces entre metales a otras especies acomplejantes. En la sección de Apéndices se grafica las líneas de emisión de Ti como decrece su intensidad con el SLST. (Apéndice A.).

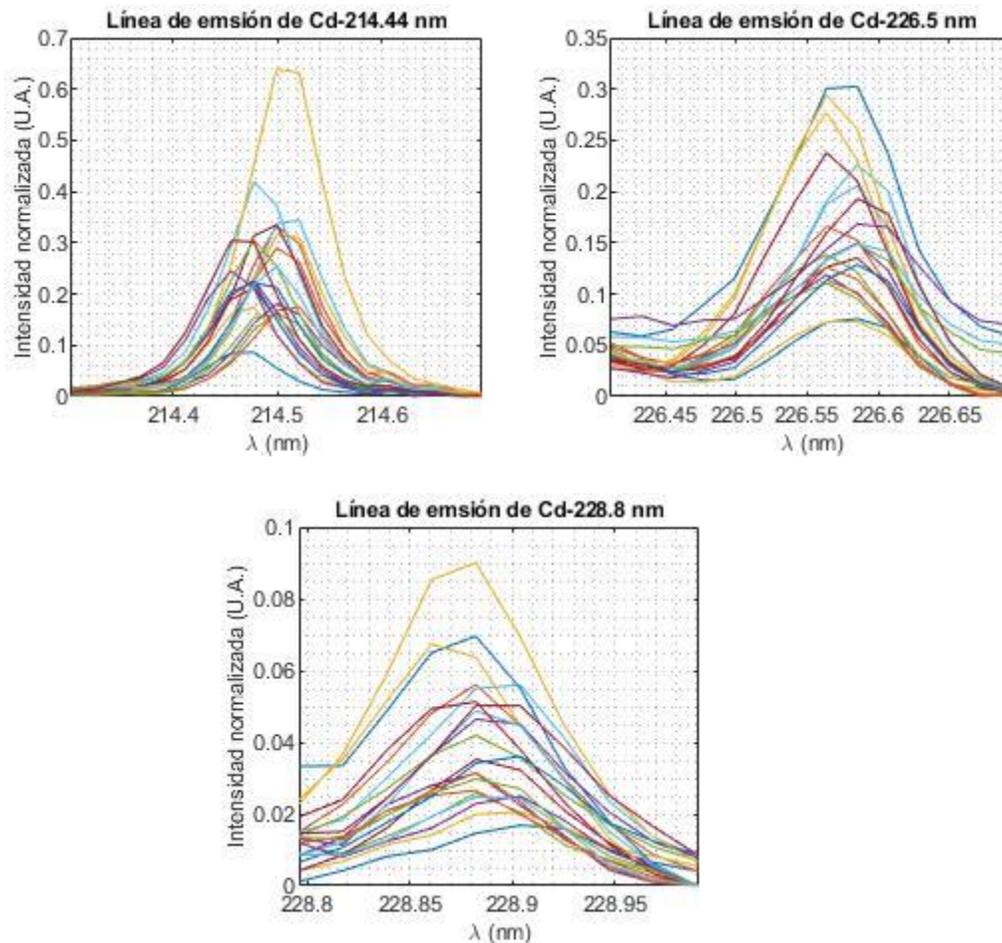
#### ***4.2.1 Líneas de emisión del cadmio***

Para la detección de la línea de emisión del cadmio, inicialmente las muestras de suelo se trabajaron en forma de pastilla que corresponde a la preparación de muestra más común en LIBS, sin embargo, debido a la presencia de metales como el Fe o Ti y al posible acomplejamiento del Cd con especies orgánicas en el suelo, no es posible obtener una alta sensibilidad de detección, pero el método pretratamiento de la muestra SLST utilizado en este trabajo puede mejorar la detección de la señal de cadmio. En la detección la concentración de referencia de Cd de las 21 muestras de suelos fue de 4.76 ppm. Por otro lado, la relación suelo/solución fue de 1:5, con 10 min de ultrasonido, 400 ns de tiempo de retraso y 19 de distancia entre lente-muestra. Todas las

muestras se hicieron por triplicado en la ventana 214 y 226. En la siguiente gráfica se observan las señales obtenidas de las líneas de emisión del cadmio.

**Figura 17**

*Concatenación de las líneas de emisión del Cadmio*



*Nota.* Se observa las líneas de emisión de cadmio (214.44 nm, 226.6 nm y 228.8) para las 21 muestras por triplicado promediadas.

La figura 17, muestra los espectros de las muestras de suelo de SLST en las líneas de emisión del cadmio en las ventanas 214 nm y 226 nm. Se puede diferenciar que en el caso de la pastilla (ver figura 14), las líneas de Cd eran prácticamente indetectables debido a la interferencia

de las líneas de emisión del Fe, contrario a lo que sucede en la muestra obtenida por tratamiento SLST en la cual se pueden identificar con certeza las líneas de emisión del Cd. Por lo tanto, se logró una mejora espectral significativa del elemento Cd mediante el método SLST. Mientras tanto, la intensidad espectral del Fe disminuyó mucho en el espectro de la muestra SLST, lo que significa que el elemento Cd probablemente es más fácil de extraer del suelo que el elemento Fe; este fenómeno también lo encontraron otros investigadores, que propusieron un orden potencial de disponibilidad de metales en los suelos:  $Cd > Pb > Zn > Fe$  que puede estar influenciado por la forma química de estos elementos o por cómo se encuentran organizado en la muestra (Yi et al., 2018).

También se observa que las líneas de emisión siguen manteniendo su relación de intensidades, es decir, la relación de intensidad entre la líneas de emisión 214.44 nm y 226.6 nm , es de 1:1, aunque, si se observa con detalle dichas líneas de emisión existe una línea que no cumple dicha relación esto; puede ser debido que en el momento en que se dispara el láser, el plasma se genera en una zona de la muestra con superficie no homogénea (a medida que se realizaron los disparos las capas de líquido de la muestra empezaban a volverse viscosas debido a la temperatura del plasma), Por otro lado, la línea de emisión 228.8 mantiene que la intensidad debe ser menor a la de las otras líneas. Cabe mencionar que se le tomo un espectro a las mismas ventanas a la parte sólida y no muestra detección de cadmio, pero esto no asegura si el SLST extrae todo el cadmio debido a que puede quedar remanente pero la señal probablemente está por debajo del límite de detección para cadmio en LIBS (Ver apéndice B.).

