



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencias de la Tierra

Análisis de los contenidos de carbono, calcio y fósforo en suelos mediante espectroscopia
Raman y LIBS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
GEORGINA MARISOL MOLINA GRANADOS

Director de Tesis:
Dr. Mayo Villagrán Muniz
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN.....	I
INTRODUCCIÓN.....	II
I. OBJETIVOS.....	1
II. MARCO TEÓRICO.....	2
1. Suelo y su estudio con métodos espectroscópicos.....	2
a. Métodos espectroscópicos.....	2
- <i>Espectroscopia</i>	2
- <i>Técnicas espectroscópicas con fuente láser: Raman y LIBS</i>	3
b. Análisis ambientales con espectroscopia.....	4
c. Análisis de suelos mediante espectroscopia.....	4
d. El uso de Raman y LIBS en análisis de suelo: estado del arte.....	4
- <i>Raman y sus mejoras a la ciencia del suelo</i>	4
- <i>LIBS en suelos</i>	5
- <i>Prototipo portátil con espectroscopia Raman y LIBS (antecedentes)</i>	5
2. Principios de las técnicas de espectroscopia con fuente láser: Raman y LIBS.....	6
a. Espectroscopia Raman.....	6
- <i>Comparación con espectroscopia de infrarrojo</i>	7
- <i>Modificaciones Raman (para mejorar el análisis de muestras complejas)</i>	8
b. Metodología experimental para Raman.....	9
c. LIBS (Laser – Induced Breakdown Spectroscopy)	9
- <i>Método de Espectroscopia de Emisión Atómica</i>	10
- <i>La física del plasma láser</i>	11
- <i>Formación del plasma LIBS (en sólidos)</i>	12
- <i>Efecto Matriz</i>	13
- <i>LIBS como técnica analítica (Ventajas)</i>	13
d. Metodología experimental LIBS.....	14
- <i>Láser pulsado</i>	14
- <i>Sistema recolector de luz</i>	15
- <i>Sistema de detección</i>	15
- <i>Consideraciones temporales</i>	17

3. Estudio de la Materia Orgánica del Suelo.....	18
a. Carbono orgánico del suelo.....	19
- <i>Técnicas para la determinación de carbono orgánico</i>	19
b. Análisis LIBS de carbono.....	21
- <i>Relación entre COS y determinación elemental de carbono</i>	22
c. Análisis Raman de carbono.....	22
- <i>Relación entre COS y determinación de moléculas de carbono</i>	23
4. Estudio de pH en suelos.....	23
a. Acidez y pH.....	24
- <i>Fuentes de protones en suelos</i>	24
- <i>Mecanismos de amortiguamiento</i>	25
b. Técnicas para la determinación de pH en suelos.....	25
c. Análisis LIBS de calcio.....	26
5. Estudio de fosfatos.....	26
a. Análisis Raman de fósforo.....	27
- <i>Características espectrales para especies específicas</i>	29
6. Ventajas Raman y LIBS (frente a métodos químicos) y potencialidades <i>in situ</i>	30
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
1. Descripción de las muestras.....	32
2. Compactación de muestras.....	33
3. Metodología para la espectroscopia Raman.....	34
a. Parámetros de los experimentos Raman.....	34
b. Identificación de espectros Raman.....	35
4. Metodologías para LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).....	36
a. Láser pulsado.....	36
b. Sistema de enfoque.....	37
c. Sujetador de la muestra.....	37
d. Sistema recolector de luz (lentes en arreglo y fibra óptica).....	38
e. Sistema de detección (espectrómetro y el detector para registrar la luz).....	39
f. Computadora y sistema electrónico hacia el detector, para disparar el láser.....	41
g. Parámetros de los experimentos LIBS.....	42
h. Identificación de espectros LIBS.....	42

IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	44
1. Potenciómetro y LIBS.....	44
2. Análisis LIBS calcio.....	44
3. LIBS y análisis TOC.....	46
4. Análisis LIBS carbono.....	47
a. Cronosecuencia del Valle del Mezquital.....	48
b. Diferente vegetación sobre andosol.....	49
c. Selva sobre distinto material parental.....	51
5. Espectros Raman.....	53
a. Cronosecuencia del Valle del Mezquital.....	53
b. Diferente vegetación sobre andosol.....	54
c. Selva sobre distinto material parental.....	55
6. Discusión general sobre el uso de Raman.....	56
7. Discusión general sobre el uso de Raman y LIBS.....	57
V. CONCLUSIONES.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	59
APÉNDICES.....	62
A: Hoja descriptiva TOC-L, modelo Shimadzu (20).....	62
B: Hoja de datos láser Nd:YAG.....	63
C: Intensidades LIBS para los elementos hierro y silicio; suposiciones para futuras investigaciones.....	66

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1.1 Arreglo para espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS).....	3
Fig. 1.2 Similitudes y diferencias entre un arreglo Raman y LIBS. Los componentes añadidos para la espectroscopia Raman son circundados en la imagen izquierda. En este diagrama, ambos sistemas utilizan un láser Nd: YAG, que es la longitud de onda diferente para el sistema Raman. FOC: cable de fibra óptica; FP: prisma de división de haz; P: plasma; S: espectrógrafo; D: detector; DC: cristal de duplicación; F: filtro para eliminar fotones de 532.....	3
Figura 1.3 Niveles de energía de transición de las espectroscopias Infrarrojo y Raman. Reflejando una mayor abundancia en Raman.....	6
Figura 1.4 Las diversas señales tanto de materia orgánica como suelos que se detectan mediante Raman. La superposición de las bandas es mínima, permitiendo el análisis de componentes en la mezcla compleja del suelo.....	7
Tabla 1.1 Comparación entre espectroscopia Raman e infrarroja, para el análisis químico de los suelos.....	8
Tabla 1.2 Ubicación de los picos relevantes para el análisis de constituyentes orgánicos en suelo...8	8
Figura 1.5 Períodos de tiempo importantes después de la formación del plasma durante los cuales las emisiones de diversas especies predominan. La caja representa el tiempo óptimo durante el cual el bremsstrahlung disminuye y las especies pueden ser detectadas eficientemente. Aquí t_d es el tiempo de retardo y t_b el ancho de la ventana de muestreo.....	10
Figura 1.6 Diagrama que muestra los principales eventos en el proceso LIBS, iniciando con el pulso láser y terminando con la formación de un cráter.....	11
Figura 1.7 Temperatura del plasma del aire en función del tiempo después de la formación del plasma	
Figura 1.8 Arreglo del CFO y conexión al sistema de detección.....	15
Figura 1.9 Espectro mostrado con una rejilla y alrededor espectros con otra rejilla de mayor resolución.....	16
Figura 1.10 Diagrama de tiempos en el experimento LIBS.....	17
Figura 1.11 Movilidad de nutrientes y procesos pedogenéticos en relación a los valores de pH.....	23
Figura 1.12 Relación pH; CIC, Al y H intercambiable.....	24
Figura 1.13 Ejemplos de sistemas modelo y natural analizados para especiación química. Así como la incertidumbre de la complejidad de la matriz por la espectroscopia aumenta (ej. De un mineral altamente cristalino a solo materia orgánica) el grado de especiación disminuye y la inexactitud en la especiación aumenta (por ende). El grado de inexactitud, especiación o complejidad está indicado por la altura de la zona.....	29
Figura 2.1 Secuencia de pasos para obtener la pastilla, a partir de las muestras de suelo.....	33
Figura 2.2 Equipo de Espectroscopia de dispersión Raman: compuesto de un microscopio óptico un láser Nd:YAG y un software para controlar el equipo y obtener los espectros.....	34
Figura 2.3 Muestra 56 años riego (correspondiente al paquete de cronosecuencia del Valle del Mezquital). La imagen de la izquierda vista con el objetivo 10x, mientras que la imagen a la derecha es la misma muestra vista con el objetivo 100x.....	35

Figura 2.4 Diseño experimental utilizado para realizar LIBS.....	36
Figura 2.5 Láser Nd:YAG.- Longitud de onda fundamental 1064 nm. Usando el tercer armónico 355nm (longitud de onda en UV).....	36
Figura 2.6 Motor para rotar muestras.....	38
Figura 2.7 Sistema de lentes para enfocar el plasma hacia la fibra óptica.....	38
Figura 2.8 Posición de arreglo lentes (izquierda arriba) respecto a la muestra.....	39
Figura 2.9 Láser He:Ne utilizado para alinear el sistema recolector de luz con la luz emitida por el plasma.....	39
Figura 2.10 Sistema de detección: Cámara ICCD y espectrómetro.....	40
Figura 2.11 Lámpara de Hg (abajo) utilizada para la calibración.....	41
Figura 2.12 Osciloscopio mostrando el retraso entra la señal del disparo láser (azul) y la captura de luz por parte de la ICCD (amarillo).....	42
Tabla 3.1 Valores obtenidos por dos métodos (potenciométrico y LIBS) para el paquete de cinco muestras del río Sonora.....	44
Figura 3.1 Espectros LIBS superpuestos de las diferentes muestras de pH, el pico de interés es 317.9 nm.....	45
Figura 3.2 Correlación entre valores obtenidos por el método de potenciómetro y los obtenidos con el análisis de los espectros LIBS.....	46
Tabla 3.2. Análisis TOC de las nueve muestras analizadas. Las leyendas indican contenidos de: carbono total (TC %), carbono inorgánico (IC %) y carbono orgánico total (TOC %).....	46
Tabla 3.3 Intensidad obtenida por LIBS para el elemento carbono (247.9 nm), para las diferentes muestras analizadas.....	48
Figura 3.3 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para la Cronosecuencia del Valle del Mezquital.....	49
Figura 3.4 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para las muestras de diferente vegetación sobre andosol.....	50
Figura 3.5 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para las muestras de diferente vegetación sobre andosol.....	51
Figura 3.6 Correlación entre valores obtenidos por el método TOC (para carbono inorgánico) y las intensidades obtenidas con el análisis de los espectros LIBS para el elemento carbono.....	52
Figura 3.7 Espectros Raman del paquete de muestras del Valle del Mezquital.....	54
Figura 3.8 Espectros Raman del paquete de muestras: Diferente vegetación sobre andosol.....	55
Figura 3.9 Espectros Raman del paquete de muestras: Selva sobre distinto MP.....	56

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le agradezco a mi tutor, Mayo que siempre me apoyo incondicionalmente en la propuesta de esta investigación. También a Blanca, quien fue mi guía en el instituto de Geología y profundizar más en este campo del conocimiento.

Por otro lado, les extiendo los agradecimientos a todos los que me apoyaron en el laboratorio de Fotofísica y películas delgadas, especialmente: A Citlalli y Betty, a pesar de estar ocupadas se daban el tiempo para explicarme mis dudas de LIBS y reacciones químicas, respectivamente.

Los revisores de esta tesis me ayudaron mucho a mejorar la calidad de la misma y el mensaje que pretendía transmitir con la misma.

En el mismo terreno académico quiero dar las gracias a CONACyT porque permitió el desarrollo de esta investigación y a la beca PAPIIT para el término de la misma.

Para finalizar, hago una mención especial para mi familia, mis padres y mi hermana, porque ellos son los que me dan fuerza y me alientan en este camino, siempre recordándome como mantener mis prioridades en orden.

RESUMEN

Al ser el suelo una parte de la “zona crítica” donde se llevan a cabo una gran cantidad de procesos ambientales, cobra gran importancia el uso adecuado que se le dé para evitar su degradación, y por ende, un impacto adverso en el medio ambiente. Para lograrlo, primero se necesita determinar la calidad del sitio, esto se logra analizando varios parámetros del suelo (entre ellos químicos). Este trabajo se enfocó en realizar la determinación de tres elementos mediante la espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y por espectroscopia Raman, específicamente, carbono (C), calcio (Ca) y fósforo para relacionarlos con parámetros del suelo y su calidad. Proponiendo estos dos métodos como una alternativa eficiente, robusta y rápida a los métodos convencionalmente usados.

La espectroscopia LIBS determinó carbono (C I) y calcio (Ca II), la intensidad de cada uno se relacionó con materia orgánica del suelo (MOS) y pH, respectivamente; esto porque con el análisis LIBS se hace una determinación elemental. Por otro lado, con Raman se buscaron enlaces de fósforo para relacionarlo con el contenido de fosfatos y enlaces de carbono para relacionarlos con MOS, ya que, es una técnica molecular.

Raman presentó inconvenientes, se tuvo que desplazar el microscopio manualmente a una zona donde se intuyera podría encontrarse los enlaces de carbono y fósforo, además, al interpretar los espectros se obtuvo una gran fluorescencia que enmascaró y dificultó la identificación de los picos característicos de enlaces buscados.

Los resultados obtenidos con LIBS fueron comparados con otro tipo de análisis de laboratorio (análisis químico TOC y potenciómetro) para comprobar su desempeño. Se realizaron dos correlaciones: primero, se comparó la intensidad del Ca II contra el método potenciométrico, la correlación fue buena. Posteriormente, se comparó el pico de C I y análisis químico de carbono orgánico total (TOC), la correlación no fue satisfactoria, pero cuando se comparó contra el carbono inorgánico (IC), que también determina TOC, se encontró una buena correlación.

Por lo anterior, Raman quedó descartado como un método viable para realizar análisis de enlaces de carbono y fósforo, mientras, con LIBS se planteó la posibilidad de ser una alternativa confiable a los análisis convencionales de suelos para determinar Ca II (relacionándolo con pH) y C I (para determinar contenido de carbono inorgánico).

Por último, a futuro, se podría desarrollar un dispositivo portátil para realizar los análisis *in situ* de una forma rápida, eficiente y robusta. Esto se puede lograr con modificaciones al arreglo de laboratorio, es decir, los componentes requieren de cambios: se debe reducir el tamaño del láser y el espectrómetro podría ser sustituido por un filtro interferométrico. También el cálculo de las intensidades de los elementos se podría hacer con un programa de análisis de componentes principales (PCA). Además de las ventajas ya mencionadas, al desarrollarlo en CCADET se tendría un precio bajo (en comparación con otros en el mercado), haciéndolo competitivo y accesible para los investigadores de disciplinas ambientales en México.

INTRODUCCIÓN

Una definición de suelo es: un sistema tridimensional, dinámico, complejo y activo en el espacio y el tiempo. Como cuerpo natural, se compone de: una fase sólida, una en solución y por último, el aire en él (Siebe y Vázquez, 2016).

De lo anterior se deduce que, al ser un cuerpo trifásico y complejo, existen varios procesos sucediendo simultáneamente. Por esto, se encuentran componentes elementales (ionizados o neutros) y moléculas (neutras o ionizadas). A lo largo de este documento se abordará la determinación de varios parámetros químicos en el suelo, utilizando la espectroscopia Raman (molecular) y LIBS (elemental). También el suelo varía en tiempo y espacio, por eso, para varios parámetros es necesario realizar varias muestras para tener un análisis robusto, aquí las dos técnicas espectroscópicas propuestas tienen un gran nicho de oportunidad, porque al implementarlas en campo se podría realizar muchas repeticiones de un análisis en poco tiempo.

Además, en años recientes el suelo ha sido conocido como parte de la “zona crítica” (Lin, 2010) porque es una zona donde interaccionan procesos geosféricos superficiales, es decir, por aquí transcurren procesos de la atmósfera, hidrosfera, biosfera y litosfera. Por eso, su estudio cobra especial relevancia en un gran número de disciplinas científicas.

Alrededor de la investigación ambiental de suelos, existen muchos parámetros para delimitar la degradación o posible contaminación de un sitio. Entre ellos: el pH, al ser muy ácido indica que los contaminantes se encuentran en mayor disponibilidad, y por lo tanto, presentan mayor riesgo para la salud humana y el ecosistema. Por otro lado, la disponibilidad de nutrientes en el suelo se ve mermada por pH bajos (Siebe, *et. al.*, 2006). Un parámetro de gran importancia es el contenido de materia en el suelo (MOS) porque tiene gran influencia sobre las características del suelo (Ferreira, *et. al.*, 2014). También puede influir fuertemente en la capacidad que tenga un suelo para secuestro de carbono y la calidad de la materia que podrán disponer los organismos del suelo (Siebe y Vázquez, 2016). Otro parámetro importante es la determinación de fosfatos porque es un nutriente importante, sino hay suficiente en un suelo, provoca efectos adversos en la comunidad vegetal del sitio, adicional a esto, se ha visto afectado en los últimos tiempos.

Para determinar cada uno de esos parámetros, por mucho tiempo se usaron métodos químicos, que con el avancen de la tecnología, han cambiado a métodos espectroscópicos que destacan por su eficiencia. Recientemente, se han hecho avances en la espectroscopia láser resultando en análisis más amigables con el ambiente y de mayor rapidez (Martin, 2003), además tiene la potencialidad de ser usado para el desarrollo de dispositivos móviles que realizan mediciones en campo (Bousquet, *et. al.*, 2008). En el ámbito existen muchos equipos diseñados para determinar los parámetros anteriormente enumerados, pero en el caso de un dispositivo móvil con espectroscopia láser se contaría con la ventaja de tener un análisis robusto (muchas repeticiones), rápido (en segundos) y eficiente.

Así que, para lograr el propósito de esta investigación, se buscó integrar conocimiento de edafología ambiental y conocimiento en técnicas de espectroscopia láser, para la determinación de los parámetros de pH, MOS y fosfatos. Por eso la información recabada quedó de la siguiente manera:

En el área de edafología ambiental: desglose de la importancia de los parámetros elegidos a determinar con las espectroscopias láser, así como los métodos con que convencionalmente se miden y las limitaciones que presentan. Para los métodos de espectroscopia láser: se presentan los principios de LIBS y Raman, sus aplicaciones en suelos y se consideran las ventajas y limitaciones *per se* de las técnica. Con estas áreas cubiertas se puede plantear la creación de un dispositivo móvil para la determinación *in situ* de los parámetros seleccionados.

I. OBJETIVOS

General

Evaluar dos técnicas espectroscópicas con fuente láser (Raman y LIBS) para la determinación de los contenidos de carbono, calcio y fósforo en suelos, relacionando cada uno con MOS, pH y fosfatos, respectivamente. Valorar con base en su desempeño en laboratorio, la viabilidad de usar las dos técnicas o una de ellas para desarrollar un dispositivo portátil.

Particulares

- Analizar muestras de suelo mediante espectroscopia LIBS para la determinación elemental del contenido de C y Ca, relacionando la intensidad de la señal con MOS y pH.
- Con la técnica Raman buscar enlaces moleculares de C y P, para encontrar sus contenidos, relacionando la señal con MOS y fosfatos.
- Para evaluar el desempeño de las técnicas, en la determinación de cada parámetro, se compara cada técnica con otro método de laboratorio, ya establecido en el área: análisis TOC y potenciómetro.
- Determinar la viabilidad de las técnicas para el desarrollo de un dispositivo portátil, mediante los resultados obtenidos de comparar LIBS y Raman contra otros métodos.

II. MARCO TEÓRICO

1. Suelo y su estudio con métodos espectroscópicos

El suelo es un compartimento de la geosfera, es el lugar donde interactúan: hidrósfera, biosfera y litosfera. Es de gran importancia para la regulación de procesos geosféricos superficiales (Lin, 2010). Por eso, cobra relevancia, no sólo en edafología sino en un gran número de disciplinas científicas afines a los procesos que suceden en él.

Por otro lado, también varía en tiempo y espacio (Siebe y Vázquez, 2016). Diversos parámetros que se estudian del suelo, también siguen esta variación, así que métodos que puedan destacar.

En el estudio del suelo se determinan una gran cantidad de parámetros para conocer las condiciones de un sitio. Para esto se han usado muchos análisis, los primeros fueron los químicos, pero al ir avanzando la ciencia y detectando los problemas que podían causar se fue optando poco a poco por eliminar reactivos considerados tóxicos, minimizarlos o incluso cambiarlos por otros biodegradables (Química Verde).

Por otra parte, con la llegada de los análisis espectroscópicos se tuvo la opción de realizar los análisis de manera más práctica, con poca muestra, sin reactivos y con gran rapidez (en comparación con los análisis químicos) (Derenne y Nguyen, 2014). Por si fuera poco, estos, además de ser de gran robustez al momento de analizar datos, abren el camino para realizar determinaciones *in situ*, adaptándose a la complejidad y variabilidad (espacial y temporal) del suelo (Wiens, *et. al.*, 2005).

Dentro de los análisis espectroscópicos, hay unos que usan como fuente de excitación luz láser, en suelos hay dos técnicas que presentan potencialidad para diseñar un dispositivo portátil: Raman y LIBS. En esta investigación se presentaran: primero, explicar un poco sobre métodos espectroscópicos y los avances que se han hecho con estas dos técnicas en el estudio de suelos, segundo, como determinan los parámetros químicos de calcio, carbono y fósforo y como se relacionan con pH, MOS y fosfatos, tercero, una comparación con las técnicas que convencionalmente se usan en la disciplina, y por último, el principio de cada método de análisis espectroscópico de luz láser (Raman y LIBS).

a. Métodos espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos tienen, relativamente, poco tiempo siendo usados en el estudio del suelo (Derenne y Nguyen, 2014), a continuación, se presenta el principio que siguen estas técnicas, en especial, aquellas que utilizan como fuente de excitación luz láser (Raman y LIBS). Después se enlistan los avances que se han logrado con estas técnicas, tanto en cuestión ambiental como en suelos. Por último, una sección con los logros en la implementación de los métodos en dispositivos portátiles.

- Espectroscopia

En 1895 se creó el primer equipo de espectroscopia, resultado de los estudios de la interacción entre materia y radiación electromagnética de Gustav R. Kirchhoff y Robert Wilhelm. Con este principio se obtienen espectros (atómicos y/o moleculares) que otorgan información sobre la estructura de las moléculas y sus propiedades químicas.

Según el arreglo que se use para obtener el espectro, pueden clasificarse de diversas maneras, de las técnicas que se analizan en este trabajo (LIBS y Raman) los espectros que se obtienen son de emisión (figura 1.1), esto quiere decir que, cuando los átomos o moléculas son “excitados” y regresan a su estado basal emiten radiación. Esa emisión es el resultado de una transición (del átomo o molécula) de una alta energía (estado excitado) a una baja energía, la energía que se pierde en el proceso se emiten en forma de luz, esta es capturada por el detector que posteriormente envía a un dispositivo la señal para obtener un espectro (Salgado, 2005).

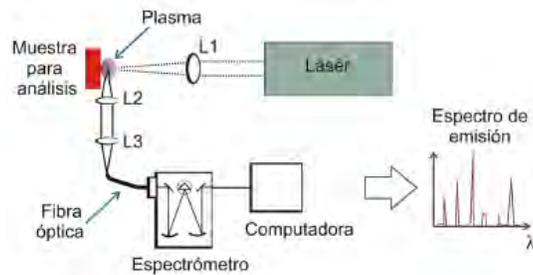


Figura 1.1 Arreglo para espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS) [24]

- Técnicas espectroscópicas con fuentes láser: Raman y LIBS

Raman y LIBS son dos técnicas que enfocan los pulsos láser en un punto de la muestra y analizan los espectros de emisión. Ambos métodos comparten varias características, esto se nota en la investigación de Wiens y otros (2005) donde plantean un prototipo capaz de realizar ambas espectroscopias. También muestra las diferencias que tiene las técnicas (Figura 1.2). Ambas requieren un láser pulsado, el más accesible y de simplicidad de funcionamiento es Nd:YAG, además de una manera para enfocar el haz del láser, un espectrógrafo y un detector. Las diferencias se encuentran en que Raman requiere algunos ajustes adicionales: una longitud de onda diferente a LIBS (532 y 1064 nm, respectivamente) y un filtro para eliminar la luz esparcida Rayleigh.

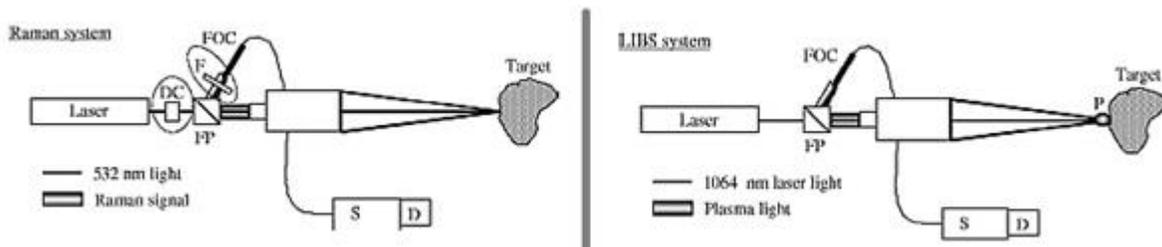


Fig. 1.2 Similitudes y diferencias entre un arreglo Raman y LIBS. Los componentes añadidos para la espectroscopia Raman son circundados en la imagen izquierda. En este diagrama, ambos sistemas utilizan un láser Nd: YAG, que es la longitud de onda diferente para el sistema Raman. FOC: cable de fibra óptica; FP: prisma de división de haz; P: plasma; S: espectrógrafo; D: detector; DC: cristal de duplicación; F: filtro para eliminar fotones de 532 nm [32]

b. Análisis ambientales con espectroscopia

En los 90's, se dio la aparición de los métodos espectroscópicos como alternativa en estudios ambientales (Lehmann & Kleber, 2015). Se han utilizado diversos de estos métodos, destacando: Resonancia Magnético Nuclear (RMN) e Infrarrojo con Transformada de Fourier (ITF) que se volvieron de los más usados al no ser destructivos, aunque presentan la información molecular de forma limitada (Derenne, *et.al.*, 2014). En los análisis químicos ambientales, las técnicas espectroscópicas láser son muy versátiles porque ofrecen la capacidad de monitorear en tiempo real, además de dar alta sensibilidad y selectividad analítica (Martin, 2003).

c. Análisis de suelos mediante espectroscopia

Un ejemplo de la utilidad de los métodos espectroscópicos en suelos es el análisis de MOS. El cual proporciona información sobre la naturaleza y la abundancia relativa de las funciones químicas implicadas en la MO, tales como ácidos carboxílicos o restos aromáticos, pero la mayoría de estos métodos están limitados para derivar información a nivel molecular. Las herramientas espectroscópicas más utilizadas para analizar la MO han sido Infrarrojos de Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN, principalmente ^{13}C). Sin embargo, se demostró que el FTIR revelaba poca información sobre la composición química y surgieron numerosas preguntas sobre la sensibilidad a los carbonos en la RMN (Derenne & Nguyen, 2014). Para investigaciones en cambios moleculares, sobre todo en cuanto a la especiación química de muestras ambientales, se han utilizado: Transformada de Fourier, FT-IR y FT-Raman.

Sin embargo, realizar un dispositivo portátil que se desempeñe aceptablemente en campo, a partir de, estas técnicas requiere otro nivel de investigación y desarrollo para asegurar robustez, estabilidad, confiabilidad, poca invasión de muestra y algoritmos de calibración que han sido probados para una variedad de matrices, que son el objetivo final de análisis (Martin, 2003). Actualmente se exploran nuevos métodos que ayuden en esta área de la investigación (Barros, *et.al.*, 2011). Algunas de las técnicas que presentan potencialidad en este aspecto son: Raman y LIBS.

d. El uso de Raman y LIBS en análisis del suelo: estado del arte

- Raman y sus mejoras a la ciencia del suelo

Otorga mayor profundidad, y resolución espacial, para muchos estudios donde se busca comprender mejor la interacción de los constituyentes del suelo y la materia orgánica, como la materia ocluida en los suelos (Lu, *et. al.*, 2011). Es utilizado para determinar de mejor manera los constituyentes de la Materia Orgánica (Parikh, *et.al.*, 2014).

Se ha comprobado su eficiencia en diversos campos como: Monitoreo de secuestro de carbono y de metales pesados, *in situ*.

- LIBS en suelos

En los últimos años se ha utilizado instrumentación que recurre a óptica-láser, específicamente la espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS), para la determinación de una variedad de constituyentes del suelo incluyendo iones metálicos, nitrógeno y carbono total de suelo. La aplicación de la tecnología LIBS a la ciencia del suelo es atractiva debido a la sensibilidad, selectividad, su capacidad para el análisis de multicomponentes del suelo *in situ* y una preparación mínima de la muestra (Gehl & Rice, 2007).

El análisis de suelos con LIBS ha permitido detectar la presencia de elementos metálicos contaminantes, al clasificar los tipos de suelos y al analizar los fertilizantes. Análisis de elementos considerados nutrientes para las plantas (Mg, Ca, Mn, K, P, Fe). Los compuestos orgánicos también han sido explorado recientemente, utilizando las líneas de emisión de los elementos que están comúnmente presentes en los compuestos orgánicos, como el predominante C, H, P, O y N (Ferreira, *et. al.*, 2014).

Con respecto a las técnicas tradicionales de análisis elemental, LIBS presenta las siguientes ventajas: (i) bajo tiempo de análisis, (ii) poca preparación requerida de las muestras, (iii) carácter semidestructivo, (iv) análisis *in situ* y (v) capacidad de analizar gases, líquidos y sólidos. Sin embargo, LIBS aún no presenta un uso extendido en el análisis de suelos debido a ciertas dificultades en la cuantificación de elementos, principalmente debido a los llamados “efectos de matriz” que pueden ser físicos o químicos (López, *et. al.*, 2011).

- Prototipo portátil con espectroscopia Raman y LIBS (antecedentes)

Varias técnicas de espectroscopia láser han visto recientemente aplicaciones *in situ*, esto con la aparición de láseres y espectrógrafos más compactos y por la robustez de sus análisis (Miziolek, *et. al.*, 2006). Esto abre la puerta para el desarrollo de dispositivos portátiles que utilicen la espectroscopia de luz láser, la combinación de técnicas molecular (Raman) y elemental (LIBS) en un solo instrumento permitiría una identificación mucho más completa de las muestras que si solo fuera una técnica la utilizada.

LIBS y Raman analizan las muestras usando haces láser, pulsados y continuos, y ambas utilizan espectrógrafos para dispersar la señal sobre rangos espectrales superpuestos, requieren aproximadamente la misma resolución espectral. Además, estos dos métodos son complementarios en sus datos, por ejemplo, la espectroscopia Raman proporciona información sobre los minerales, e identifica moléculas orgánicas a partir de espectros vibratorios. La técnica LIBS proporciona información detallada sobre los componentes elementales, incluyendo muchos elementos en bajas cantidades, incluso trazas.

Asimismo, LIBS puede identificar muestras geológicas de alto contenido en Ca y C como probable calcita (composición química de CaCO_3), pero la espectroscopia Raman puede determinar si la muestra es calcita, o realmente aragonita, que tiene la misma composición química pero es un mineral de diferente estructura, a menudo indicando diferentes procesos de formación geológica. LIBS tiende a ser más sensible a los elementos catiónicos típicos, mientras la espectroscopia Raman distingue principalmente especies aniónicas.

Debido a la sinergia entre estas dos técnicas, se ha comenzado a trabajar en diseños de instrumentos que pueden utilizar ambos análisis. La instrumentación combinada es importante en cualquier escenario de trabajo de campo en el que se necesiten instrumentos portátiles. Además, un único instrumento ofrece ventajas en que, una vez que se ha realizado un análisis, el haz de láser se alinea automáticamente para realizar un análisis con la otra técnica en el mismo lugar (Wiens, *et. al.*, 2005).

Un dispositivo que utilice una o ambas técnicas de espectroscopia con fuente de luz láser, puede convertirse en una atractiva alternativa a la conocida XRF portátil (fluorescencia de rayos X), la cual ya es comercializada como pistola para análisis de suelos (Bousquet, *et. al.*, 2008).

2. Principios de las técnicas de espectroscopia con fuente láser: Raman y LIBS

a. Espectroscopia Raman

Este método es vibracional (depende del movimiento de las partículas) al igual que los análisis de infrarrojo, pero no presenta las limitaciones que conlleva utilizar el espectro infrarrojo. Lo que determina Raman son los **enlaces de las moléculas** (Parikh, *et. al.*, 2014).

En la espectroscopia Raman, las transiciones moleculares a estados excitados son inducidas por un haz láser altamente monocromático (usualmente en la región UV-visible) de una frecuencia dada (ν). A medida que la molécula se relaja, se pueden emitir: 1) radiación elásticamente dispersa (dispersión de Rayleigh) con frecuencia ν y 2) radiación dispersa inelásticamente con una frecuencia de $\nu - \nu_i$ (dispersión de Stokes) o $\nu + \nu_i$ (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento de frecuencia (ν_i) representa la dispersión de Raman y es igual al intervalo de energía entre los estados vibratorios terrestre y excitado (Kizewski, *et. al.*, 2011).

Otra manera de explicar el principio seguido por Raman: cuando la luz interactúa con la materia, los fotones emitidos pueden atravesar, absorber o esparcirse. Si se esparcen pueden hacerlo de manera elástica o inelástica. En Raman cuando la luz interactúa con la materia, los fotones se esparcen de una manera inelástica, como señala Parikh y otros (2014) esto es debido a dos posibles motivos (Figura 1.3):

- 1) La excitación molecular a partir de su estado basal a uno de mayor energía (Stokes)
- 2) Lo contrario, de un estado molecular excitado a un estado basal (anti-Stokes)

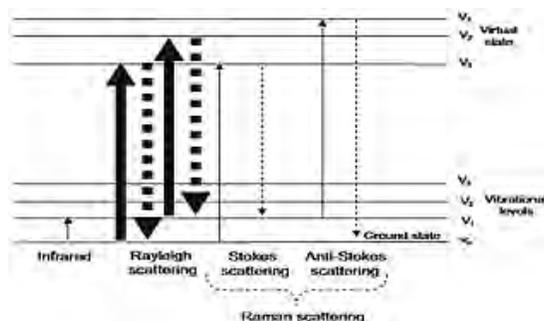


Figura 1.3 Niveles de energía de transición de las espectroscopias Infrarrojo y Raman. Reflejando una mayor abundancia en Raman [21]

La dispersión inelástica de la luz proporciona información sobre los niveles de energía vibratoria y rotatoria de las moléculas como cambios de frecuencia $(\nu_0 + \nu_i) - \nu_0$, donde ν_0 es la frecuencia de la luz incidente en cm^{-1} y ν_i son frecuencias vibracionales de la molécula. Las muestras son normalmente iluminadas por un láser a una frecuencia mucho más alta que la de las frecuencias vibratorias o rotacionales de interés. La luz esparcida elásticamente se rechaza usando filtros. La luz esparcida inelásticamente restante muestra picos de emisión Raman, que se producen a longitudes de onda que se desplazan desde la línea de láser de excitación en cantidades iguales a la energía de los estados de vibración o rotación excitados o relajados.