### 4.3 Determinación de los parámetros del PGPL

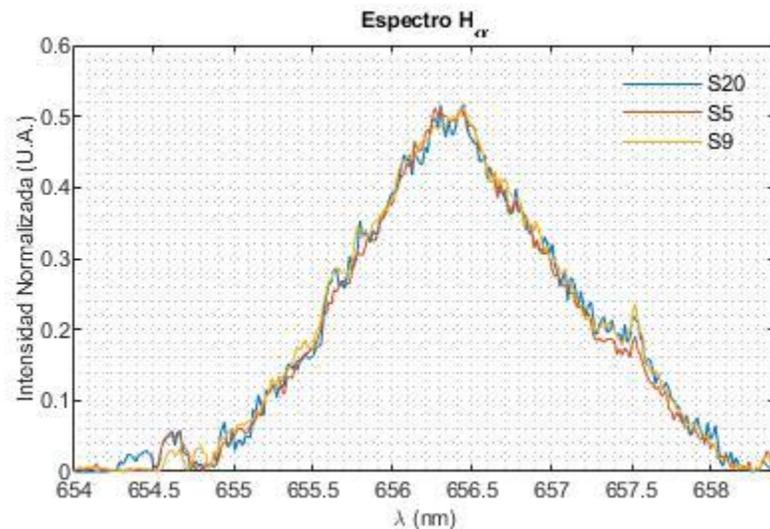
#### 4.3.1 Densidad electrónica del PGPL

Para encontrar la densidad electrónica del plasma, se selecciona la línea espectral de  $H_{\alpha}$  y se calcula su respectivo FWHM con el resultado se emplea en la ecuación (8) descrita en la subsección 2.1.1 para despejar  $n_e$ .

Se calculará la densidad electrónica de la pastilla sin contaminar y pastilla de la parte sólida del pretratamiento y por último de la parte líquida, respectivamente. A continuación, se presentan los espectros de  $H_{\alpha}$  de la pastilla sin contaminar de tres tipos de suelos:

#### Figura 18

*Líneas espectrales de  $H_{\alpha}$  para calcular la densidad electrónica del plasma sin pretratamiento*



*Nota.* Se observa la línea de emisión de hidrógeno a 656,28 nm para los tres tipos de suelos sin pretratamiento con ellos se obtiene el FWHM y se calcula la densidad electrónica.

En la Tabla 6, se muestran los resultados de las densidades electrónicas correspondientes a los tres suelos con sus respectivos FWHM.

**Tabla 6**

*Resultados de las densidades electrónicas sin pretratamiento*

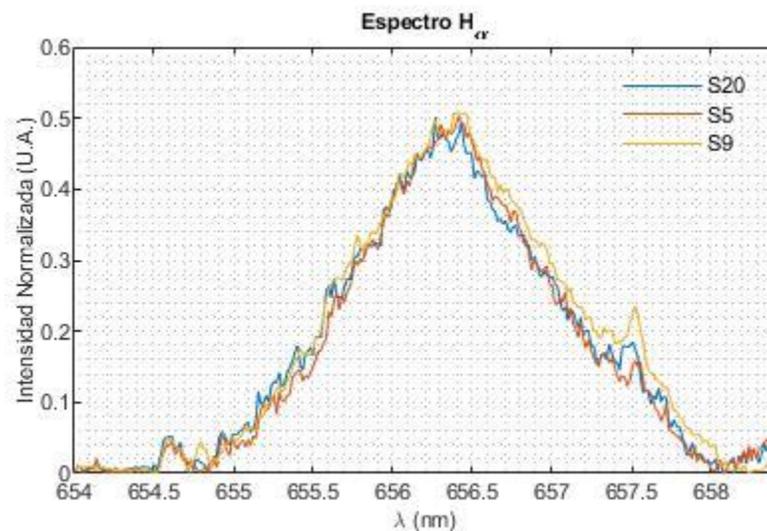
Suelo	FWHM [nm]	Densidad Electrónica [cm <sup>-3</sup> ]
<b>S5</b>	1.52	$4.4743 \times 10^{17}$
<b>S9</b>	1.44	$4.1322 \times 10^{17}$
<b>S20</b>	1.66	$5.0937 \times 10^{17}$

*Nota.* Como indica la tabla, todos los valores están dentro del Criterio de McWhirter, luego se puede asegurar que el plasma cumple el LTE.

Ahora se calculará la densidad electrónica de las dos fases del pretratamiento. En primer lugar, de la parte sólida y luego la parte líquida, haciendo uso de sus espectros de H<sub>α</sub>:

**Figura 19**

*Líneas espectrales de H<sub>α</sub> para calcular la densidad electrónica del plasma con pretratamiento*



*Nota.* Se observa la línea de emisión de hidrógeno a 656,28 nm para los tres tipos de suelos con pretratamiento (parte sólida) con ellos se obtiene el FWHM y se calcula la densidad electrónica.

En la Tabla 7, se muestran los resultados de las densidades electrónicas correspondientes a los tres suelos (parte sólida) con sus respectivos FWHM.

**Tabla 7**

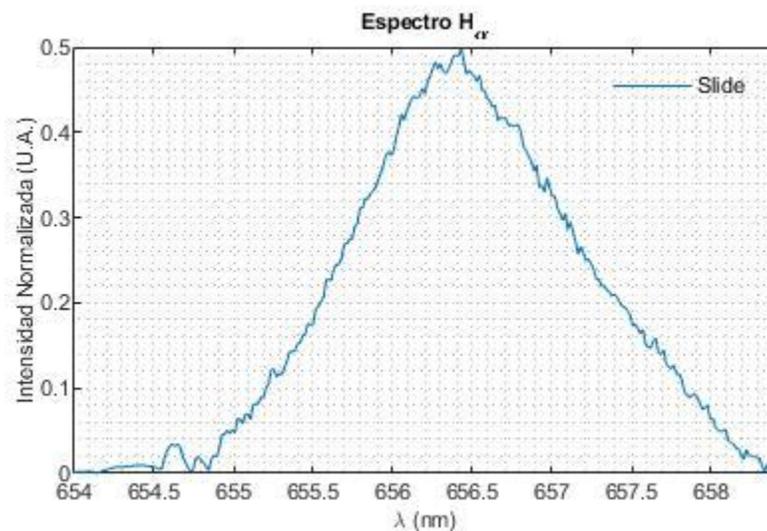
*Resultados de las densidades electrónicas con pretratamiento*

Suelo	FWHM [nm]	Densidad Electrónica [ $\text{cm}^{-3}$ ]
S5	1.48	$4.3022 \times 10^{17}$
S9	1.54	$4.5612 \times 10^{17}$
S20	1.48	$4.3022 \times 10^{17}$

*Nota.* Como indica la tabla, todos los valores están dentro del Criterio de McWhirter, luego se puede asegurar que el plasma cumple el LTE.

**Figura 20**

*Línea espectral de  $H_{\alpha}$  para calcular la densidad electrónica del plasma en Slide*



*Nota.* Se observa la línea de emisión de hidrógeno a 656,28 nm para un slide de un suelo con pretratamiento (parte líquida) con ellos se obtiene el FWHM y se calcula la densidad electrónica.

En la Tabla 8, se muestran los resultados de las densidades electrónicas correspondientes a los tres suelos (parte líquida) con sus respectivos FWHM.

**Tabla 8**

*Resultado de la densidad electrónica en Slide*

Slide	FWHM [nm]	Densidad Electrónica [cm <sup>-3</sup> ]
S5	1.52	$4.4743 \times 10^{17}$

*Nota.* Como indica la tabla, todos los valores están dentro del Criterio de McWhirter, luego se puede asegurar que el plasma cumple el LTE.

#### **4.3.2 Temperatura del PGPL**

Para encontrar la temperatura del plasma se utilizó el método del diagrama de Boltzmann descrito en la sección 2.1. La intensidad de la línea espectral emitida  $I_{ki}$  es una medida de la población del correspondiente nivel energético de este elemento en el plasma en condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE). La población de un nivel excitado se puede relacionar con la densidad total de átomos o iones neutros del elemento a través de la ley de Boltzmann discutida en la subsección 2.1.1.

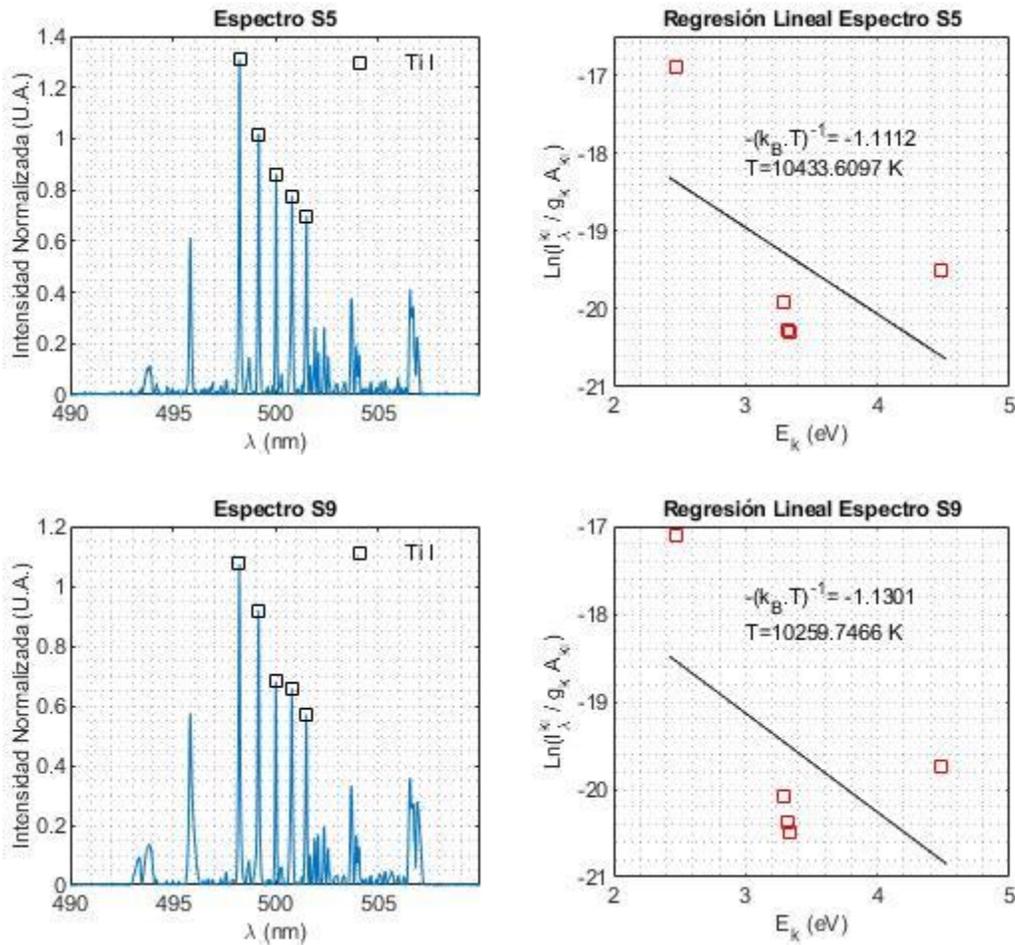
Las longitudes de onda seleccionadas para determinar la temperatura del plasma y los parámetros requeridos para el cálculo se encuentran en los datos del NIST.

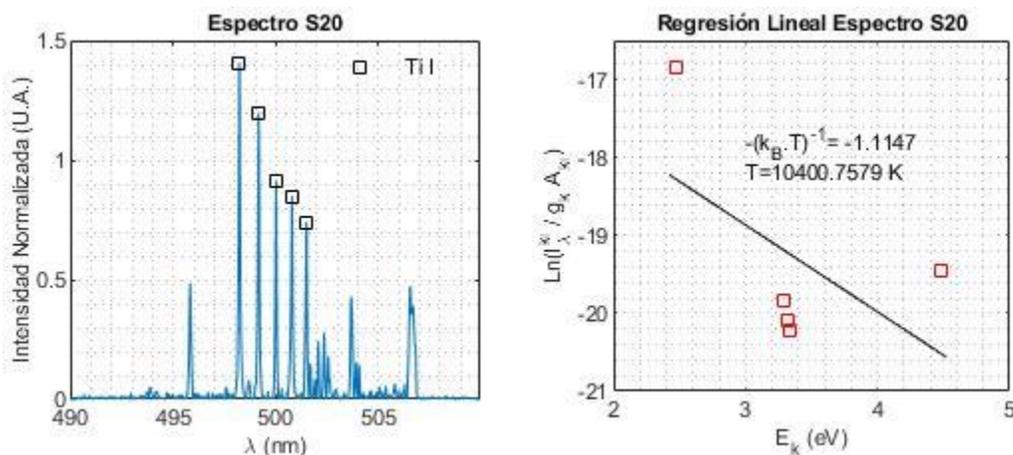
**4.3.2.1 Pastilla.** En este caso se utilizó al titanio como elemento de estudio de este parámetro ya que los valores apropiados que proporciona el NIST coinciden con este elemento y no presenta interferencias con otros elementos que tiene alta concentración, por ejemplo, el hierro, lo que permite un cálculo mucho más exacto de la temperatura del plasma. La idea de utilizar al titanio como elemento para el estudio de la temperatura se basa en que la línea espectral de este

elemento es bastante clara y delgada, pues es un elemento que tiene una alta concentración en la muestra y es fácilmente distinguible. Se aclara en este punto el hecho de que ninguna línea está asociada especialmente con la temperatura de todo el plasma, se tendría un resultado similar si se calcula con algún otro elemento presente en la muestra, sino que, al contrario de otros elementos, el Titanio no presenta tanta interferencia con otros elementos de la muestra, resultando así en una mejor estimación de la temperatura del plasma.

**Figura 21**

*Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I)*





*Nota.* Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I) para tres tipos de suelos. Las pendientes indican el inverso del valor de la temperatura de dicha línea espectral en el plasma, y al ser similares, se confirma la hipótesis de que el plasma se encuentra en LTE.

Graficando el lado izquierdo de la ecuación Boltzmann frente a la energía del nivel excitado  $E_k$ , se puede obtener la temperatura del plasma a partir de la pendiente de la línea recta obtenida (Fig. 21). Los resultados obtenidos fueron los mismos para tres muestras de suelo en la ventana de 490 nm a 510 nm, dentro del error experimental, por lo que se utilizó el valor medio de temperatura de  $10364.7047 \pm 92.3686$  K.

En la Tabla 9, se muestran los resultados de los ajustes de Boltzmann para determinar la existencia de Equilibrio Termodinámico Local (LTE).