Los espectros Raman contienen una gran cantidad de información característica de las moléculas que pueden usarse para identificar minerales y compuestos químicos (Wiens, *et. al.*, 2005). Puede diferenciar entre los componentes de mezclas complejas, así que, en el caso del suelo puede identificar las fases orgánica y mineral del suelo así como sus diversos componentes (Figura 1.4). Da información sobre compuestos orgánicos e inorgánicos y también permite realizar experimentos de procesos biogeoquímicos en las interfaces minerales (*in situ* y tiempo real); (Parikh, *et.al.*, 2014).

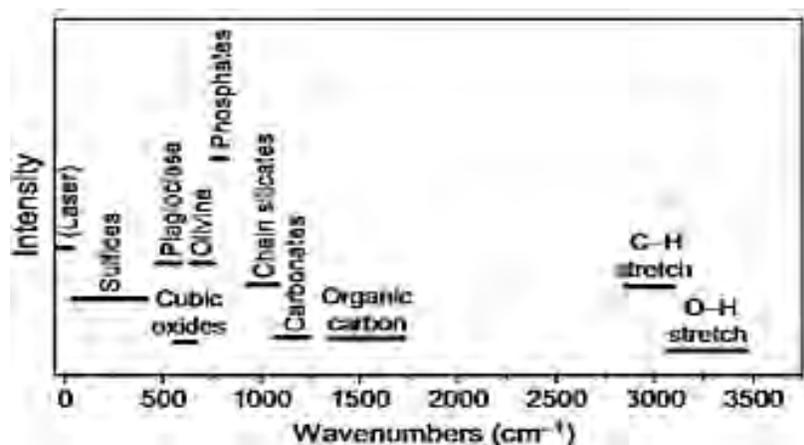


Figura 1.4 Las diversas señales tanto de materia orgánica como suelos que se detectan mediante Raman. La superposición de las bandas es mínima, permitiendo el análisis de componentes en la mezcla compleja del suelo [21]

Aunque, como se observa en la Figura 1.11, algunas interferencias se pueden presentar con este método: La polarización es más intensa en los enlaces pi de moléculas simétricas (alquenos y C=C aromáticos) y menos intensa en los enlaces sigma de átomos con diferente electronegatividad (O-H, C-N y C-O). Así que su debilidad es: las bandas de enlaces asimétricos. Pero usándose en complementariedad con otros métodos, estas limitantes pueden ser superadas y otorgar un análisis a fondo de la muestra (Parikh, *et.al.*, 2014).

- Comparación con espectroscopia de infrarrojo

Las espectroscopias Raman e infrarrojo son métodos espectroscópicos “vibracionales”, al combinar sus diferentes enfoques se puede proporcionar una caracterización a fondo de los **enlaces moleculares** para una muestra dada. Una comparación de los métodos se da en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Comparación entre espectroscopia Raman e infrarroja, para el análisis químico de los suelos [21]

	Raman Spectroscopy	Infrared Spectroscopy
Spectral interference from water	No	Yes
Spectral interference from glass containers	No	Yes
Sample preparation	No	Yes (minimal)
Overlapping of spectral bands	Yes (minimal)	Yes
Intensity of band is quantitative	Yes	Yes (limited)
Sensitive to composition, bonding, chemical environment, phase, and crystalline structure	Yes	No
In situ analysis	Yes	No

En el análisis de suelos, la utilidad de Raman se veía limitada por la fluorescencia que presentan las muestras, aunque actualmente con las mejoras presentes en la técnica, se ha podido utilizar para esta área de la ciencia. Para que la fluorescencia de las muestras no interfiera con el análisis se realizan modificaciones a Raman para obtener un mejor desempeño. Algunas son: Fourier Transformed Raman Spectroscopy (FT-Raman), Raman Microspectroscopy y Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy (SERS).

- Modificaciones Raman (para mejorar el análisis de muestras complejas)

Además de combinar Raman con otros métodos para un mejor análisis de muestras, también se ha buscado mejorar el método en sí mismo, de lo cual se derivan principalmente 4 tipos de Raman mejorado: Dispersive Raman, Fourier Transformed Raman Spectroscopy (FT-Raman), Raman Microspectroscopy, Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy (SERS).

En la tabla 1.2 se muestra los constituyentes orgánicos del suelo y cual método mejorado de Raman lo determina de mejor manera (Parikh, *et.al.*, 2014).

Tabla 1.2 Ubicación de los picos relevantes para el análisis de constituyentes orgánicos en suelo [21]

Raman Shift (cm ⁻¹)	Assignment	Raman Method
3240	Water, symmetric N-H stretch of 2° amines	Dispersive
3059	C=C-H aromatic stretch	SERS
2950-75	CH ₃ symmetric stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
2935	C-H stretch	SERS
2840-2890	CH ₂ asymmetric stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
2135	Triple C-C, NH ₂ vibrational mode	Dispersive
1735	C=O ester stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
1635-1680	Amide I: C=O, C-N, N-H	FT-Raman, SERS
1580-1600	Aromatic C=C stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
1550-1575	Amide II: N-H, C-N	Dispersive, FT-Raman, SERS
1530	Graphite C=C (G band)	Dispersive
1440-1460	C-H bending vibration	Dispersive, FT-Raman, SERS
1380	COOH symmetric stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
1300-1340	Diamond C=C (D band)	Dispersive, FT-Raman
1270	CH ₂ deformation	Dispersive, FT-Raman, SERS
1145-1160	C-C bending vibration, C-O asymmetric stretch	FT-Raman
1085	C-O stretch, C-N stretch	Dispersive, FT-Raman, SERS
1061	C-N and C-C stretch	SERS
1030-1130	C-C stretch, C-O stretch, C-O-H deformation	SERS
950-990	Aromatic C-H out-of-plane deformation	Dispersive, FT-Raman, SERS
897	C-O-C stretch	SERS

SERS: surface enhanced Raman scattering spectroscopy; FT-Raman: Fourier transform Raman spectroscopy

b. Metodología experimental para Raman

El equipo comercial consta de un espectrómetro de dispersión Raman unido a un microscopio óptico y un láser Nd: YAG con longitud de onda de 532 nm.

Para realizar el análisis, primero, se debe enfocar con el microscopio óptico la zona donde se realizará el muestreo, posteriormente, el láser será esparcido sobre ese punto. Después se seleccionan los parámetros de adquisición del espectro: Rango espectral, potencia del láser, número de exposiciones y tiempo.

Los resultados muestran líneas espectrales correspondientes a “bandas”, según el tipo de enlaces que tenga la muestra analizada.

c. LIBS

La espectroscopia de ruptura inducida por láser (Laser – Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) determina la composición elemental de diferentes matrices biológicas y no biológicas. Es un método de Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA) que utiliza un plasma generado por láser como fuente de excitación (Miziolek, *et. al.*, 2006). El plasma emite radiación que se captura y se resuelve espectralmente a diferentes frecuencias. El espectro obtenido es característico de la muestra y depende en gran parte de sus componentes (López, *et. al.*, 2011).

Un láser pulsado con suficiente energía / pulso se enfoca a través de una lente para generar un plasma en la superficie del material de muestra. Las especies vaporizadas luego sufren desexcitación y emisión óptica en una escala de tiempo de un microsegundo, y la espectroscopia ultravioleta-visible dependiente del tiempo marca los elementos asociados con los picos espectrales. El plasma se genera a partir de electrones, iones y átomos liberados por el láser que interactúan con el material de la muestra. El plasma emite luz que se recoge generalmente mediante lentes y se transporta con una fibra óptica a un espectrómetro. Éste separa la luz blanca del plasma en diferentes longitudes de onda y el espectro se obtiene mediante una CCD (*charge coupled device*). Si además se quiere hacer espectroscopia resuelta en tiempo, es necesario tener un obturador para la luz y como esta es muy poca, hay que usar cámaras intensificadas (ICCD: Intensified Charge Coupled Device). Se utiliza software de computadora para presentar un espectro (intensidad versus longitud de onda) de la muestra bajo prueba. El proceso de excitación, recolección de luz, separación en longitudes de onda y conversión de señal óptica a señal electrónica se completa típicamente en 100 ms (Martin, *et. al.*, 2013).

Esta técnica analítica es capaz de realizar un análisis directo multi-elemental sin ningún pretratamiento de muestras y tiene el potencial de realizar análisis *in situ*. Detalladamente, en un experimento LIBS, un pulso láser de alta energía irradia el objetivo y la energía absorbida por la muestra provoca un calentamiento del material. La alta temperatura del material ablacionado genera un pequeño plasma, el material ablacionado se descompone en especies iónicas y atómicas excitadas. Durante el enfriamiento del plasma, las especies excitadas vuelven a su estado energético basal provocando que se emita radiación electromagnética a longitudes de onda características. En un espectro LIBS, la medición de esas longitudes de onda características proporciona información cualitativa sobre la composición elemental de la muestra, mientras que las intensidades de las señales pueden utilizarse para determinaciones cuantitativas (Ferreira, *et. al.*, 2014).

Cabe destacar que, como resultado de importantes avances tecnológicos en los componentes (láseres, espectrógrafos, detectores) utilizados en los instrumentos LIBS, así como las necesidades emergentes para realizar mediciones en condiciones no viables con las técnicas analíticas convencionales, se ha renovado el interés en el método para una amplia gama de aplicaciones (Miziolek, *et. al.*, 2006).

- Método de Espectroscopia de Emisión Atómica

El objetivo de la EEA es determinar la composición **elemental** de una muestra (sólido, líquido o gas). Mediante la siguiente metodología: Atomización / vaporización de la muestra para producir especies atómicas libres (neutros e iones), excitación de los átomos, detección de la luz emitida, calibración de la intensidad a concentración o relación de masa, determinación de concentraciones, masas u otra información.

Al estudiar la luz emitida se proporciona el análisis porque cada elemento tiene un espectro de emisión único que funciona como "huella digital" de la especie. Para el ojo, el plasma aparece como un destello brillante de luz blanca que emana del volumen focal. Debido a que el plasma formado proviene de un láser (fuente pulsada), el espectro resultante evoluciona rápidamente en el tiempo. Al inicio, la luz del plasma está dominada por un continuo de "luz blanca" que tiene poca variación de intensidad en función de la longitud de onda. Esta luz es causada por bremsstrahlung (radiación de frenado) y la radiación de recombinación del plasma como electrones libres y los iones que se recombinan en el plasma mientras se enfría. Si la luz de plasma se integrada durante todo el tiempo de emisión del plasma, este continuo de "luz blanca" puede interferir seriamente con la detección de emisiones más débiles, por ejemplo, elementos menores y traza. Por esta razón, las mediciones de LIBS generalmente se llevan a cabo usando **detección resuelta en el tiempo**. De esta manera, la luz blanca fuerte al principio se puede eliminar de las mediciones, activando el detector después de que esta luz blanca ha disminuido significativamente en intensidad, pero las emisiones atómicas siguen presentes (Figura 1.5).

Los parámetros importantes para la detección resuelta en el tiempo son t_d , el tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz del plasma t_b , y el período de tiempo durante el cual se registra la luz (Miziolek, *et. al.*, 2006).

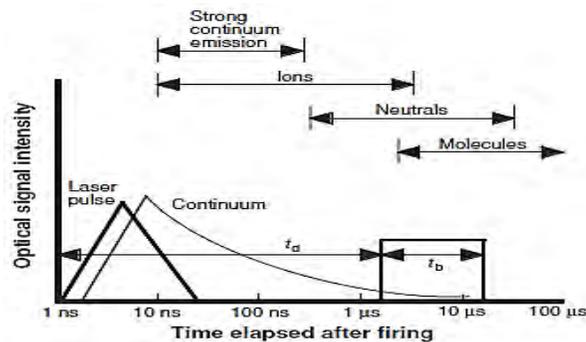


Figura 1.5 Períodos de tiempo importantes después de la formación del plasma durante los cuales las emisiones de diversas especies predominan. La caja representa el tiempo óptimo durante el cual el bremsstrahlung disminuye y las especies pueden ser detectadas eficientemente. Aquí t_d es el tiempo de retardo y t_b el ancho de la ventana de muestreo [20]

La figura 1.6 ilustra un esquema del ciclo de vida de un plasma formado en la superficie de una muestra por LIBS. Hay dos pasos que conducen a la ruptura debido a la excitación óptica. La primera implica tener o generar unos pocos electrones libres que sirven como receptores iniciales de energía a través de colisiones de “tres cuerpos” con fotones y neutrales. El segundo es la ionización por avalancha en la región focal. Es decir, los electrones libres son acelerados por los campos eléctricos asociados con el pulso óptico (colisiones), que actúan para termalizar la distribución de energía de los electrones. A medida que crecen las energías de los electrones, las colisiones producen ionización, otros electrones, presentan más absorción de energía y ocurre la avalancha.

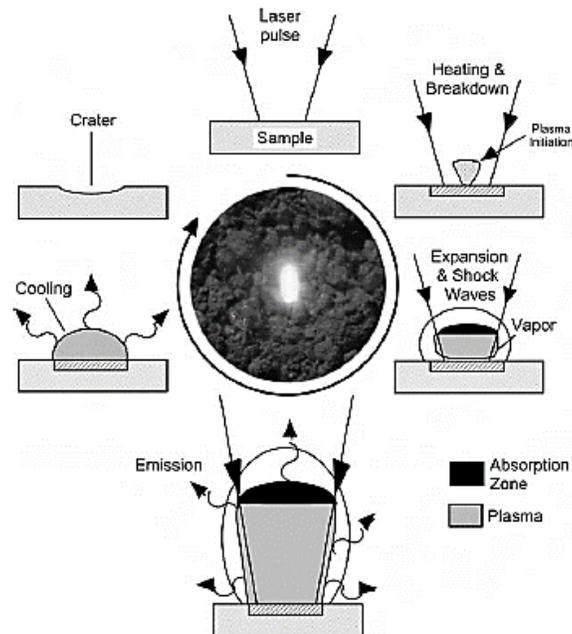


Figura 1.6 Diagrama que muestra los principales eventos en el proceso LIBS, iniciando con el pulso láser y terminando con la formación de un cráter [20]

Después de la ruptura, el plasma se expande hacia afuera en todas las direcciones desde el volumen focal. El sonido fuerte que se escucha es causado por la onda de choque que proviene del volumen focal. A lo largo de la fase de expansión, el plasma da señales de emisión útiles. Se enfría y se descompone a medida que sus constituyentes van perdiendo sus energías de varias maneras. La mayoría de los iones y electrones se recombinan a formas neutras, y algunos forman moléculas. La energía escapa a través de radiación y conducción.

La Figura 1.7 presenta medidas compuestas de las temperaturas plasmáticas en el aire en función del tiempo. Se puede notar una dependencia temporal, debido a esto, se tiene la estrategia experimental de utilizar un retardo de tiempo (*time delay*) para las mediciones de LIBS. Debido a que el espectro temprano contiene un bremsstrahlung (radiación de frenado) y un continuo de recombinaciones que se descompone rápidamente, las señales atómicas (tanto iónicas como neutras) a menudo no son muestreadas hasta después de un microsegundo o más en la evolución

del plasma (Figura 1.5). En ese momento la señal mejora drásticamente, y las líneas de emisión atómica se vuelven mucho más nítidas.

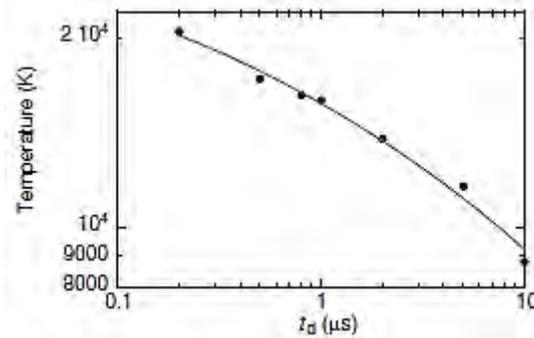


Figura 1.7 Temperatura del plasma del aire en función del tiempo después de la formación del plasma [20]

Al principio, el ensanchamiento de la línea espectral está dominado por el efecto Stark, debido a la alta densidad inicial de electrones e iones libres, los anchos de línea son dramáticamente dependientes de la especie. A medida que el plasma evoluciona en el tiempo, la recombinación ocurre, la densidad de electrones disminuye y el ensanchamiento de presión es, a menudo, la causa principal del ancho de línea.

Determinar la temperatura del plasma se complica por la naturaleza transitoria de los plasmas pulsados. En general, los plasmas pulsados no comienzan en equilibrio, sino que evolucionan a ese estado. A menudo los electrones comienzan a una temperatura cinética mucho más alta, y eventualmente se equilibran con los átomos más pesados y los iones a través de colisiones (Miziolek, *et. al.*, 2006).

- Formación del plasma LIBS (en sólidos)

La ruptura y la ablación son fenómenos complejos. Dependiendo de la presión sobre la superficie, la ruptura puede iniciarse por ionización multifotónica (baja presión), o por bremsstrahlung inverso (alta presión), ambas seguidas de ionización por avalancha.

Varios trabajos han estudiado la evolución y acumulación del plasma en función del tiempo, la posición y la longitud de onda del láser incidente. En longitudes de onda cortas, un porcentaje más alto de la energía del láser impacta la superficie. LIBS en superficies depende de la ablación de material convertido a volumen de plasma. En general, mayor ablación es dada por rayos ultravioleta (UV), el armónico de Nd:YAG de 355nm es el que ablaiona en esta región (Miziolek, *et. al.*, 2006).

Cuando la ablación del pulso láser se detiene y el plasma se enfría y desaparece, se forma un cráter sobre la superficie de la muestra. Las dimensiones del cráter influyen en los resultados analíticos de manera desfavorable. La relación entre el diámetro y la profundidad del cráter influye en el fraccionamiento. El acoplamiento de la energía láser a un sólido aumenta durante la formación del cráter (Miziolek, *et. al.*, 2006).

- Efecto Matriz

LIBS, al igual que otros métodos analíticos, muestra los llamados efectos de matriz. Es decir, las propiedades físicas y la composición de la muestra afectan a la señal del elemento, de tal manera que, los cambios en la concentración de uno o más de los elementos que forman la matriz alteran una señal de elemento aunque la concentración del elemento permanezca constante. Los efectos de la matriz se pueden dividir en dos clases, físico y químico.

Los efectos físicos dependen de las propiedades físicas de la muestra y generalmente se relacionan con la ablación producida por LIBS. Es decir, las diferencias entre el calor específico, el calor latente de vaporización, la conductividad térmica, la absorción, etc., de diferentes matrices pueden otorgar diferentes valores para una misma cantidad de un elemento, a pesar de, que las propiedades del pulso láser que produce la ablación permanecen constante. Los cambios en la cantidad de material ablacionado a menudo se pueden corregir calculando la relación de la señal de emisión de elementos a algún elemento de referencia que se sabe que está en la matriz a una concentración fija o conocida. En este caso, se supone que las masas ablacionadas relativas del elemento y elementos de referencia permanecen constantes aunque la masa total de material ablacionado puede cambiar de pulso a pulso. En este caso, la calibración se proporciona utilizando la relación de la señal del elemento a la señal producida por el elemento de referencia.

Los efectos químicos ocurren cuando la presencia de un elemento afecta las características de emisión de otro elemento. Esto puede complicar la calibración de la técnica y, por lo tanto, la capacidad de obtener resultados cuantitativos. Estos efectos pueden compensarse en el análisis si se conoce la concentración y el efecto del elemento o elementos interferentes. Sin embargo, los cambios en la concentración de las especies interferentes de una muestra a otra pueden ser un procedimiento de corrección difícil (Miziolek, *et. al.*, 2006).

López y otros, 2011 se dieron a la tarea de analizar ciertas características del suelo que podrían propiciar un efecto matriz en el análisis LIBS. Estudian tres propiedades: el tamaño de partícula del suelo, su contenido de humedad y la compresión de la muestra para analizar. El elemento Mg I a 285.2 nm fue el elegido para obtener sus espectros y compararlos. Entre sus conclusiones destaca que, la intensidad de emisión para Mg I se ve modificada según el grado de humedad que se tenga en la muestra, además, el tamaño de partícula afecta la dispersión de los datos y se recomienda suelos sin comprimir porque presentan una mejor repetitividad.

Este primer acercamiento, delimita condiciones de humedad para la señal, siendo recomendable un secado de la muestra para evitar interferencia de la misma, además de utilizar muestras de suelo sin comprimir. De modo que, la repetitividad del experimento e intensidad de los picos sea cuantificable.

- LIBS como técnica analítica (Ventajas)

LIBS, al igual que otros métodos de EEA, tiene las siguientes ventajas en comparación con otros métodos de análisis elemental: habilidad de detectar todos los elementos, capacidad de detección de múltiples elementos simultáneamente. Además, simplicidad, análisis rápido o en tiempo real, ninguna (o poca) preparación de la muestra, permite el análisis in situ y adaptabilidad a una gran variedad de escenarios de medición.

d. Metodología experimental LIBS

Cremers y otro (2006) dicen, LIBS es una espectroscopia de emisión, que se origina del uso de un láser pulsado. Al focalizar el láser en un punto de la muestra se remueve una pequeña cantidad de masa en forma de átomos y pequeñas partículas. A la par de la ablación es la formación de plasma en el punto focalizado en la muestra que excita los átomos ablacionados. Después una fibra óptica colecta la luz resultante del proceso y la envía a un detector acoplado a un espectrómetro para identificar las líneas espectrales y sus respectivas intensidades.

De lo anterior, se pueden deducir los componentes principales del diseño experimental LIBS: Láser pulsado, sistema de enfoque sobre la muestra, sujetador de la muestra, sistema recolector de luz, sistema de detección y una computadora. A continuación se describen los componentes más relevantes.

- Láser pulsado

El láser que se usa es Nd:YAG, porque proporcionan una fuente comercialmente accesible, compacta y de fácil uso con pulsos láser de alta densidad de potencia enfocada. Además, la longitud de onda fundamental de 1064 nm se puede convertir fácilmente para generar pulsos con longitudes de onda que van desde la IR cercano a las regiones espectrales UV cercanas.

Se dispara una lámpara de flash para producir luz de bombeo que se extiende sobre las regiones espectrales UV, visibles y próximas a la IR. Esto permitiría invertir la población y tener amplificación durante el tiempo en que la lámpara está encendida, pero estos pulsos son largos de μs , a esta forma de operar se llama *free running*. En LIBS, se necesitan potentes pulsos láser ($\approx 5\text{MW}$) para formar el plasma. Estas altas potencias se logran usando un láser pulsado con el mecanismo de Q-switch.

Láser pulsado y Q-switch

Para lograr la emisión estimulada, algunos láseres utilizan el mecanismo Q-switch; está situado en la cavidad del láser para evitar que los fotones a la longitud de onda determinada hagan una trayectoria completa a través de la cavidad e induzcan la emisión estimulada. De esta manera, la inversión de la población entre los niveles superior e inferior de la transición láser puede llegar a ser mucho mayor. Cuando el Q-switch se activa mediante un impulso temporizado, se hace transparente, permitiendo que los fotones hagan muchos recorridos en la cavidad del láser dando como resultado un pulso de alta potencia y corta duración (nanopulsos). Una fracción de este pulso sale de la cavidad a través de un espejo parcialmente transmisor. Para el láser Nd: YAG, la longitud del pulso Q-switch es del orden de 5-10 ns.

Generación de longitudes de onda adicionales

Es posible generar con el láser una conversión de frecuencia (o cambios de la longitud de onda) para generar longitudes de onda alternativas. En el caso más simple, la longitud de onda de 1064 nm se convierte en 532 nm (2^a armónico), que puede duplicarse hasta 266 nm (4^{to}. armónico). Combinando la longitud de onda residual de 1064 nm con 532 nm convertidos, se genera el 3^o armónico de 355 nm.

Propiedades del láser importantes para LIBS

Es relevante conocer ciertos parámetros del láser, para realizar correctamente un experimento LIBS: la longitud de onda, la irradiancia. Densidad de energía por unidad de área, ésta se puede variar con el enfoque de la lente y energía entregada por pulso.

Es importante mantener la energía constante porque un aumento o disminución en ella puede afectar la obtención de espectros, mostrándolos con mayor o menor intensidad, provocando una atribución errónea de esta variación a una mayor o menor concentración del elemento analizado en la muestra.

- Sistema recolector de luz

Consta de una fibra óptica, para captar la luz producida por el plasma. El arreglo del CFO implica: en el extremo de recolección de luz una matriz circular de fibras y al extremo distal una matriz que se acomoda linealmente con la ranura de entrada del espectrógrafo (Figura 1.8).

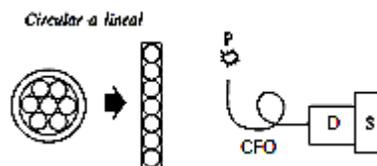


Figura 1.8 Arreglo del CFO y conexión al sistema de detección

Es de tener en cuenta que solo una porción de la luz pasa por el CFO, así que pequeños cambios en esa porción afectarían gravemente la intensidad de la luz observada y por ende, el espectro obtenido. Cambios que se pueden suceder por una mal alineación del sistema.

- Sistema de detección

La luz procedente del plasma contiene información sobre los elementos que componen el material mediante líneas de emisión características para cada elemento.

Es de importancia un sistema de detección de alta resolución al monitorear una sola línea espectral, ya que existe la posibilidad de interferencias con otras líneas (pertenecientes a otros elementos) que puedan tener la misma longitud de onda o una muy cercana provocando que se superpongan.

Espectrómetro

Un espectrómetro convencional utiliza una rejilla de difracción para producir el espectro. Ese espectro se registra en el plano focal usando un arreglo de fotodiodos (APD) o una CCD (*charge coupled device*). Así, el rango espectral registrado está limitado por la anchura del plano focal y el tamaño del arreglo del detector. En la figura 1.9 se puede observar un espectro amplio de baja resolución, alrededor se muestran varios espectros con rejillas de mayor resolución que muestran características espectrales debidas a elementos menores y trazas. La rejilla de difracción a utilizar variará según la resolución que se desee y la línea espectral del elemento que se analice.

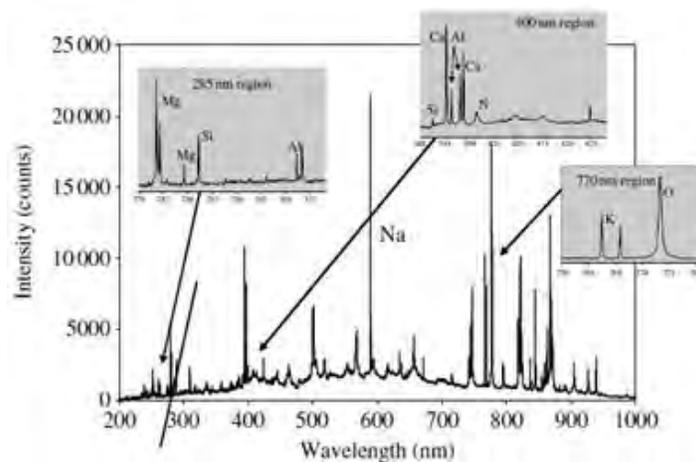


Figura 1.9 Espectro mostrado con una rejilla y alrededor espectros con otra rejilla de mayor resolución

Detector

Una CCD, que proporcione una detección de la luz del plasma; por sí sola no tiene una sensibilidad suficiente, por eso se requiere un intensificador óptico para mejorar la detección de la señal, agregando las PMC se logra ese propósito.

- *CCD*

Es un dispositivo bidimensional por lo que su distribución espacial x-y (píxeles) permite que la luz incidente pueda ser registrada. Con la CCD, la intensidad en los píxeles de cada columna se suma o se separa verticalmente para producir una sola intensidad a una longitud de onda particular en el plano focal.

En LIBS, el decaimiento de las características espectrales ocurre en escalas de tiempo de microsegundo para un plasma generado usando pulsos láser de nanosegundos. Por otro lado, los tiempos de lectura típicos de un arreglo de 1024 x 1024 píxeles son del orden de un milisegundo. Por lo tanto, para obtener una detección resuelta en el tiempo, se debe usar un obturador de algún tipo para capturar el espectro en un momento específico después de la formación del plasma. Claramente, para eventos en la escala de tiempo de microsegundo o menores, los obturadores mecánicos son demasiado lentos.

- *Placas de microcanales*

Por lo descrito anteriormente, se requiere un obturador electrónico de algún tipo. Los obturadores típicos utilizados con detectores de red son placas de microcanales (PMC). Estos son dispositivos bidimensionales, como arreglos de detectores, que se pueden “abrir” y “cerrar” muy rápidamente, por ejemplo, del orden de algunos ns, para permitir o impedir el paso de la luz.

Al aplicar cierto voltaje, un fotón golpea el fotocátodo (FC), se libera un electrón que viaja a través de la PMC, el electrón es acelerado por el voltaje, adquiere energía cinética, y libera otros electrones a medida que viaja por el canal estrecho. Un solo electrón da lugar a 10^3 electrones en el extremo posterior del PMC. Después, los electrones chocan con la pantalla fluorescente

luminiscente en la parte posterior del PMC y producen fotones, muchos más fotones que el fotón único que inició el proceso de la cascada de electrones. Ajustando el tiempo en que se aplica el voltaje y su intensidad, la “**ganancia**” del PMC puede ser controlada, esto se realiza mediante el software que controla el sistema de detección.

- *Consideraciones temporales*

En el caso de la detección resuelta en el tiempo, es esencial considerar el tiempo que hay entre el pulso de láser y el pulso que envía el software hacia el detector. En la figura 1.10 se presenta un diagrama de tiempos que describe los eventos a lo largo del tiempo en una medición LIBS.

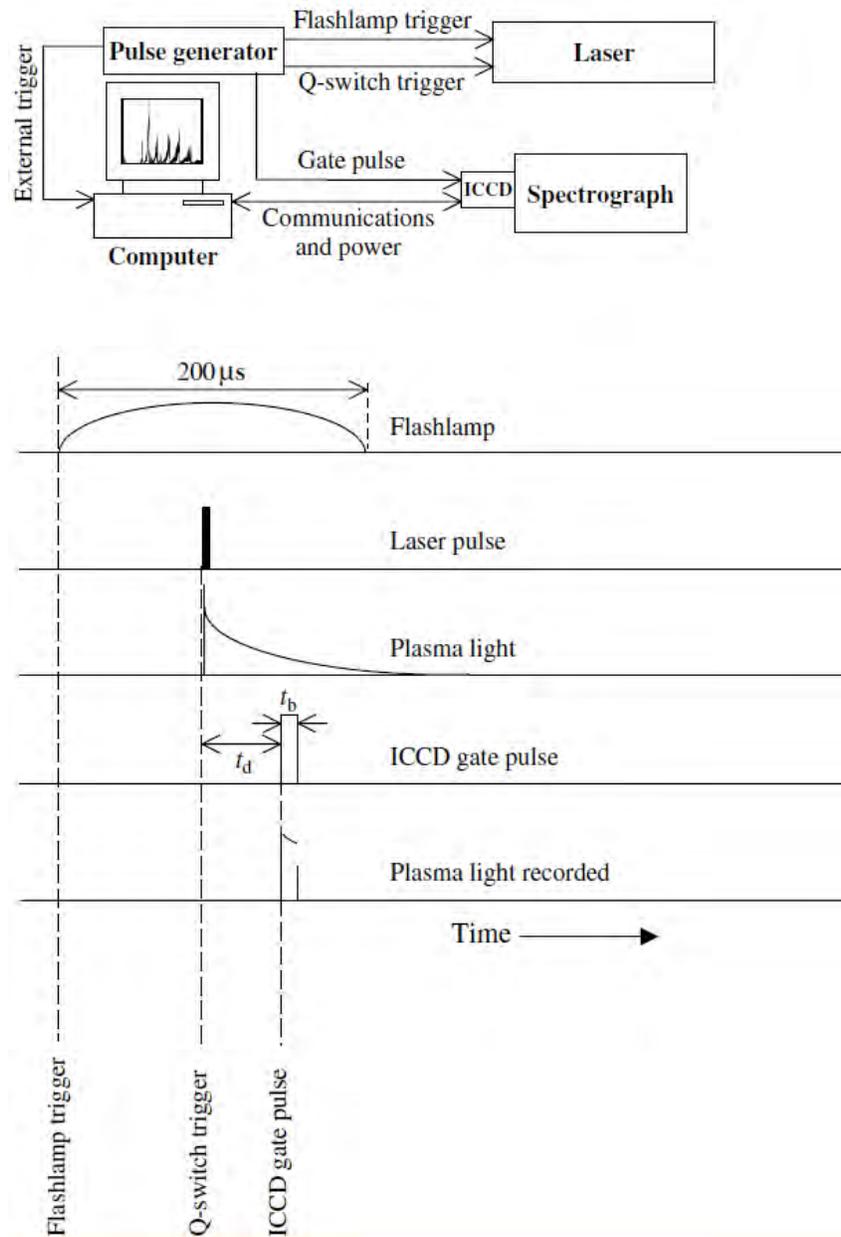


Figura 1.10 Diagrama de tiempos en el experimento LIBS [6]

La lámpara del láser y el Q-switch son disparados por un generador de pulsos sincronizado al controlador del sistema de adquisición de datos por un ordenador. El generador de pulsos produce un disparo externo que registra la lectura del detector con el pulso láser. Se produce un retardo entre el obturador de la cámara ICCD (accionado por el software para obtener el espectro) y el generador de pulso láser. La detección resuelta en el tiempo es posible con un dispositivo ICCD (*Intensified Charge Coupled Device*), ya que el intensificador puede conectarse y desconectarse rápidamente, mediante la electrónica que controla el voltaje en la PMC.

3. Estudio de la Materia Orgánica del Suelo

El suelo se compone de materia mineral, materia orgánica (viva y muerta), agua y aire. Los compuestos minerales derivan del material parental y los compuestos orgánicos provienen de la biomasa. Sin importar su cantidad, en todos los tipos de suelo, la materia orgánica es un componente importante. En porcentaje la materia orgánica del suelo (MOS) es una pequeña fracción, sin embargo, sus efectos sobre las funciones del suelo son marcados (Siebe y Vázquez, 2016):

1) Efectos directos:

- Protege al suelo del impacto por las gotas de lluvia.
- Aumenta la macroporosidad, mejora la infiltración.
- Incrementa la actividad biológica.

2) Efectos indirectos:

- Aumenta: la capacidad de amortiguamiento, de retención de agua, de intercambio iónico. El intercambio de gases, la estabilidad de agregados, la quelatación de iones metálicos.
- Modera la temperatura.
- Reduce la evaporación.

3) Efectos ambientales:

- Disminuye: la erosión, la escorrentía superficial.
- Aumenta: la productividad agrícola y el secuestro de CO₂.

Por eso, el estudio de la MOS y su estabilización es importante para definir un manejo de suelo adecuado, es decir, el manejo que permita reducir las emisiones de CO₂ mientras se mantiene la calidad y buen rendimiento del sitio (Martin, *et. al.*, 2013).