**Tabla 9**

*Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE.*

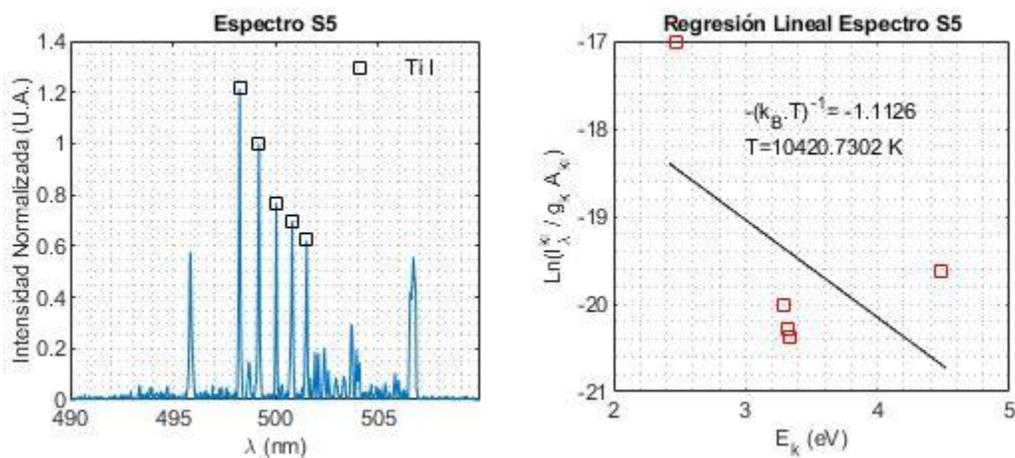
Especie	Suelo	Pendiente	Corte de ordenada	Temperatura [K]	Criterio de McWhirter [ $\text{cm}^{-3}$ ]
<b>Ti (I)</b>	S5	-1.1112	-15.6222	10433.6097	$2.5173 \times 10^{15}$
	S9	-1.1301	-15.7414	10259.7466	$2.4962 \times 10^{15}$
	S20	-1.1147	-15.5227	10400.7579	$2.5133 \times 10^{15}$

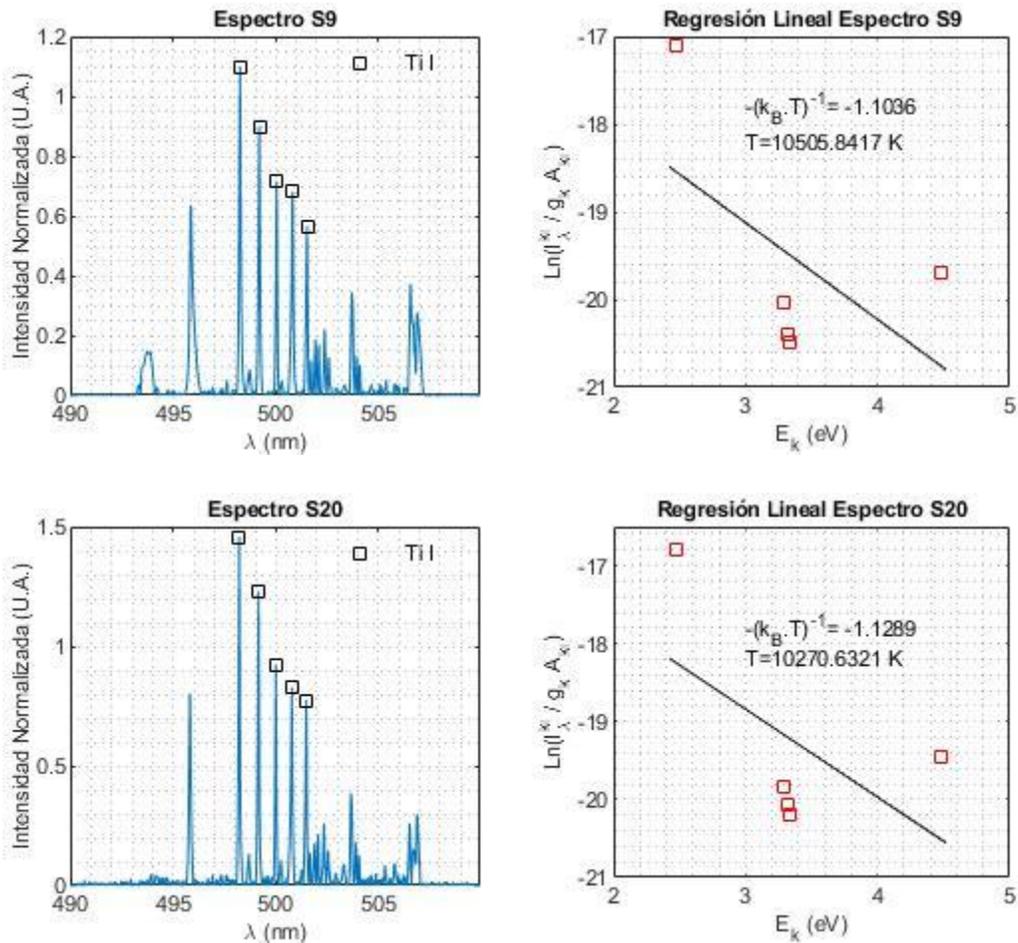
*Nota.* Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Cada ajuste se realizó con el Titanio con las diferentes intensidades

**4.3.2.2 Pretratamiento sólido-líquido-sólido.** En este caso se estudiaron dos fases una la parte residual (parte sólida) y por otro lado la parte de interés (parte líquida), entonces se utilizó al titanio y al manganeso como elemento de estudio de este parámetro respectivamente ya que los valores apropiados que proporciona el NIST coinciden con estos elementos y no presenta interferencias con otros elementos que tiene alta concentración, lo que permite un cálculo mucho más exacto de la temperatura del plasma. La idea de utilizar al titanio y el manganeso como elemento para el estudio de la temperatura se basa en que la línea espectral de este elemento es bastante clara y delgada.

### Figura 22

*Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I) parte sólida*





*Nota.* Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Ti (I) para tres tipos de suelos con el pretratamiento. Las pendientes indican el inverso del valor de la temperatura de dicha línea espectral en el plasma, y al ser similares, se confirma la hipótesis de que el plasma se encuentra en LTE.

Graficando el lado izquierdo de la ecuación Boltzmann frente a la energía del nivel excitado  $E_k$ , se puede obtener la temperatura del plasma a partir de la pendiente de la línea recta obtenida (Fig. 22). Los resultados obtenidos fueron los mismos para tres muestras de suelo en la ventana de 490 nm a 510 nm, dentro del error experimental, por lo que se utilizó el valor medio de temperatura de  $10399.0677 \pm 119.0917 \text{ K}$ .

En la Tabla 10, se muestran los resultados de los ajustes de Boltzmann para determinar la existencia de Equilibrio Termodinámico Local (LTE).