La MOS es un constituyente del suelo, que en parte es responsable de, el almacén de C más grande en los compartimentos de la geosfera. Por eso, se ha considerado como una alternativa para almacenar el carbono atmosférico, ayudando a mitigar el efecto del calentamiento global (Ferreira, *et. al.*, 2014).

La MOS está compuesta de moléculas orgánicas que provienen de los organismos del suelo, así como, de los compuestos que excretan (lignina, celulosa, carbohidratos, enzimas extracelulares,

etc.) en forma de residuos. En la última fase de la descomposición, las partes de plantas y animales han sido degradadas, a tal punto que, su estructura original ya no es distinguible. Las moléculas resultantes en la MOS varían desde monómeros simples a mezclas de polímeros complejos (Martin, *et. al.*, 2003).

Los compuestos orgánicos sufren varias transformaciones a lo largo del tiempo, durante la mineralización los residuos orgánicos se descomponen en: azúcares (días), almidón (semanas), celulosa (semanas y algunas más complejas incluso meses), lípidos (meses), lignina (varios meses). Como parte de este proceso también se libera CO_2 a la atmósfera, además de iones NO_3^- (nitrato) y SO_4^{2-} (sulfato). Los compuestos degradados en menor tiempo son más accesibles a la biomasa microbiana y las moléculas más complejas empiezan a formar parte del humus del suelo (proceso de humificación).

a. Carbono orgánico del suelo

El suelo se compone de C inorgánico y C orgánico. La MOS contiene C orgánico, mientras la parte mineral tiene C inorgánico.

El C orgánico proviene de los organismos del suelo, su actividad metabólica y la despolimerización de los residuos orgánicos (producen CO_2).

El C inorgánico proviene de los minerales de carbonato (primario; CaCO_3) o por precipitación *in situ* a partir de CO_2 disuelto en la solución del suelo (secundario; $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$; $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). (Martin, *et. al.*, 2013).

- Técnicas para la determinación de carbono orgánico

Al ser el carbono orgánico del suelo (COS) el principal componente de la MOS, muchos análisis primero determinan COS y posteriormente lo relacionan mediante factores al contenido de MOS. Para la determinación de carbono en suelo se presentan una serie de complicaciones debidas a la variabilidad espacial y temporal inherentes a la diversidad de horizontes, la concentración de carbono presente y la densidad aparente del suelo. Se debe considerar la variabilidad para realizar determinaciones más precisas del carbono disponible. De modo que, se requiere de un cuidadoso muestreo repetible y representativo (Gehl & Rice, 2007). Por otro lado, muchos métodos necesitan de un pre-tratamiento del suelo, que representa una inversión de tiempo considerable.

Una técnica muy utilizada para calcular el carbono, en los análisis de laboratorio es el método Walkley y Black, se basa en la oxidación del carbono orgánico (CO) con una cantidad conocida de oxidante ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dicromato de potasio) que reacciona con el carbono del suelo y lo oxida transformándolo en CO_2 . La reacción sucede en medio ácido (H_2SO_4), acelerando la reacción por calentamiento. El rango de temperatura no debe superar los 150°C , sino se propicia una descomposición térmica del dicromato de potasio. Después, con una valoración, se determina la cantidad de oxidante que no ha reaccionado para conocer la cantidad que sí ha reaccionado con el carbono y relacionarla con el contenido de carbono orgánico en el suelo. Este método presenta varios inconvenientes: primero tanto el oxidante como el ácido sulfúrico presentan una gran peligrosidad en su uso, segundo si se eleva un poco más la temperatura de 150°C se sobrestima el contenido de carbono en la muestra y tercero existen otras interferencias químicas con iones

que pueden encontrarse en el suelo (cloruros, nitratos, carbonatos) que pueden conducir a determinaciones erróneas.

Debido a lo anterior, se nota una necesidad de desarrollar métodos que minimicen las incertidumbres asociadas a las metodologías típicamente usadas. Cabe destacar que, estos análisis utilizan una gran cantidad de recursos, entre ellos solventes que resultan ser peligrosos para el ambiente y de difícil disposición después de ser usados, obteniendo relativamente pocas mediciones de C en suelo.

Como una alternativa se han utilizado métodos analíticos avanzados (espectroscópicos) que sustituyan las funciones de los métodos convencionales, dando resultados confiables, precisos, en menor tiempo, con menor cantidad de muestra y con poco (o sin) uso de solventes tóxicos para tratar la muestra. Los métodos espectroscópicos han mostrado un gran desempeño en este sentido, siendo una opción para determinar el (COS) (Gehl & Rice, 2007).

Un ejemplo de estos métodos espectroscópicos es el análisis de carbono orgánico total (COT). Una de sus características es su capacidad de oxidar de manera eficiente los compuestos orgánicos. El método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C logra la combustión total de las muestras calentándolas a 680 ° C en un ambiente rico en oxígeno dentro de los tubos de combustión TC (carbono total) llenos con un catalizador de platino. Para la determinación del CO₂ (generado en la oxidación) se utiliza un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR), este es un método, libre de interferencias para detectar CO₂, que surge en cada uno de los pasos de las reacciones

Primero, cierta cantidad de muestra se entrega al horno de combustión, que se suministra con aire purificado (O₂ extraseco). Allí, se somete a combustión por calentamiento a 680 ° C (o más) con un catalizador de platino. Se descompone y se convierte en dióxido de carbono ($2 C_6H_{12}O + 17O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 12 H_2O$). El dióxido de carbono generado se enfría y deshumidifica, y luego es detectado por el NDIR, obteniendo así la concentración de TC. Después, otra parte de la muestra se somete a un proceso de acidificación con ácido fosfórico (H₃PO₄) donde los carbonatos y bicarbonatos se descomponen, en este paso se determina la cantidad de carbono inorgánico, obtenida al detectar el CO₂ con el NDIR. Por último, la concentración de TOC se calcula restando la concentración de IC de la concentración de TC obtenida (Apéndice A: Hoja de datos de analizador TOC-L, Shimadzu).

Las desventajas de este método radican en: La temperatura de la cámara de combustión y en el transporte de los compuestos por el tubo de combustión. En primer lugar, la temperatura de descomposición de los carbonatos se alcanza a los 825° C (hoja de seguridad: carbonato de calcio), temperatura que no se alcanza en la cámara, por lo tanto, la descomposición no es total. La determinación de carbono total puede estar subestimada porque no todas las muestras tienen carbonatos. Otro problema procede del uso de H₃PO₄ para eliminar los carbonatos, si la muestra presenta muchos carbonatos, la cantidad de ácido adicionado no es suficiente para finalizar la reacción provocando una sobrestimación del COT. Por otro lado, en los tubos de combustión se acumulan gradualmente residuos, lo que puede cambiar los niveles de fondo para las determinaciones. También es relativamente costoso.

En cuanto a su aplicación *in situ*, sería necesario realizar una gran cantidad de muestras en poco tiempo, lo cual es complicado. Esto es una limitante para su uso en campo, ya que, las propiedades del suelo varían espacialmente y para obtener un valor preciso de MOS se requiere un análisis robusto (varias muestras en diferentes puntos del espacio).

En este aspecto, la espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS), se propone como una alternativa que cubra estas exigencias de manera, rápida y precisa.

b. Análisis LIBS de carbono

En suelos no carbonatados, el contenido de carbono orgánico se puede relacionar directamente con el contenido de materia orgánica (ya que, el carbono inorgánico es 0, el contenido de carbono total que se mida será igual al contenido total de carbono orgánico).

En el análisis LIBS, en sus espectros se puede seguir una línea de emisión del carbono.

Existen varias líneas del carbono en un espectro LIBS, pero varios autores han reportado que una línea característica en suelos para este elemento se encuentra en 247.9 nm.

Por ejemplo, Gehl y Rice (2007) utilizó la línea de emisión C a 247.9 nm y con los resultados de análisis se trazó una correlación con métodos convencionales de combustión en seco. Se mostró una alta correlación (ajustada $R^2 = 0,96$) entre los resultados de LIBS y el análisis de combustión seca para los suelos agrícolas y la curva de calibración desarrollada fue efectiva para predecir el contenido total de C de suelos agrícolas adicionales así como suelos boscosos, a pesar de las diferencias en la morfología del suelo. Estos resultados del estudio indicaron que el método LIBS podría usarse para medir rápida y eficientemente el C del suelo. El tiempo de análisis fue inferior a un minuto por muestra, proporcionando un rendimiento diario de la muestra mucho mayor que el de los métodos analíticos tradicionales de C, así como un rendimiento mayor respecto a otros métodos espectroscópicos usados en suelos.

Aunque todavía se encuentra en fase de desarrollo, la instrumentación LIBS portátil muestra potencial como un medio para medir rápidamente y con precisión el C del suelo. Actualmente, se deben desarrollar curvas de calibración (contenido de C del suelo versus área del pico LIBS) para cada conjunto de muestras, bases de datos específicas de calibración pueden facilitar un análisis rápido. El análisis de C total del suelo *in situ* con LIBS incluiría un muestreo del núcleo del suelo y un posterior análisis espectral de la superficie del núcleo, o solo con una pistola que ablacione la región a analizar.

Con poca o ninguna preparación de muestra, este método tiene limitaciones potenciales con respecto a la interpretación del espectro LIBS. Una cuestión que debe abordarse es la interpretación de los resultados de las muestras que contienen raíces finas y otras sustancias biológicas en diversos grados de descomposición. También deben evaluarse los efectos de los depósitos de carbono inorgánico y la humedad del suelo en las intensidades de la línea espectral. A pesar de estos inconvenientes potenciales, un instrumento LIBS portátil podría permitir la medición eficiente de la multitud de muestras de suelo necesarias para caracterizar la heterogeneidad del suelo y la variación espacial de la distribución de C y, finalmente, proporcionar una estimación fiable de la cantidad de MOS (Gehl & Rice, 2007).

- Relación entre COS y determinación elemental de carbono

LIBS obtiene un espectro donde presenta la intensidad de la longitud de onda del elemento, en este caso, carbono. Al tener diversas líneas espectrales se puede elegir una o varias para obtener el espectro. En esta investigación se eligió la longitud de onda de 247.9 nm, correspondiente al C I (indica la ionización del elemento, que se puede comparar con la base de datos NIST [National Institute of Standards and Technology]). Esta elección se realiza porque esta línea espectral no presenta traslape con otro componente del suelo y es suficientemente intensa para ser medida.

En este trabajo se buscó obtener la intensidad del carbono en diversos suelos, para posteriormente comparar los datos contra el contenido de carbono en la muestra, medido con la técnica TOC y encontrar una correlación entre ambos.

c. Análisis Raman y carbono

Los espectros Raman pueden proporcionar información estructural que a menudo es adecuado para la identificación de la muestra. El espectro vibracional de una molécula está compuesto de bandas que representan algunas vibraciones normales activas. El espectro de Raman depende de las masas de los átomos en la molécula, de la fuerza de sus uniones químicas y de la disposición atómica. En consecuencia, diferentes moléculas tienen diferentes espectros Raman vibratorios. Por otra parte, la humedad del suelo es un gran problema en la detección en suelo mediante técnicas de UV, VIS y NIR, ya que puede afectar significativamente el espectro. Sin embargo, el agua generalmente no interfiere con el análisis espectral de Raman. La dispersión de Raman produce características espectrales muy finas que ofrecen el potencial para el análisis de muestras multicomponente con un pretratamiento de muestras mínimo o nulo (Zheng, *et. al.*, 2012).

Al ser una técnica que determina enlaces, permite distinguir bien entre la fase mineral y la orgánica del suelo, pero en cuanto a la fase orgánica es difícil distinguir entre los diversos compuestos presentes en ella, a continuación se presentan los esfuerzos e investigaciones realizadas para mejorar estas determinaciones.

Por ejemplo en: “Raman spectroscopy and instrumentation for monitoring soil carbon systems”. Stokes (2008) explica brevemente que el método presenta dificultades para diferenciar entre ácidos húmicos y fúlvicos [como comenta Lehmann y Kleber (2015), este problema podría deberse a una confusión de semántica relacionada a la división de las diversas sustancias húmicas y el proceso que lleva a llamarlas así. En realidad como se sabe Raman determina los enlaces, así que la dificultad que presenta sería con algunos compuestos que interfieren en sus bandas, esto se muestra de mejor manera en el siguiente artículo analizado aquí que delimita a un tipo de compuesto la interferencia presente] en la caracterización del carbono de la Materia Orgánica. Por lo tanto, se realiza un experimento con SERS utilizando cobre, oro y plata para mejorar la superficie junto con un pretratamiento electroquímico para dar selectividad al análisis de cada componente, al final con esta mejora y la superficie de cobre se lograron los mejores resultados y se lograron determinar esos compuestos difíciles.

Corrado (2008), indica que la deficiencia de Raman, para la diferenciación entre los componentes de la materia orgánica, es debido a la fluorescencia de diversos compuestos aromáticos, ya que, sus anillos provocan la interferencia en las bandas. Debido a esto, utilizan un análisis de

fluorescencia para complementar los resultados y tener una mejor determinación de los compuestos.

- *Relación entre COS y determinación de moléculas de carbono*

Según Parikh y otro (2014), en suelos, los análisis Raman pueden diferenciar entre carbono orgánico e inorgánico, según el número de onda en que se encuentre el pico del espectro. Para el carbono inorgánico se busca cualquier pico conocido de enlaces asociados a compuestos minerales (plagioclasas, olivinos, carbonatos), mientras para carbono orgánico se busca picos conocidos para cadenas de C-H y O-H, así como uno particular para compuestos orgánicos.

4. Estudio de pH en suelos

El valor del pH es una medida de la actividad de los iones H^+ en solución expresada como su logaritmo base 10 (negativo). Es de importancia conocer el pH en suelos, ya que, permite hacer inferencias de los nutrientes que se encuentran relativamente disponibles, como lo indica la figura 1.11 (por ejemplo: si el suelo presenta valores de pH menores de 4 se sabe que existirá una toxicidad por iones de Al [e iones H] para las plantas que crecen en el sitio y para valores mayores a 8 se presentará una toxicidad de iones OH^-). También da información sobre los procesos pedogenéticos que están ocurriendo en el suelo (Siebe, *et. al.*, 2006).

Sabiendo la problemática que pueden presentar ciertos valores de pH y después de medirlo en el sitio es posible elegir el mejor tratamiento para este; además de poder elegir el fertilizante adecuado, así como su dosis, para obtener los mejores rendimientos sin provocar algún tipo de daño ambiental (Rojas & Sánchez, s.f.).

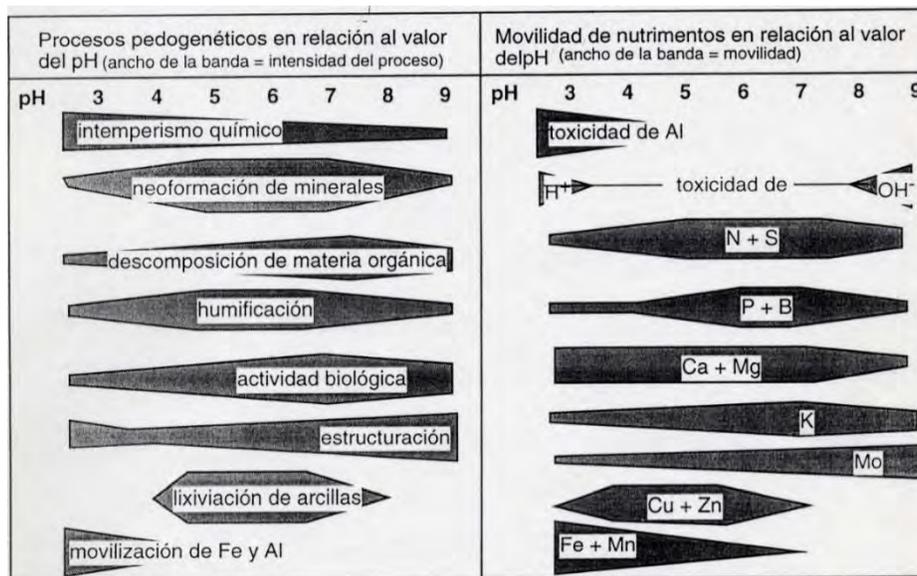
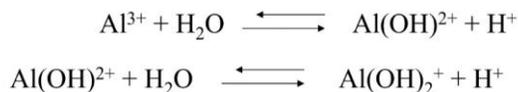


Figura 1.11 Movilidad de nutrientes y procesos pedogenéticos en relación a los valores de pH [28]

a. Acidez y pH

Los valores de pH pueden relacionarse con otros parámetros para conocer la acidez de un sitio, lo cual es de vital importancia en el estudio de un sitio. La acidez total de un suelo indica los iones H_3O^+ , protones H^+ adsorbidos e iones Al^{3+} intercambiables.



La acidez del suelo es una relación entre el pH del suelo y el porcentaje de saturación de la Capacidad de Intercambio Cationico (CIC) con bases intercambiables y con Al y el H intercambiable, como se muestra en la figura 1.12 (Schroeder, 1969).

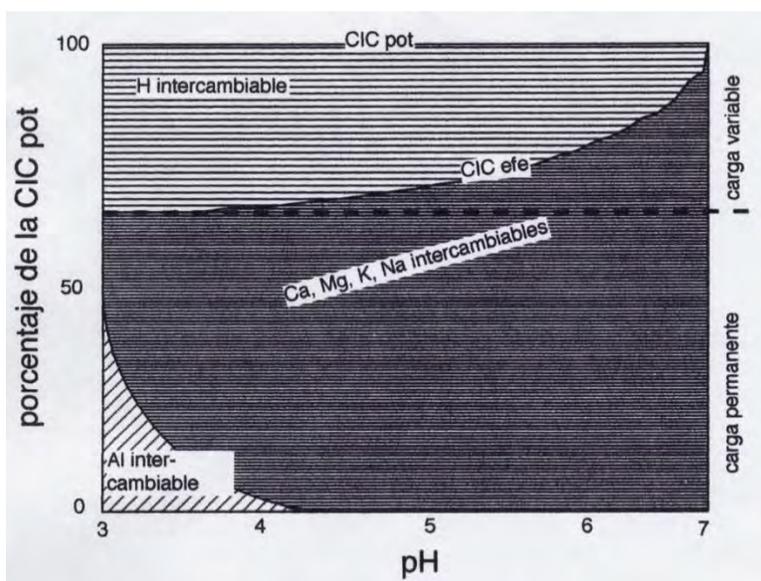


Figura 1.12 Relación pH; CIC, Al y H intercambiable [27]

- Fuentes de protones en suelos

Hay algunos procesos que modifican los valores pH:

- La humificación de la MOS: la descomposición de la materia orgánica genera diversos compuestos como celulosa, proteínas, lignina, taninos, que a su vez se descomponen en compuestos más simples como aminoácidos, ácidos polifenólicos que se caracterizan por sus grupos carboxílicos que provocan disminución en el pH ($R - COOH \rightarrow R - COO^- + H^+$).

- Respiración de organismos: Primero el agua se combina con el dióxido de carbono, producto de la respiración de microorganismos. Después el ácido carbónico se combina con los cationes del suelo y libera protones. ($H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$; $H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$).

Sumado a esto, según Brady y Weil (1999), hay procesos antropogénicos que también cambian los valores de pH son:

- Lluvia ácida: H_2SO_4 y HNO_3 ceden protones H^+ al disociarse en agua, estos al reaccionar con los cationes del suelo causan la pérdida por lixiviación de dichos cationes, ejemplo: K_2SO_4 y $MgNO_3$

- Uso de fertilizante: los nitrogenados, como el sulfato de amonio, urea y nitrato de amonio ($(NH_4)_2SO_4 + 4O_2 \rightarrow 4H^+ + 2NO_3^- + 2H_2O$; $(NH_2)_2CO + 4O_2 \rightarrow 2H^+ + 2NO_3^- + CO_2 + H_2O$); $NH_4NO_3 + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2NO_3^- + H_2O$)).

- *Mecanismos de amortiguamiento*

Los suelos tiene la capacidad de amortiguar los protones, varios de los mecanismos que tienen involucran al ion Ca. Según el tiempo en que ocurren se dividen en dos:

1) Reacciones rápidas: Disolución de carbonatos y bicarbonatos ($H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$; $H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$), intercambio iónico y protonación de sitios de carga variable (arcillas minerales; en su red cristalina los iones de los bordes están débilmente retenidos por lo que pueden abandonar la estructura y cambiarse con iones en la solución del suelos: $Suelo - M + X^+ \rightarrow Suelo - X + M^+$).

2) Reacciones lentas: Disolución de piroxenos, micas, feldespatos (intemperismo de minerales silicatados; ej. feldespato a arcilla caolinita: $4KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 2H_2O \rightarrow Al_4Si_4[OH]_8 + 8SiO_2 + 4K^+$)

Otros mecanismos (en suelos ácidos) involucran al Fe y Al intercambiable:

1) Rápidas: Adsorción específica de aniones. Óxidos de Fe y Al.

2) Lentas: Disolución de caolinita y óxidos de Fe y Al.

b. Técnicas para la determinación de pH en suelos

Convencionalmente, la Sociedad Americana de las Ciencias del Suelo (SSSA, por sus siglas en inglés) y la Asociación Oficial de Químicos Agrícolas (AOAC) adoptaron el método potenciométrico (entre dos disoluciones con distinta concentraciones de iones H^+ se establece una diferencia de potencial, esta determina que cuando las dos disoluciones se ponen en contacto se produzca un flujo o corriente eléctrica) para medir los valores de pH en suelos. La técnica es efectiva, sin embargo, requiere un pre-tratamiento de la muestra (una solución suelo-solvente) y un conocimiento previo de las características del suelo, como enlista Rojas y Sánchez (s.f.):

a) Suelos minerales con contenidos de carbono orgánico menores de 17%. Mezcla de 10 g. de suelo y 10 ml de agua (desionizada o destilada). Se deja 30 minutos en reposo.

b) Suelo mineral con presencia de sales.- La mezcla es de 10 g. y 10 ml de $CaCl_2$ con concentración de 0.01 M. Reposar 30 minutos y medir.

c) Suelos salino – sódicos.- Mezcla saturada de 50-250 g suelo y agua, tiempo de reposo 1-4 horas.

d) Suelos orgánicos (contenidos de carbón orgánico mayores al 17%).- Suspensión con 5 g y 20 ml agua, esperar 30 min. y medir.

Este método convencional para determinar el pH es eficiente, aunque presenta la desventaja de requerir las características del suelo para realizarse, además, el tiempo de espera para medir va de 30 min a 4 horas. Por lo tanto, el tiempo es un factor importante a considerar, sobre todo si se tratan de varias muestras.

Actualmente, existen potenciómetros portátiles para llevar a campo (como el desarrollado por Hanna Instruments) que se insertan en el suelo y realiza mediciones rápidas de los valores de pH en el suelo. El desarrollo de un instrumento que además de medir pH pudiera medir alguna otra propiedad, presentaría ventaja y sería competitivo con los ya existentes.

c. Análisis LIBS de calcio

Ferreira y otros (2015) establecen una relación entre el pH y el aumento o disminución de acidez, así que, midieron tres indicadores: a) los iones intercambiables de H y OH, b) la presencia del catión Ca, c) los iones intercambiables de Al. Buscaron diferentes longitudes de onda de cada elemento (H, O, Ca y Al) y obtuvieron sus intensidades en los espectros LIBS. Los resultados se estudiaron mediante análisis de componentes principales (PCA) y lograron una $R=0.86$.

Por otro lado, Rojas y Sánchez (s.f.) lograron una $R=0.98$ centrandose su análisis en la línea espectral del Ca. Es decir, en la capacidad amortiguadora que tienen los suelos (no ácidos) contra las fuentes de protones. Ellos argumenta que, a la vez (de todas las líneas espectrales analizadas por Ferreira y otros), es la más intensa y la que tiene menores interferencias. Así que, midiendo la línea espectral del Ca establecieron una relación entre esta y pH en el suelo. La línea espectral utilizada fue Ca II en 317.93 nm, así se podría ajustar un modelo de regresión lineal (con valores ya conocidos de pH).

De esta manera, una alternativa para la determinación del pH en suelo es LIBS. Una técnica espectrométrica capaz de realizar análisis de Ca para determinar pH (indirectamente), eliminando la preparación de la muestra previa a la determinación. Además, LIBS presenta potencialidad para realizarse *in situ*. Usualmente el espectro LIBS proporciona información cualitativa de la composición elemental de una muestra, también la intensidad de la señal para cada longitud de onda puede otorgar información cuantitativa de pH (Ferreira, *et. al.*, 2015).

En este caso, LIBS ofrece la ventaja, en primer lugar, de un análisis rápido (menos de 1 segundo), además, preparación mínima de la muestras que pueden ser comparados con un método potenciométrico de referencia. La funcionalidad de la técnica queda limitada en suelos poco silicatados o muy ácidos ($pH < 5$), porque en estos el mecanismo de amortiguamiento ya no se realiza con iones Ca, sino con óxidos de Fe y Al.

5. Estudio de fosfatos

El abastecimiento de nutrimentos en un sitio estará determinado por la reserva de los mismos (a largo plazo) y los nutrimentos disponibles a corto plazo (por ejemplo, en el transcurso de un ciclo agrícola). La reserva solo puede estimarse muy burdamente en el campo. Ella aumenta principalmente con la presencia de minerales intemperizables. Entre las reservas más importantes se encuentra: apatita [P] (Siebe, *et. al.*, 2006).

La mayoría de P en la Tierra se conserva en depósitos geológicos, sin embargo, los principales reservorios biológicamente accesibles son el océano y los sedimentos oceánicos (Kizewski, *et. al.*, 2011). Las posibles formas inorgánicas de P incluyen P ligadas a Ca, Fe y Al (p.ej., minerales y formas adsorbidas) y otros fosfatos unidos a metal menos abundantes. Las formas orgánicas incluyen P unido al humus, biomasa P, y compuestos específicos que son predominantes en moléculas biológicas.

El fósforo es un elemento esencial para todas las formas de vida, tiene un papel directo o indirecto en la mayoría de los procesos metabólicos de todos los organismos vivos (ADP/ATP), forma parte de la molécula de ADN y las membranas celulares (Vogel, *et. al.*, 2013). Se encuentra en fases sólidas inorgánicas y orgánicas y en la biomasa microbiana. Aunque el ortofosfato inorgánico (PO_4) se combina con más de 30 elementos en aproximadamente 350 minerales, se piensa que la PO_4 en los suelos está fuertemente unida con Ca, Fe y Al. El P orgánico del suelo incluye el que se une a los restos orgánicos de la Materia Orgánica del Suelo (MOS) y en moléculas derivadas biológicamente como el ADN y los fosfolípidos.

El fosfato es considerado como un macronutriente e incluso se aplica en los cultivos agrícolas en forma de fertilizante fosforado. Si existe una disponibilidad de fosfatos adecuada en el suelo se estimula el crecimiento temprano de las plantas y ayuda a una correcta maduración. Sin embargo, una mala disposición de los fosfatos en el suelo representa una amenaza a la calidad del agua, además provoca una floración de algas y la eutrofización.

Las posibles formas inorgánicas de P incluyen P ligadas a Ca, Fe y Al (p.ej., minerales y formas adsorbidas) y otros fosfatos unidos a metal menos abundantes. Las formas orgánicas incluyen P unido al humus, biomasa P, y compuestos específicos que son predominantes en moléculas biológicas.

Para la determinación de fosfatos en laboratorio, utilizando una evaluación química, se requiere de mucho tiempo y mano de obra (Zheng, *et. al.*, 2012).

a. Análisis Raman de fósforo

El análisis espectroscópico directo de suelos ha demostrado que múltiples especies de P inorgánico y orgánico coexisten, como es de esperar para sistemas tan complejos.

La espectroscopia Raman se utiliza con poca frecuencia para el análisis directo de suelos, probablemente debido a las dificultades en la separación de las bandas de vibración superpuestas de los componentes de la matriz.

Muchas de las especies P propuestas se definen como análogas de los minerales relativamente puros, las especies adsorbidas y otros estándares utilizados para interpretar los datos espectroscópicos, porque se carece de conocimiento fundamental de la unión molecular de P en estas matrices altamente heterogéneas.

El análisis directo de P en matrices ambientales por espectroscopias Raman es, a menudo, limitado por las características espectrales interferentes que surgen de la propia matriz de la muestra. Sin embargo, estas técnicas son poderosas para caracterizar especies P en sistemas modelo con un alto nivel de especificidad (Kizewski, *et. al.*, 2011).

Debido a la limitación en la predicción del fósforo del suelo basada en imágenes, UV, VIS y NIR, se ha estudiado la relación entre la concentración de fósforo en el suelo y sus espectros Raman y el desarrollo de un detector portátil de fósforo basado en esta espectroscopia.

Zheng y otros (2012) muestran que la espectroscopia Raman se puede aplicar para detectar el fósforo. Los iones fosfato generalmente reaccionan por adsorción a las partículas del suelo o por la combinación con elementos del suelo tales como calcio (Ca), magnesio (Mg), aluminio (Al) y hierro (Fe) formando compuestos sólidos. Por lo tanto, es importante que las muestras de suelo reflejen las propiedades reales del suelo pero eliminen la mayoría de otros factores que afectan, por eso el estudio citado, según las principales reacciones con el suelo (Ca, Mg, Al y Fe), analizó cuatro fosfatos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlPO_4 y $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, combinados con dos grupos de muestras de suelo (arenoso). Es importante destacar que, para que la concentración de fósforo obtenida por Raman reflejara la cantidad real en la muestra se tuvieron que seguir tres pasos importantes: (1) Las muestras del suelo de la arena con diverso tipo de fosfato y la concentración diferente eran hechas con la misma arena; (2) Las firmas Raman de muestras de suelo de arena, para ser precisas, se midieron en la misma condición; (3) Fue necesario realizar un procesamiento de datos para establecer un modelo de predicción de la concentración de fósforo basado en espectros Raman de muestras de suelo de arena, para mayor precisión (Zheng, *et. al.*, 2012).

Otro estudio sobre fertilizantes fosfatados y Raman da mayor información sobre las bandas donde se encuentra su señal en los espectros Raman: El cuarzo y el yeso en el suelo fueron identificados y se obtuvieron sus imágenes utilizando sus bandas principales en Raman a 460 cm^{-1} y 1008 cm^{-1} , respectivamente. El fosfato de trimagnesio de los fertilizantes a 978 cm^{-1} en el SSA (suelo sulfatado ácido). Además, se determinó en la mezcla una fase mixta hidroxil / clorapatita, los fertilizantes contienen una hidroxil / clorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{Cl}]$, que está sustituida con trazas de diferentes elementos, dando como resultado defectos de la red y el amplio rango de bandas Raman resultantes $950\text{-}963 \text{ cm}^{-1}$ (Vogel, *et. al.*, 2013).

Aunque se reconocen formas químicas generalizadas de P en suelos y otras matrices ambientales, la complejidad extrema de estos sistemas dificulta la caracterización directa de especies químicas más específicas. Estas últimas incluyen minerales específicos de fosfato de Ca, Fe o Al, configuraciones moleculares de PO_4 adsorbidas sobre superficies minerales de óxidos, y restos de P orgánicos específicos en MO. La comprensión de la especiación debería mejorar los modelos de reactividad química, solubilidad y movilidad de P en matrices ambientales complejas. La Figura 1.13 ilustra cómo el grado de especificidad e incertidumbre en el análisis se relaciona con la complejidad de la matriz. En este caso, la complejidad se refiere a la heterogeneidad entre los entornos de unión químicos y los componentes de la matriz ya que afecta el número de posibles especies P diferentes. Para conceptualizar la relación entre la especificidad y la complejidad de las matrices geoquímicas como las mostradas en la Fig. 1.13, hay que considerar una matriz de suelo idealizada que comprende cinco componentes: caolinita $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, gibsitita $[\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3]$, goetitita $[\alpha\text{-FeOOH}]$, hematita $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ y MO. Si PO_4 podría ser adsorbido o complejoado en sólo una configuración molecular en cada uno de los componentes del suelo, entonces el sistema se limitaría a cinco posibles especies químicas. Si PO_4 se une a dos configuraciones moleculares con cada uno de los cinco componentes, como se ha demostrado, entonces 10 especies posibles podrían definirse a nivel molecular. Si la MO se une con cada una de las cuatro superficies minerales crea nuevos entornos de unión, entonces son posibles al menos cuatro

especies ternarias adicionales (mineral-orgánica- PO_4). La precipitación de un mineral de Al-fosfato y de Fe-fosfato llevaría el número total de especies posibles a al menos 16 en este ejemplo de un suelo idealizado, sin incluir las especies de P orgánico.

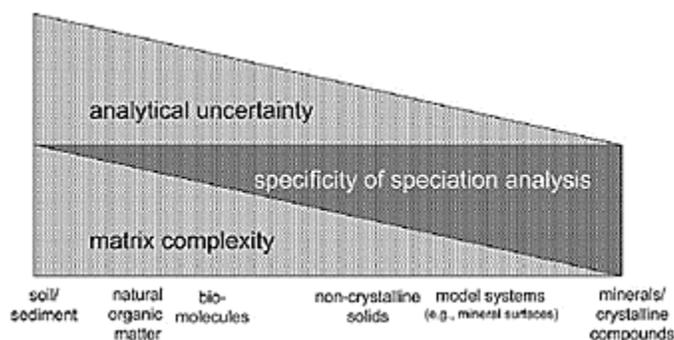


Figura 1.13 Ejemplos de sistemas modelo y natural analizados para especiación química. Así como la incertidumbre de la complejidad de la matriz por la espectroscopia aumenta (ej. De un mineral altamente cristalino a solo materia orgánica) el grado de especiación disminuye y la inexactitud en la especiación aumenta (por ende). El grado de inexactitud, especiación o complejidad está indicado por la altura de la zona [12]

Teniendo en cuenta que los suelos y otras matrices ambientales comprenden múltiples minerales que interactúan con MO y microorganismos, el número de posibles ambientes moleculares únicos de los átomos de P es efectivamente infinito.

En la práctica, una sola técnica espectroscópica puede discriminar típicamente sólo tres a cinco especies químicas de P en una muestra de suelo o sedimento, lo que limita su capacidad para cuantificar el rango de especies posibles en estas matrices complejas (Kizewski, et. al., 2011).