**Tabla 10**

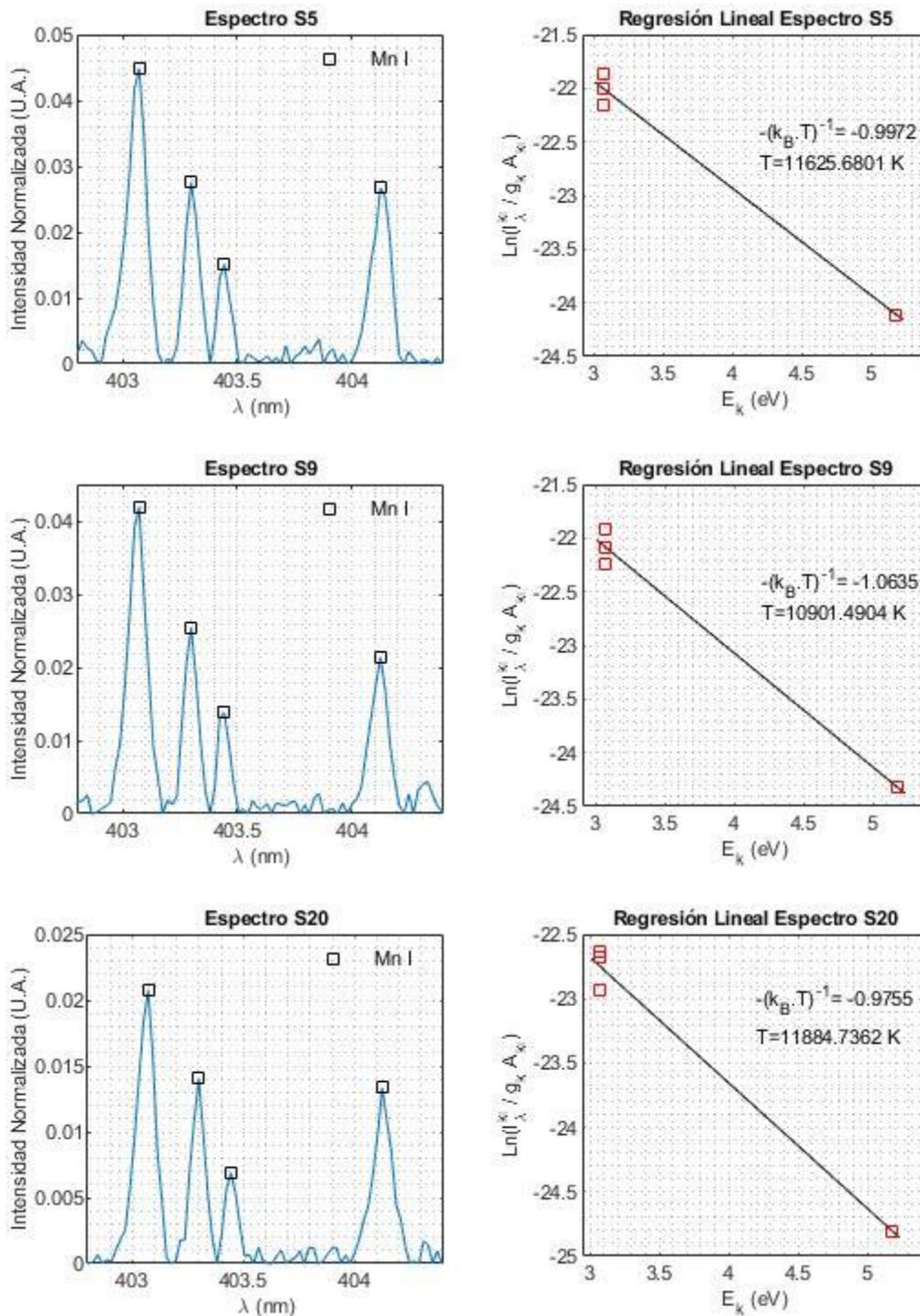
*Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE en la parte sólida.*

Especie	Suelo	Pendiente	Corte de ordenada	Temperatura [K]	Criterio de McWhirter [ $\text{cm}^{-3}$ ]
<b>Ti (I)</b>	S5	-1.1126	-15.7020	10420.7302	$2.5157 \times 10^{15}$
	S9	-1.1036	-15.8145	10505.8417	$2.5260 \times 10^{15}$
	S20	-1.1289	-15.4546	10270.6312	$2.4975 \times 10^{15}$

*Nota.* Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Cada ajuste se realizó con el Titanio con las diferentes intensidades.

Figura 23

Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Mn (I) parte líquida (Slide)



*Nota.* Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Mn (I) para tres tipos de suelos con el pretratamiento (parte líquida). Las pendientes indican el inverso del valor de la temperatura de dicha línea espectral en el plasma, y al ser similares, se confirma la hipótesis de que el plasma se encuentra en LTE.

Graficando el lado izquierdo de la ecuación Boltzmann frente a la energía del nivel excitado  $E_k$ , se puede obtener la temperatura del plasma a partir de la pendiente de la línea recta obtenida (Fig. 23). Los resultados obtenidos fueron los mismos para tres muestras de suelo en el intervalo de 402.8 nm a 404.4 nm, dentro del error experimental, por lo que se utilizó el valor medio de temperatura de  $11470.6356 \pm 509.6294$  K.

En la Tabla 11, se muestran los resultados de los ajustes de Boltzmann para determinar la existencia de Equilibrio Termodinámico Local (LTE).

**Tabla 11**

*Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para demostrar LTE en la parte líquida.*

Especie	Suelo	Pendiente	Corte de ordenada	Temperatura [K]	Criterio de McWhirter [ $\text{cm}^{-3}$ ]
<b>Mn (I)</b>	S5	-0.9972	-18.9413	11625.6801	$4.9770 \times 10^{15}$
	S9	-1.0635	-18.8157	10901.4904	$4.8195 \times 10^{15}$
	S20	-0.9755	-19.7506	11884.7362	$5.0321 \times 10^{15}$

*Nota.* Resultados del ajuste usando el método de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Cada ajuste se realizó con el Manganeso con las diferentes intensidades.

En conclusión, las temperaturas de la pastilla sin/con tratamiento y el slide cumple con el criterio de McWhirter, por ende, el proceso que se presenta en la interacción haz láser con la muestra corresponde a la ablación, lo cual describe estequiométricamente a la muestra de estudio.

### 4.3.3 Condición de equilibrio termodinámico local

Al conocer la densidad electrónica y la temperatura del plasma podemos determinar si la suposición del equilibrio termodinámico local (LTE) es válido aplicando el criterio de McWhirter. Para el caso de la pastilla sin tratamiento y con tratamiento,  $\Delta E = 2.4881$  eV (para las líneas de emisión del titanio) y en el caso del Slide,  $\Delta E = 3.0670$  eV eV (para las líneas de emisión del manganeso) (NITS, n.d.), donde los valores límite de densidad electrónica dado por la ecuación del el criterio de McWhirter para el plasma de titanio y manganeso, se muestran en la Tablas 5, 6 y 7 (las dos primeras tablas corresponden a la pastilla sin/con tratamiento y la tabla 7 al slide). En conclusión, las densidades calculadas experimentalmente fueron mayores que los valores encontrados utilizando el criterio de McWhirter, lo cual es consistente con la suposición de que el LTE prevalece en el plasma LIBS.