- Características espectrales para especies específicas

Las bandas de Raman en la región de 938 a 985 cm^{-1} que corresponden al estiramiento simétrico P-O son particularmente útiles para identificar la presencia de fosfato en una muestra. Una gama más amplia de bandas de Raman se puede utilizar para diferenciar los minerales del fosfato y para determinar los detalles estructurales. Basándose en simulaciones *ab initio* de las vibraciones de las unidades estructurales, se compiló una lista de más de 60 asignaciones de bandas vibratorias para los espectros Raman (y FTIR) de hidroxiapatita. La espectroscopia Raman puede distinguir la sustitución de carbonato en las apatitas por un cambio en una banda a 960 cm^{-1} . La strengita, la variscita, y otros fosfatos metálicos potencialmente se puede diferenciar en muestras complejas utilizando espectroscopia Raman. Por ejemplo, las bandas características de Raman para strengita ocurren a 1006 , 1012 y 1026 cm^{-1} (a 298 K), y las de variscita ocurren a 1023 , 1005 y 938 cm^{-1} . Para vivianita, Frost y Weier (2004) asignaron bandas de Raman a 950 cm^{-1} a estiramientos simétricos P-O y bandas de baja intensidad a 1077 , 1050 , 1015 y 985 cm^{-1} a P-O vibraciones de estiramiento antisimétrico (Kizewski, et. al., 2011).

6. Ventajas Raman y LIBS (frente a métodos químicos) y potencialidades *in situ*

La metodología convencional para los análisis químicos es diversa pero coincide en el hecho de requerir pre-tratamiento de muestra, y en ocasiones, es necesaria una caracterización previa del suelo, además, suelen ser de larga duración. En cuanto a los métodos más avanzados tecnológicamente (los espectroscópicos), los precios que es necesario pagar por su rapidez y precisión son altos, sobre todo para llevar la metodología a un dispositivo en campo. Es aquí donde surge un nicho de oportunidad para métodos que demuestren cubrir las necesidades de: conservando la precisión y rapidez de análisis, además de poder ser usados *in situ*. Este nicho ha sido aprovechado por las técnicas espectroscópicas con fuente de luz láser que dan la posibilidad de realizar muchas mediciones en cuestión de minutos, precisión y con potencial para el diseño de un dispositivo portátil. Así como, poder realizar diferentes análisis con un mismo equipo. En este trabajo se aborda esta potencialidad de los métodos Raman y LIBS, además de la viabilidad para ensamblar un equipo (usando ambas espectroscopias, o alguna de las dos) competitivo en el mercado con precios accesibles y útil para los investigadores del área de suelos.

En cuanto a la determinación de calcio y carbono, también se destacan los análisis espectroscópicos con luz láser por sus potencialidades *in situ*. De tal modo que, en campo es donde se pueden destacar mejor sus virtudes porque minimizan la perturbación del suelo y dan la oportunidad de obtener análisis más robustos. La espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS, por siglas en inglés) ha logrado destacar por su potencialidad *in situ*, tanto para el análisis de Ca como para la determinación de C (Gehl & Rice, 2007). Por otro lado, la espectroscopia Raman también ha demostrado ser un método viable para la determinación de los constituyentes del suelo y de la Materia Orgánica (Stokes, 2008; Corrado, 2008). En el caso de análisis de C, al dar información de las diversas estructuras moleculares, Raman otorga información complementaria a otras técnicas como LIBS que se encarga del análisis elemental, juntas han mostrado ser útiles dando resultados robustos y confiables (Wiens, *et. al.*, 2005). Raman es un método que responde a las demandas impuestas por diversos análisis, de igual modo, da respuestas satisfactorias y con las ventajas del no pre-tratamiento de muestra, así como permitir determinaciones *in situ*. Estos métodos incluso, pueden aportar beneficios de bajos costos para las investigaciones que se realicen (Clarke, *et. al.*, 1999).

Otro aspecto edafológico en que ha destacado Raman es en la determinación de fósforo en suelo, dando la oportunidad de realizar un mayor número de determinaciones en menor tiempo con una reducción en la cantidad de reactivos usados convencionalmente. La microspectroscopia Raman ha permitido la detección de pequeñas partículas de fósforo, en reacciones de suelo con fertilizantes de P, donde se usaron fosfatos de diferente mecanismo de reacción (-pyro) de calcio y magnesio para aclarar posibles diferencias (Vogel, *et. al.*, 2013). Por esto, la espectroscopia Raman, ha mostrado ser una alternativa para la determinación de la molécula de fósforo.

El trabajo de Wiens y otros (2005), muestra la propuesta de un prototipo utilizado en campo usando LIBS y Raman. En una muestra geológica con alto contenido de Ca y C, LIBS puede determinar la composición química CaCO_3 y Raman puede determinar si la muestra es calcita o aragonita, ya que ambos tienen la misma composición química pero estructuralmente son minerales diferentes, esto es importante porque cada uno indica diferentes procesos de formación geológica. En cuanto a dispositivo que determinen fosfatos no se encontró en la literatura ningún prototipo.

Este trabajo busca dar más pruebas de la precisión, confiabilidad y accesibilidad de un dispositivo portátil usando los principios del análisis Raman y LIBS para la determinación de parámetros químicos importantes del suelo. Abriendo un nicho de oportunidad tecnológica único para la investigación.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se desarrolló en la Universidad Nacional Autónoma de México. El análisis de espectroscopia Raman se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). Las determinaciones por espectroscopia inducida por rompimiento (LIBS, siglas en inglés) se realizaron en el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, la prensa hidráulica con la que se obtuvieron las pastillas de suelo fue facilitada por el Laboratorio de Películas Delgadas, el análisis espectroscópico TOC (Total Organic Carbon, por sus siglas en inglés) se realizó en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), todas las dependencias pertenecientes al Instituto de Ciencia Aplicada y Tecnología (ICAT).

Por otro lado, se seleccionaron cuatro paquetes de muestras: primero los sedimentos de la cuenca del río Sonora con muy bajos contenidos de materia orgánica y pH bajos. El segundo grupo fue la cronosecuencia del Valle del Mezquital, se caracterizan porque el origen de la materia orgánica es el mismo, pero la cantidad acumulada se incrementa. Estos fueron proporcionados por el Laboratorio de Análisis Ambiental, ambos pertenecientes al Instituto de Geología. El siguiente paquete se caracteriza por presentar materia orgánica de diferente calidad, dado el cambio de vegetación sobre andosol (es decir, el mismo material parental [una diversa variedad de minerales que al ser moldeados por los procesos pedogenéticos obtienen diferentes propiedades]). Por último, un grupo de suelos donde el material inorgánico es distinto, por la diferencia en el material parental de cada uno. Estos últimos fueron proporcionadas por el Laboratorio de Biogeoquímica y Microbiología Funcional. En la siguiente sección se detalla más sobre estos cuatro paquetes y las determinaciones realizadas a cada uno.

1. Descripción de las muestras

A cada paquete de muestras se le realizaron dos análisis (en general), uno correspondiente a un método convencional en el área y otro con una espectroscopia de fuente de luz láser. Esto con el fin de comparar los resultados y observar una posible relación entre ambos. Las muestras se detallan a continuación, además de decir los análisis que se realizaron a cada grupo:

- 1) Sedimentos de la cuenca del río Sonora (cinco muestras). – en esta muestra se midió el pH, primero en un extracto en una relación suelo: solución (1:2), determinado por potenciometría, mientras con LIBS se buscó un pico de Ca (317.93 nm) en los espectros (relacionando el calcio con el amortiguamiento de un suelo, de manera indirecta se obtuvo el pH).
- 2) Cronosecuencia del Valle del Mezquital (tres muestras).- primera, sin riego (suelo bajo agricultura temporal), 56 años bajo riego con agua residual y 100 años bajo riego con agua residual. Se tiene registro que esta zona ha sido regada con aguas residuales desde 1886, el volumen de descarga que recibe ha ido en aumento con el paso de los años hasta llegar a 100,000 ha del valle para 2010 (Sánchez-González, *et. al.*, 2017).

Se buscaba determinación de carbono, con analizador TOC se determinó carbono orgánico e inorgánico. Con LIBS se buscó un pico de C (247.9 nm). Además, con Raman se buscaron enlaces de carbono y fosforo.

- 3) Distinta vegetación sobre andosol (tres muestras). Ar.- *Abies religiosa*, Al.- *Alnus jorullensis*, Ph.- *Pinus hartwegii*.

Se realizaron los mismos análisis que el número anterior. Los muestreos para obtener éstas fueron de los primeros 10 cm de suelo mineral.

- 4) Selva (misma vegetación) sobre distinto material parental (MP).- Selva alta perennifolia sobre: planicie (SP), suelos de planicie (SL), suelo lomerío (lutita, SK).- Suelo sobre karst.

Las muestras son de selva alta perennifolia sobre diferente MP, la muestra SK se encontraba en suelos sobre Karst (es decir, que mayormente se compone del minerales de Ca, como la caliza), SL estaba sobre suelo de lomerío constituido por lutita y por último SP en una planicie aluvial.

Se puede decir que las muestras se ubican a lo largo de una “catena”, esto es, en una secuencia de suelos en un gradiente topográfico (de la cresta de una montaña [SK] al fondo de un valle [SP]). Así que, existe una relación entre las propiedades de los suelos y la posición en una ladera. La posición en el relieve afecta el movimiento de agua (y aire), provee energía potencial y cinética al sistema edáfico y redistribuye la materia y energía dentro de él.

Se realizaron los mismos análisis que el número dos y tres. Igualmente se tomaron de los primeros 10 cm de suelo mineral.

Las condiciones experimentales para la obtención de los espectros Raman fueron homogéneas para todos los análisis de carbono y fósforo. Mientras que, para LIBS fueron distintas según el experimento: los paquetes de muestras para cronosecuencia del Mezquital y distinta vegetación sobre andosol tuvieron las mismas condiciones experimentales, mientras que, las muestras de selva sobre distinto material parental, tuvieron otras condiciones. Posteriormente, se detallaron cuales fueron.

2. Compactación de muestras

Las muestras colectadas para el análisis se presentaban en forma de polvo. Se tuvo que realizar un procesamiento de ellas para convertirlas en pastillas, de modo que, fuera más sencillo y reproducible formar el plasma a ser analizado después. Esto se logró con la ayuda de un dado (compactador) donde se ponía el gramaje (2.5 g) de la muestra y luego se procedía a compactar el suelo con una fuerza de 18 toneladas durante 10 minutos (Figura 2.1).



Figura 2.1 Secuencia de pasos para obtener la pastilla, a partir de las muestras de suelo

3. Metodología para la espectroscopia Raman

Se usó un espectrómetro comercial de dispersión Raman (Almega XR), que consta de un microscopio óptico y un láser Nd: YAG con longitud de onda de 532 nm. El microscopio podía ser manipulado con el software μ View y el láser con software Omnic, con el cual también se obtenían los espectros Raman de las muestras (Figura 2.2).



Figura 2.2 Equipo de Espectroscopia de dispersión Raman: compuesto de un microscopio óptico un láser Nd:YAG y un software para controlar el equipo y obtener los espectros

Para realizarse el análisis Raman, primeramente se enfoca con un microscopio óptico la zona de la muestra que se desea analizar, se iniciaba con el objetivo 10x y para una mejor obtención del espectro se enfocaba hasta 100x (Figura 2.3). Posteriormente el láser sería esparcido en este mismo punto para realizar el análisis.

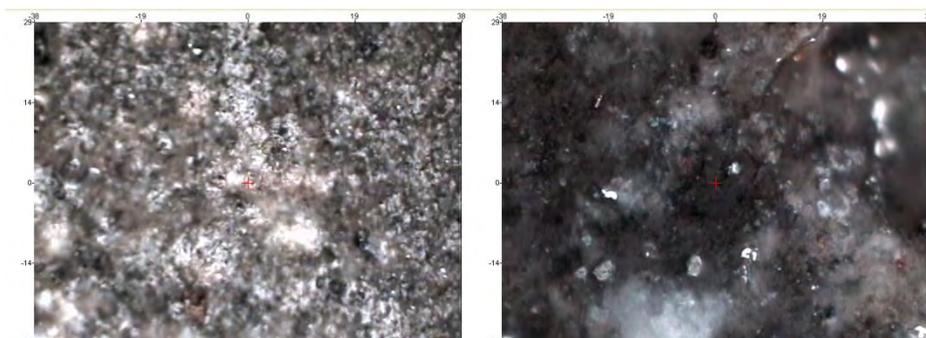


Figura 2.3 Muestra 56 años riego (correspondiente al paquete de cronosecuencia del Valle del Mezquital). La imagen de la izquierda vista con el objetivo 10x, mientras que la imagen a la derecha es la misma muestra vista con el objetivo 100x

La obtención de espectros requirió desplazar manualmente el microscopio óptico al lugar donde se intuía podría encontrarse Materia Orgánica o fosfatos. En este equipo no se puede realizar un barrido de toda la muestra para saber la cantidad de los elementos examinados.

a. Parámetros de los experimentos Raman

Las condiciones de adquisición para estos espectros Raman, tanto de enlaces de fósforo como de carbono, fueron las siguientes:

- Rango espectral.- 4243 a 111 cm^{-1} .
- Potencia.- 30% de intensidad láser.
- 15 exposiciones.
- Tiempo de adquisición.- 10 segundos.

Se realizó una calibración con una oblea de silicio, obteniendo su espectro Raman y comparando con la línea conocida que aparece para este elemento en 520 cm^{-1} . Todos los espectros fueron corregidos según lo obtenido: en la medición se obtuvo 521 cm^{-1} con el equipo.

b. Identificación de espectros Raman

- Determinación de enlaces de carbono.- Se buscan picos del grafito, se encuentra un pico intenso cercano a 1615 cm^{-1} , correspondiente al oxígeno unido a carbono y uno más débil en 1351 cm^{-1} , correspondiente al deuterio unido al carbono (Zhou, 2008). Son buenos indicadores de la presencia del carbono en suelos.

- Determinación de fósforo.- Fueron varios picos a identificar, como se dijo en el marco teórico, por su naturaleza el elemento fósforo en el suelo puede formar muchos enlaces y según el enlace la señal será distinta. Por lo tanto, de la consulta bibliográfica, se definieron los picos a tener en cuenta: 466 cm^{-1} de diversas dosis de fosfatos en un suelo (Zheng, 2012), las bandas de la región de 938 – 985 cm^{-1} corresponden a los enlaces simétricos P – O estos son útiles para conocer detalles estructurales y encontrar minerales fosfatados, además algunas especies se podía localizar con las bandas: 950 cm^{-1} para vivianita y en 1006, 1012 y 1026 cm^{-1} para strengita (Kizewski, 2011).

Se estudiaron tres paquetes de muestras. La cronosecuencia del Valle del Mezquital (tres muestras), distinta vegetación sobre andosol (tres muestras) y misma vegetación [selva] sobre distinto material parental (tres muestras).

4. Metodologías para LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Para este análisis, se tuvo que hacer un montaje del experimento con todos los componentes. Este diseño experimental se muestra en la figura 2.4.

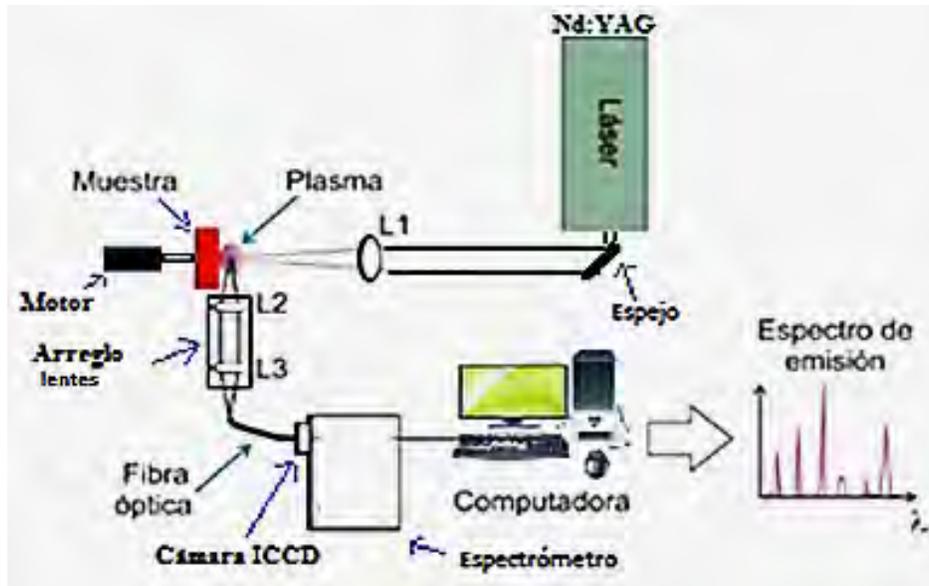


Figura 2.4 Diseño experimental utilizado para realizar LIBS [24]

A continuación se detalla las características óptimas para cada uno de los componentes:

a. Láser pulsado

El láser utilizado fue un Nd:YAG (Figura 2.5) con una longitud de onda fundamental de 1064 nm. Para el experimento se utilizó en la longitud de 355 nm (tercer armónico), al estar cercana a la región UV entrega pulsos más potentes.

El obturador óptico electro-óptico de Q-switch, de este láser es una celda de Pockels.



Figura 2.5 Láser Nd:YAG.- Longitud de onda fundamental 1064 nm. Usando el tercer armónico 355nm (longitud de onda en UV)

La marca del láser utilizado en esta práctica es: EKSPALA NL300. Produce pulsos de alta energía con una duración de 3-6 ns. La frecuencia de repetición del pulso se puede seleccionar. Se puede producir hasta 800 mJ de energía de pulso a una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz. Se siguieron las instrucciones de uso para el prendido y apagado adecuado del equipo; para el

manejo del Q-switch y voltaje se utilizó un control remoto conectado al láser. La hoja de datos del láser se encuentra en el apéndice B.