## 5. Conclusiones

- Se verificó la eficiencia de la metodología de pretratamiento de la transformación sólido-líquido-sólido (SLST) para detectar los metales pesados disponibles en el suelo mediante LIBS, en el cual las intensidades espectrales del elemento Cd disponibles en el suelo mejoraron significativamente debido al enriquecimiento de este elemento y a la supresión de la interferencia de la matriz.
- Las ventanas estudiadas para la detección de las líneas de emisión del cadmio de 214 nm y 226 nm fueron las que tienen menos interferencias, pero aun así sin SLST la señal está probablemente por debajo del límite de detección de LIBS, por ende, se adiciono una

concentración de referencia de 4.76 ppm lo cual enriquece al cadmio de la muestra y con el SLST aumenta dicha señal y disminuye las señales del hierro en la muestra.

- El análisis cualitativo permitió establecer que tanto la matriz sin tratamiento como con el pretratamiento poseen la misma composición elemental mayoritaria, sin embargo, se puede llegar a una diferenciación de estas matrices gracias a las disimilitudes en las intensidades de las líneas de emisión más importantes.
- LIBS es una técnica precisa y confiable para realizar el análisis elemental y semi-cuantitativo de muestras como suelos de cultivo de cacao sin necesidad de una preparación previa de la muestra además de ser un procedimiento sencillo, automatizable y robusto.

## **6. Recomendaciones**

- Es necesario obtener las concentraciones de Cadmio en las muestras de los suelos con otras técnicas espectroscópicas como ICP-OES para verificar si el SLST extrae todo el cadmio del soluto o que fracción queda en el sobrenadante y en el soluto.
- Variar la concentración de referencia para encontrar cual es el límite de detección de la señal de cadmio en LIBS.
- Establecer metodologías conjuntas que permitan la determinación cuantitativa de cadmio en muestras de suelos agrícolas, así como un posible monitoreo geográfico.

### Referencias Bibliográficas

- Adams, M. L., Zhao, F. J., McGrath, S. P., Nicholson, F. A., & Chambers, B. J. (2004). Predicting Cadmium Concentrations in Wheat and Barley Grain Using Soil Properties. *Journal of Environmental Quality*, 33(2), 532–541. <https://doi.org/10.2134/JEQ2004.5320>
- Aguilera, J., Aragon, C., Science, F. P.-A. surface, & 1998, U. (1998). Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Elsevier*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943329700648X>
- Amamou, H., Bois, A., Ferhat, B., ... R. R.-J. of Q., & 2003, U. (2003). Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium. *Elsevier*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407302001632>
- Angel, S. M., Stratis, D. N., Eland, K. L., Lai, T., Berg, M. A., & Gold, D. M. (2001). LIBS using dual- and ultra-short laser pulses. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369(3), 320–327. <https://doi.org/10.1007/S002160000656>
- Anjos, M. J., Lopes, R. T., Jesus, E. F. O., Assis, J. T., Cesareo, R., Barroso, R. C., & Barradas, C. A. A. (2002). Elemental concentration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbage by tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4–5), 495–500. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00356-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00356-0)
- Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., Palucci, A., A, F. C.-A. P., & 1999, undefined. (1999). Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils. *Springer*, 69(S1), 175–178. <https://doi.org/10.1007/s003399900385>
- Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L., & Alsberg, T. (1998). Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967–

1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environmental Pollution*, 99(2), 177–198. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00191-7)
- Bisone, S., Blais, J.-F., Drogui, P., & Mercier, G. (2012). Toxic Metal Removal from Polluted Soil by Acid Extraction. *Water, Air, & Soil Pollution 2012* 223:7, 223(7), 3739–3755. <https://doi.org/10.1007/S11270-012-1145-1>
- Blacic, J. D., Pettit, D. R., Cremers, D. A., & Roessler, N. (1992). Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces. *Ssr*, 15–20. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1992ssr..symp...15B/abstract>
- Breech, Cross, L., F. (1962). Optical microemission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectros*, 16, 59.
- Bulajic, D., Corsi, M., Cristoforetti, G., ... S. L.-... A. P. B. A., & 2002, undefined. (2001). A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Elsevier*. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00398-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00398-6)
- Cabalin-Robles, L. M., Delgado, T., Ruiz, J., & Laserna-Vázquez, J. J. (2016). *Desarrollo de instrumentación basada en LIBS y su aplicación en la industria del acero*. <https://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/11795>
- Cagnac, B., & Pebay-Peyroula, J. (1975). *Modern atomic physics: fundamental principles*. <https://www.osti.gov/biblio/4176252>
- Castilla, C., Gutiérrez, A., & Ramírez, L. (2010). Taller Latinoamericano Globalsoilmap. net Atlas de Suelos LAC. *Red de Cultivos Permanentes. Rio de Janeiro. EMBRAPA*. 26p.
- Chen, S., Ma, X., Zhao, H., International, H. L.-O. 22nd, & 2012, U. (2012). Research of laser induced breakdown spectroscopy for detection of trace Cd in polluted soil. *Spiedigitalibrary.Org*. <https://www.spiedigitalibrary.org/conference-proceedings-of->

spie/8421/8421AL/Research-of-laser-induced-breakdown-spectroscopy-for-detection-of-trace/10.1117/12.968577.short

Chen, T., Zheng, Y., Lei, M., Huang, Z., Wu, H., Chemosphere, H. C., & 2005, U. (2005). Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Elsevier*.

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505000846?casa\\_token=dTme9w9XGMQAAAAA:yNuCmrwHFYD-hXIPYyCeFBTjqJ6v8prVIB7R2QAQS9N3tdzx-4mPxvRnU0fKnWfsnCr4F6VahA](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505000846?casa_token=dTme9w9XGMQAAAAA:yNuCmrwHFYD-hXIPYyCeFBTjqJ6v8prVIB7R2QAQS9N3tdzx-4mPxvRnU0fKnWfsnCr4F6VahA)

Codazzi.", I. G. A. (2006). *Métodos analíticos del laboratorio de suelos*.  
[http://www.sidalc.net/cgi-](http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=catalco.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mn=081011)

[bin/wxis.exe/?IsisScript=catalco.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mn=081011](http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=catalco.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mn=081011)

Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., ... S. L.-A., & 2006, U. (2006). Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Elsevier*.

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292706000436?casa\\_token=CUNmxEZvKEYAAAAA:neHkDGmZhjp2UO02tQA5SWtSzMz5CNWf5yYNhnGp7vwyXPFy8ANC-GyDL9yfou\\_Pu5Yf1kWNdA](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292706000436?casa_token=CUNmxEZvKEYAAAAA:neHkDGmZhjp2UO02tQA5SWtSzMz5CNWf5yYNhnGp7vwyXPFy8ANC-GyDL9yfou_Pu5Yf1kWNdA)

Cremers, D. A., Bostian, M. L., & Multari, R. A. (2012). Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the differentiation of pathogens and viruses on substrates. *Applied Optics*, Vol. 51, Issue 7, Pp. B57-B64, 51(7), B57–B64. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000B57>

Cremers, D., & Radziemski, L. (2013). *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*.  
<https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=uw5FDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=>

Radziemski, Leon, J. Cremers, David, A. (2006). Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. New York: John Wiley & Sons. [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709003541?casa\\_token=pdFyFn4s2uEAAAAA:K4GiaqZLLukJfgnaZ03yMEf5dQoz61rlxsHiH5vqmHME5\\_frKXyKx0g9DeGGZikrja\\_MHjrItw](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709003541?casa_token=pdFyFn4s2uEAAAAA:K4GiaqZLLukJfgnaZ03yMEf5dQoz61rlxsHiH5vqmHME5_frKXyKx0g9DeGGZikrja_MHjrItw)

Cristoforetti, G., Giacomo, A. De, ... M. D. ... A. P. B. A., & 2010, U. (2010). Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion. *Elsevier*. [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709003541?casa\\_token=pdFyFn4s2uEAAAAA:K4GiaqZLLukJfgnaZ03yMEf5dQoz61rlxsHiH5vqmHME5\\_frKXyKx0g9DeGGZikrja\\_MHjrItw](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709003541?casa_token=pdFyFn4s2uEAAAAA:K4GiaqZLLukJfgnaZ03yMEf5dQoz61rlxsHiH5vqmHME5_frKXyKx0g9DeGGZikrja_MHjrItw)

DÍAZ, D., HAHN, D. W., & MOLINA, A. (2009). IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER (LIBS). *DYNA*, 76(160), 217–228. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/13663>

Díaz Pace, D. M., Garcimuño, M., & Bertucelli, G. (2006). *Análisis cuantitativo de Mg en agua natural mediante la técnica LIBS Quantitative analysis of Mg in natural water using LIBS technique*. [www.sedoptica.es](http://www.sedoptica.es).

Dijkstra, J., Physics, C. D. V.-N., & 1961, U. (1961). Differences in natural widths of conversion lines. *Elsevier*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029558261902802>

Drogoff, B. Le, Margot, J., Chaker, M., ... M. S.-S. acta part, & 2001, undefined. (2001). Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Elsevier*, 56, 9871002. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854701001872>

Galvis, J. G., Inés, M., & González, B. (2005). *PARAMETERS EVALUATION FOR ORGANIC*

*CARBON DETERMINING IN SOILS.*

- García, P., Médico-Quirúrgicas, M. C.-R. de E., & 2012, undefined. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Redalyc.Org*, 17(3), 199–205.  
<https://www.redalyc.org/pdf/473/47324564010.pdf>
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*.  
<https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=EvTI-ouH3SsC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Greenwood+and+Earnshaw,+2012&ots=pQ6UODkoGc&sig=-aujXlW9x1G2M5KqiNvjzPSnCbY>
- Griem, H., Science, W. B.-I. T. on P., & 1975, U. (1975). Spectral line broadening by plasmas. *Ieeexplore.Ieee.Org*. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4316912/>
- Hermann, J., ... C. B.-L.-J. of applied, & 1998, undefined. (1998). Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Aip.Scitation.Org*, 83(2), 691. <https://doi.org/10.1063/1.366639>
- Hilbk-Kortenbruck, F., Noll, R., Wintjens, P., Falk, H., & Becker, C. (2001). Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), 933–945.  
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00213-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00213-0)
- Jaimés, E., & Cabanzo, R. (2006). *CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE ACEROS MEDIANTE LA TÉCNICA PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)*. 38(2).
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*.  
<https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420039900/trace-elements-soils-plants-alina-kabata-pendias>
- Knight, A., Scherbarth, N., ... D. C.-A., & 2000, U. (2000). Characterization of laser-induced

- breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Osapublishing.Org*.  
<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=as-54-3-331>
- Koskelo, A. C., Cremers, D. A., & Barefield, J. E. (1995). Remote Elemental Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Fiber-Optic Cable. *Applied Spectroscopy*, Vol. 49, Issue 6, Pp. 857-860, 49(6), 857–860. <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=as-49-6-857>
- Lenzner, M., Krüger, J., Sartania, S., Cheng, Z., Spielmann, C., Mourou, G., & Kautek, F. (1998). Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Physical Review Letters*, 80(18), 4076–4079. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.80.4076>
- Lim, T. T., Chui, P. C., & Goh, K. H. (2005). Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*, 58(8), 1031–1040. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.046>
- Liu, X., Engineering, W. Z.-J. of B. S. and, & 2008, undefined. (2008). Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy. *File.Scirp.Org*. <https://file.scirp.org/pdf/JBiSE NO.3-01-03-20090417023636.pdf#page=5>
- Liu, Y., Bousquet, B., Baudelet, M., & Richardson, M. (2012). Improvement of the sensitivity for the measurement of copper concentrations in soil by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 73, 89–92. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2012.06.041>
- Lozano, L. (2014). *Desarrollo de estructura laminar del suelo en siembra directa*. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/39548>
- Maiman, T. (1960). *Stimulated optical radiation in ruby*. [https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=\\_ac3BQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA134&d](https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=_ac3BQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA134&d)

q=stimulated+optical+radiation+in+ruby+nature&ots=Ck-

L5adiZI&sig=G1zfTVo6hdmvJiz36XasH2wPIc0

Marcano, T. H. (2011). La contaminación con cadmio en suelos agrícolas. *Academia.Edu*.

<https://www.academia.edu/download/33821698/cadmio.pdf>

McLaughlin, M. J., & Singh, B. R. (1999). Cadmium in Soils and Plants. *Cadmium in Soils and*

*Plants*, 1–9. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_1)

Miziolek, A., Palleschi, V., & Schechter, I. (2006). *Laser induced breakdown spectroscopy*.

<https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=PKJWgvQ6wAYC&oi=fnd&pg=PA5&dq=laser+induced+breakdown+spectroscopy+de+miziolek&ots=CCidMe49Bd&sig=BRjj7Nlen8>

[ser+induced+breakdown+spectroscopy+de+miziolek&ots=CCidMe49Bd&sig=BRjj7Nlen8](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=PKJWgvQ6wAYC&oi=fnd&pg=PA5&dq=laser+induced+breakdown+spectroscopy+de+miziolek&ots=CCidMe49Bd&sig=BRjj7Nlen8)

[FmDpJx1aGApqdZPJc](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=PKJWgvQ6wAYC&oi=fnd&pg=PA5&dq=laser+induced+breakdown+spectroscopy+de+miziolek&ots=CCidMe49Bd&sig=BRjj7Nlen8)

Navarro-Aviñó, J., Alonso, I., Ecosistemas, J. L.-M.-, & 2007, U. (2007). Aspectos bioquímicos y

genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas.

*Revistaecosistemas.Net*.

<http://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/125>

NITS. (n.d.). *NIST: Atomic Spectra Database Lines Form*. Retrieved November 30, 2021, from

[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

Pandhija, S., Rai, N. K., Rai, A. K., & Thakur, S. N. (2009). Contaminant concentration in

environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B* 2009 98:1, 98(1), 231–

241. <https://doi.org/10.1007/S00340-009-3763-X>

Qi, Y., Darilek, J. L., Huang, B., Zhao, Y., Sun, W., & Gu, Z. (2009). Evaluating soil quality

indices in an agricultural region of Jiangsu Province, China. *Geoderma*, 149(3–4), 325–334.

<https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2008.12.015>

Radziemski, L., & Cremers, D. (1989). *Spectrochemical analysis using laser plasma excitation*.

[https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=Yk8-g6-j5rYC&oi=fnd&pg=PA295&dq=Radziemski,+L.+J.,+Cremers,+D.+A.+\(1989\).+Laser-induced+plasmas+and+applications.&ots=QpXQTtjY8R&sig=Z9mlEFTPO-BMRuhNbEbFCc-\\_j9U](https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=Yk8-g6-j5rYC&oi=fnd&pg=PA295&dq=Radziemski,+L.+J.,+Cremers,+D.+A.+(1989).+Laser-induced+plasmas+and+applications.&ots=QpXQTtjY8R&sig=Z9mlEFTPO-BMRuhNbEbFCc-_j9U)

Radziemski, L. J., & Loree, T. R. (1981). Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-resolved spectrochemical applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(3), 281–293.

<https://doi.org/10.1007/BF00568836>

Rehse, S., Mohaidat, Q., Optics, S. P.-A., & 2010, undefined. (2010). Towards the clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid pathogen diagnosis: the effect of mixed cultures and sample dilution on bacterial. *Osapublishing.Org*.

<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=ao-49-13-C27>

Rodríguez Albarracín, H. S., Darghan Contreras, A. E., & Henao, M. C. (2019). Spatial regression modeling of soils with high cadmium content in a cocoa producing area of Central Colombia.

*Geoderma Regional*, 16, e00214. <https://doi.org/10.1016/J.GEODRS.2019.E00214>

Rodríguez-Serrano, M., Martínez-De La Casa, N., Romero-Puertas, M. C., Del Río, L. A., & Sandalio, L. M. (2008). Toxicidad del cadmio en plantas. *Revistaecosistemas.Net*, 17(3), 139–

146. <http://revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/409>

Runge, E. F., Minck, R. W., & Bryan, F. R. (1964). Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. *Spectrochimica Acta*, 20(4), 733–736. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80070-](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80070-9)

9

Saa, G., Victoria, J., Agronómica, R. M.-A., & 2011, U. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia.

*Redalyc.Org*. <https://www.redalyc.org/pdf/1699/169922438001.pdf>

- Santos, D., Nunes, L. C., Trevizan, L. C., Godoi, Q., Leme, F. O., Braga, J. W. B., & Krug, F. J. (2009). Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for cadmium determination in soils. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10), 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2009.07.030>
- Sedov, L. (1977). Similarity methods and dimensional analysis in mechanics. *Moscow Izdatel Nauka*. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1977MoIzN....Q....S/abstract>
- Semerok, A., films, C. D.-T. solid, & 2004, undefined. (2004). Ultrashort double pulse laser ablation of metals. *Elsevier*, 453, 501–505. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.115>
- Singh, J., & Thakur, S. (2020). *Laser-induced breakdown spectroscopy*. <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=i5jhDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=J.+P.+Singh,+Laser-Induced+Breakdown+Spectroscopy,+Elsevier+Science,+2007.+%5B8%5D&ots=D1XUowKx7q&sig=zL2v-6apFgk2IKp0Vx4lc1lf1T4>
- Tiller, K. G. (1989). *Heavy Metals in Soils and Their Environmental Significance*. 113–142. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3532-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3532-3_2)
- Unnikrishnan, V. K., Alti, K., Kartha, V. B., Santhosh, C., Gupta, G. P., & Suri, B. M. (2010). Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Pramana - Journal of Physics*, 74(6), 983–993. <https://doi.org/10.1007/S12043-010-0089-5>
- Unnikrishnan, V. K., Nayak, R., Aithal, K., Kartha, V. B., Santhosh, C., Gupta, G. P., & Suri, B. M. (2013a). Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Analytical Methods*, 5(5), 1294–1300. <https://doi.org/10.1039/C2AY26006A>

- Unnikrishnan, V. K., Nayak, R., Aithal, K., Kartha, V. B., Santhosh, C., Gupta, G. P., & Suri, B. M. (2013b). Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Analytical Methods*, 5(5), 1294–1300. <https://doi.org/10.1039/C2AY26006A>
- Vadillo, J., ... J. F. R.-... J. devoted to, & 1999, undefined. (1999). Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure. *Wiley Online Library*, 27, 1009–1015. [https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199911\)27:11%3C1009::AID-SIA670%3E3.0.CO;2-2](https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1096-9918(199911)27:11%3C1009::AID-SIA670%3E3.0.CO;2-2)
- Weber, J., Geoderma, A. K.-, & 2004, U. (2004). Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. *Infona.Pl*. <https://www.infona.pl/resource/bwmetal.element.elsevier-23e09172-a039-3640-9f65-02a15dbbbeae>
- Yi, R., Li, J., Yang, X., Zhou, R., Yu, H., Hao, Z., Guo, L., Li, X., Zeng, X., & Lu, Y. (2017). Spectral Interference Elimination in Soil Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted by Laser-Induced Fluorescence. *Analytical Chemistry*, 89(4), 2334–2337. <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.6B03969>
- Yi, R., Yang, X., Zhou, R., Li, J., Yu, H., Hao, Z., Guo, L., Li, X., Lu, Y., & Zeng, X. (2018). Determination of Trace Available Heavy Metals in Soil Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted with Phase Transformation Method. *Analytical Chemistry*, 90(11), 7080–7085. <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.8B01756>
- Zarros, A., Skandali, N., Al-Humadi, H., Pneumon, C. L.-, & 2008, U. (2008). Cadmium (Cd) as a carcinogenetic factor and its participation in the induction of lung cancer. *Citeseer*. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.689.1409&rep=rep1&type=pdf#>

page=68

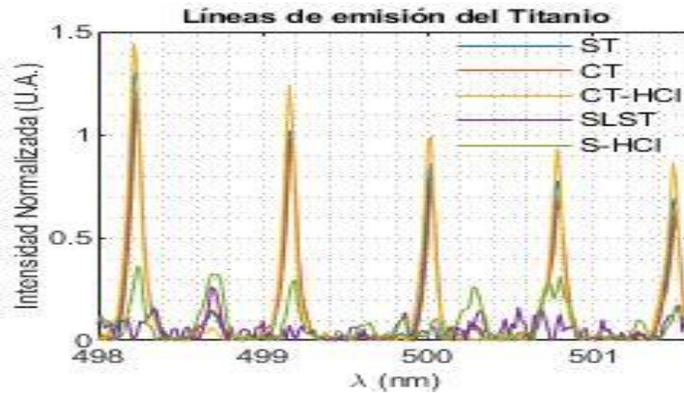
Zel'Dovich, Y., & Raizer, Y. (2002). *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*.

[https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=jeIoAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Y.+B.+Zel'Dovich+and+Y.+P.+Raizer,+PhysicsofShock+Wavesand+High-Temperature&ots=5cI\\_bDheIh&sig=ODdrCm9CThAPRgXP9UKzR-R19S8](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=jeIoAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Y.+B.+Zel'Dovich+and+Y.+P.+Raizer,+PhysicsofShock+Wavesand+High-Temperature&ots=5cI_bDheIh&sig=ODdrCm9CThAPRgXP9UKzR-R19S8)

Zeng, X., Mao, X., Greif, R., A. R. R.-A. P., & 2005, undefined. (2005). Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Springer*, 80(2), 237–241.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-004-2963-9>

## Apéndices

## Apéndice A. Comparación de líneas de emisión del Titanio sin/con SLST



## Apéndice B. Líneas de emisión de Cadmio en pastilla con SLST