Propiedades del láser importantes para LIBS

- a) Longitud de onda. Se usó 355 nm, es capaz de excitar cualquier tipo de material y generar un plasma útil para analizarse.
- b) Energía entregada por pulso. Se determinó con un medidor de energía (Coherent, FieldMax II) se monitoreó la energía (mJ) a lo largo del experimento y fue controlada a lo largo del mismo (procurando que se mantuviese lo más homogénea posible). Para los experimentos de pH se comenzó en 105 mJ y se terminó en 115 mJ, en la Cronosecuencia se mantuvo en 111.0 mJ, con distinto sustrato en andosol las mediciones estuvieron en 112.1 mJ, mientras para selva en distinto MP la energía estuvo en 114.3 mJ.

Fue importante mantener la energía constante porque un aumento o disminución en ella podía afectar la obtención de los espectros, mostrándolos con mayor o menor intensidad, provocando una atribución errónea de esta variación a una mayor o menor concentración del elemento analizado en la muestra.

b. Sistema de enfoque

Se utilizó una lente ($f = 20$ cm) para enfocar los pulsos láser a un punto suficientemente pequeño para conseguir un plasma útil para analizar. Además se usó un espejo para dirigir el haz del láser a la muestra.

c. Sujetador de la muestra

La intensidad de los espectros puede verse afectada fácilmente por varios aspectos, llevando a errores en la interpretación de resultados. La formación de un cráter en la muestra es uno de ellos. Por eso para esta serie de experimentos se decidió colocar un motor que hiciera rotar la muestra, de manera que, el análisis se hiciera en diversos puntos de la muestra y se impidiera la formación de cráteres. Al final del motor se encontraba un poste para sostener la pastilla de suelo a analizar (Figura 2.6).

Motor

El motor contaba con un poste en uno de sus extremos donde con cinta doble cara se podía sostener la pastilla de suelo. La posición del motor cobró importancia porque si precesaba afectaba la intensidad de los espectros (lo que se intentaba evitar). Al precesar el movimiento de la muestra no era uniforme, por lo que, el punto focal cambiaba afectando la intensidad de emisión del plasma. Adicionalmente el sistema de enfoque también cambiaba por lo que se hicieron varios arreglos hasta encontrar el ideal donde el poste del motor se encontraba alineado con la horizontal y la intensidad de los espectros se mantenía homogénea.



Figura 2.6 Motor para rotar muestras

Al momento en que la pastilla de suelo, sujeta al motor, se ablacionaba era momento de obtener un espectro para interpretarlo. Este espectro no podía ser tomado en cualquier parte del plasma formado. Mediante un sistema de lentes, se enfocó la luz a una fibra óptica que lleva la luz hasta el espectrógrafo, de modo que, siempre fuera el mismo punto del plasma.

d. Sistema recolector de luz (lentes en arreglo y fibra óptica)

Se realizó un arreglo de lentes (figura 2.7) para captar la mayor cantidad de luz producida por el plasma y que esta fuera enviada hacia la fibra óptica. También se procuró que se enfocara el plasma en un punto donde la densidad de electrones fuera mayor y permitiera observar de manera óptima las líneas espectrales.

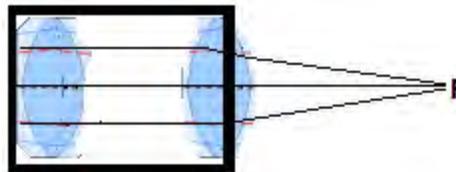


Figura 2.7 Sistema de lentes para enfocar el plasma hacia la fibra óptica

Se utilizan lentes simples ($f = 5 \text{ cm}$ y 15 cm) para recoger la luz de plasma y enfocarla hacia la fibra óptica. Propiedades de las lentes:

- a) Material, Cuarzo. - Proporcionan una eficiente transmisión y recolección de la luz del plasma, debe transmitir de manera eficiente a las longitudes de onda que se están supervisando.
- b) Tipo, doble-convexo. - Para minimizar la aberración óptica.

El arreglo de lentes se colocó en un cilindro especial, que en uno de sus extremos tiene acoplada una entrada para la fibra óptica (Figura 2.8).

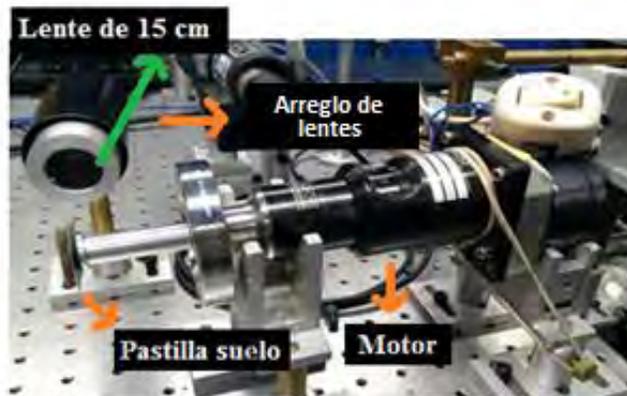


Figura 2.8 Posición de arreglo lentes (izquierda arriba) respecto a la muestra

La mala alineación del sistema recolector, puede provocar cambios que afecten la intensidad de la luz observada, y por ende, el espectro. Por eso con un láser He:Ne (Uniphase con longitud de onda 632.8 nm) se comprobó que hubiera una buena alineación entre ambos (Figura 2.9) y que todo se mantuviera sin moverse durante la toma de datos.

En el extremo del cilindro donde se colocaba la fibra óptica que iba al sistema de dispersión y detección, se cambiaba y se dirigía al láser He:Ne, el spot claramente visible, mostraba donde se encontraba enfocado el sistema recolector respecto al plasma (se encontraba con el spot que marcaba el láser Nd:YAG) y a la superficie de la muestra. De esta forma se buscó el mejor punto donde enfocar el sistema, estando muy cercano al spot del láser Nd:YAG, esto aseguraba que se enfocaba el lugar donde había una densidad electrónica suficiente para observar las líneas espectrales.

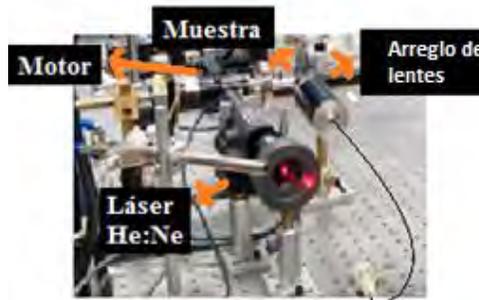


Figura 2.9 Láser He:Ne utilizado para alinear el sistema recolector de luz con la luz emitida por el plasma

e. Sistema de detección (espectrómetro y el detector para registrar la luz)

El espectrómetro que se utilizó fue un SpectraPro Acton SP2500, el cual tiene integrado un monocromador con tres rejillas de difracción intercambiables. Se les acopló una cámara ICCD y juntos forman el sistema de detección para el experimento LIBS (Figura 2.10).



Figura 2.10 Sistema de detección: Cámara ICCD y espectrómetro

Como se dijo en el marco teórico, la luz procedente del plasma contiene información sobre los elementos que componen el material mediante líneas de emisión características para cada elemento. Este sistema detectó las líneas espectrales correspondientes a la emisión de los elementos Ca y C.

El sistema permite obtener líneas espectrales muy estrechas, reduciendo la problemática de interferencias con otras líneas (pertenecientes a otros elementos) que puedan tener la misma longitud de onda o una muy cercana provocando que se superpongan. Ya que, puede retrasar la observación a tiempos posteriores después de que el plasma haya decaído; así, la densidad de especies atómicas, que propician varios procesos que aumentan el ancho de línea, será menor.

Espectrómetro

En el caso del experimento se utilizó un espectrómetro con tres rejillas diferentes para aumentar la resolución del instrumento en algunas regiones espectrales. El tamaño de las rejillas de difracción es de 68 x 68 mm y el sistema tiene tres a 150, 1200 y 2400 líneas por mm.

Las rejillas están bajo control del software, lo que hace que la elección de una rejilla sea sencillo, además, hace posible que un solo espectrómetro, la usada para obtener los espectros fue la de 2400 proporcionando mejor resolución al análisis.

Detector

Se utilizó un dispositivo ICCD (*Intensified Charge Coupled Device*) por el hecho de tener mayor sensibilidad, ya que se utilizan tiempos de exposición cortos y no permite la entrada de mucha luz, lo que mejora la detección de la señal.

Calibración del sistema de detección con Lámpara de mercurio (Hg)

Se utilizó el espectrómetro con que se harían las pruebas para verificar su correcta calibración. Debido al prolongado funcionamiento del dispositivo, puede requerir ser calibrado antes de su uso. Como primer paso, se adquirió un espectro de una lámpara de Hg (figura 2.11) para cada una de las tres diferentes redes de difracción del sistema. Después se identificó una línea espectral y se comparó con las reportadas en la hoja de datos de la lámpara de mercurio.

De esta manera, se mide un espectro experimental y se compara con el teórico, esto se utilizó para ajustar la calibración de los espectros en función de la longitud de onda.



Figura 2.11 Lámpara de Hg (abajo) utilizada para la calibración

La línea espectral del mercurio de su hoja de datos para calibrar fue la de 435.84 nm.

Con la red de 2400 se midió 435.81 nm. Es decir, 0.03 nm de diferencia.

La red de 1200 determinó, igualmente, 435.81 nm.

Por último la red de 150 dio una medición de 435.36 nm, difiriendo 0.48 nm.

Así que para la medición de espectros se tuvo en cuenta estos datos para la corrección y correcta interpretación de los espectros.

f. Computadora y sistema electrónico hacia el detector, para disparar el láser

Se utilizó el software comercial que controla el espectrómetro y la cámara ICCD, WinSpec32 para establecer los parámetros de los diversos experimentos y controlar las condiciones temporales para cada caso. A continuación se detalla más al respecto.

Retardo entre la cámara ICCD y el disparo láser

Se midió la duración del pulso láser, con la ayuda de un diodo rápido (respuesta menor a 1 ns) y un osciloscopio de gran ancho de banda (500 MHz) para que pueda resolver tiempos del orden de los ns. Se conectó la cámara ICCD al mismo osciloscopio y se pudieron observar las dos señales en la misma pantalla (disparo láser y cámara ICCD). Se midió el tiempo de retraso entre el disparo láser y la captura de la emisión de luz por la cámara ICCD (Figura 2.12). El tiempo de retardo se registró como 500 ns. Considerando el tiempo de apertura del obturador de la cámara en el software se especificó el parámetro $gw = 512 \text{ ns}$. De esta manera, el tiempo de “visión” en el que permanecería la “apertura” del obturador coincidiría con el decaimiento del plasma y su emisión de luz.



Figura 2.12 Osciloscopio mostrando el retraso entre la señal del disparo láser (azul) y la captura de luz por parte de la ICCD (amarillo)

g. Parámetros de los experimentos LIBS

Se quería que los espectros obtenidos no mostraran demasiado ruido electrónico, por lo que se buscaron tiempo donde el plasma estuviera decayendo y se observaran líneas más definidas, se hizo un barrido de 512ns a 3 μ s hasta encontrar donde se obtuvieran mejores espectros para cada muestra de suelo.

Se probaron diferentes redes de difracción del monocromador: obteniendo la de 2400 líneas por mm como la más apropiada. Proporciona mayor resolución espectral y ventana de observación pequeña, se encontró que es la mejor combinación y esto se usó para todas las muestras.

También se probaron varias ganancias para modificar la sensibilidad de la cámara ICCD, las que otorgaron mejores líneas espectrales fueron: 110, 180 y 230.

El tiempo de “visión” de la cámara en el software se especificó en $gw = 512 \text{ ns}$, para coincidir con el decaimiento del plasma y su emisión de luz.

Para las muestras donde se buscaba la línea espectral del calcio, los espectros óptimos se obtuvieron a: 2 μ s y 180 de ganancia.

Para las muestras a las que se les buscaba la línea del carbono, los espectros óptimos se encontraron a: 2.6 μ s y 230 de ganancia.

h. Identificación de espectros LIBS

- Determinación de pH. En el marco teórico se explicó el experimento realizado por Ferreira y otros (2015) siguiendo los tres indicadores de acidez del suelo según el pH, basados en este mismo estudio, Rojas y Sánchez (s.f.) solo siguieron el indicador Ca porque su línea espectral era más intensa y con menos interferencias, facilitando el análisis; por esta misma razón en este trabajo se utilizó la línea espectral del Ca II en 317.93 nm y relacionarla al pH.

- Determinación de carbono: Como se explicó en el marco teórico, el contenido de carbono total se puede relacionar (mediante una conversión) con el contenido de materia orgánica del suelo (MOS). En el análisis LIBS, se sigue el mismo principio y en los espectros se busca la línea de emisión del carbono. Existen varias líneas del carbono en un espectro LIBS, pero varios autores han reportado que una línea característica (C I) en suelos para este elemento se encuentra en 247.9 nm (Gehl y Rice, 2007).

Para los espectros de intensidad de la línea espectral del calcio en 317.9 nm, se usaron las muestras de sedimentos de la cuenca del río Sonora.

Para los espectros de carbono a 247.9 nm, se utilizaron los paquetes de muestras: cronosecuencia del Valle del Mezquital, distinta vegetación sobre andosol y misma vegetación (selva) sobre distinto material parental MP, aunque se midió, esta última no se utilizó en la comparación contra analizador TOC.

Por último se hicieron dos regresiones lineales para establecer una relación entre las técnicas usadas en suelos (potenciometría y TOC) contra los resultados obtenidos por LIBS. De modo que, se comprobara su viabilidad para ser usada como alternativa en la determinación de calcio y carbono.

IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados para los análisis se presentaran en varias secciones: Primero, las mediciones de pH, donde se determina la intensidad de la línea del calcio (en 317.9 nm) con LIBS y se compara con el método de potenciómetro que determina el potencial de iones hidrógeno. Segundo, la determinación de MOS, donde se miden la intensidad de la línea de carbono (247.9 nm) con LIBS y posteriormente con el analizador TOC.

Los espectros obtenidos para LIBS, se acumularon 10 veces y la suma de ellos, es el presentado en las gráficas.

Por otro lado, se presentan los resultados del análisis Raman para la determinación de los enlaces de carbono y fosforo, pertenecientes a suelos, en muestra.

1. Potenciómetro y LIBS

En la tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos para las muestras, primero por el método potenciométrico y después por el análisis LIBS. Estos resultados fueron los utilizados para trazar la regresión lineal, y posteriormente, comparar los dos métodos.

Tabla 3.1. Valores obtenidos por dos métodos (potenciométrico y LIBS) para el paquete de cinco muestras del río Sonora.

Potenciómetro	Intensidad pico del Ca (317.9 nm)
3.37	2950.74
3.46	3132.02
3.68	3757.06
3.89	3767.30
4.63	1484.59

2. Análisis LIBS calcio

La línea espectral que se buscaba era la de 317.9 nm correspondiente al Ca II. El láser usado se encontraba emitiendo en el tercer armónico, es decir, a 355 nm, esto creó cierta interferencia, al estar muy cerca del pico analizado el espectro empezaba a presentar una inclinación anormal. Los espectros para cada una de las muestras se presentan en la figura 3.1.

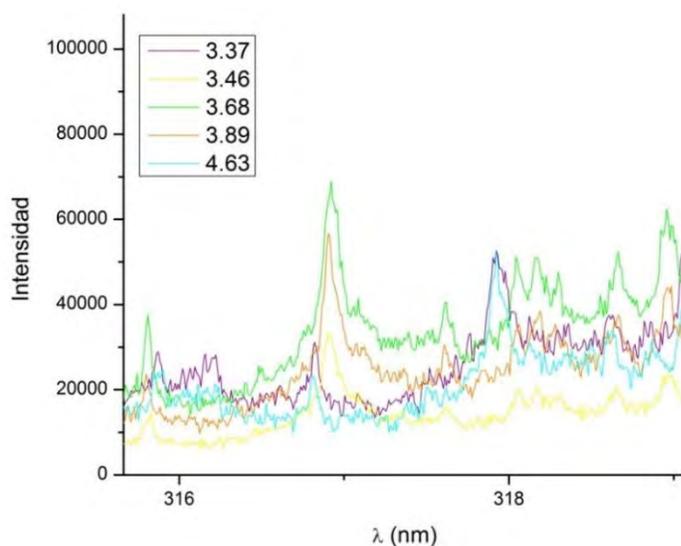


Figura 3.1 Espectros LIBS superpuestos de las diferentes muestras de pH, el pico de interés es 317.9 nm

En la figura 3.1 se observan los picos de cada una de las muestras. Las mediciones se hicieron a 180 de ganancia y 2 μ s de gate delay.

El procesamiento de los datos se realizó con el programa OriginPro 8.5^{MR}, este cuenta con un menú para el análisis e integración de picos, especialmente de los obtenidos por espectros. Para obtener las intensidades correspondientes a cada pico de muestras, se trazó una línea base para calcular el área bajo la curva del pico de 317.9 nm (correspondiente al Ca II). En el caso particular de estas muestras, se tuvo en cuenta la interferencia (y las intensidades atípicamente altas que producía) que causaba el armónico a 355 nm, por esto, se trazó la línea base tomando como referencia la mediana de los datos, y evitar el impacto de las observaciones atípicas. De esta manera, se obtuvieron los valores de las intensidades de Ca II mediadas con LIBS para cada una de las muestras.

Los resultados obtenidos de este procesamiento de datos (LIBS) fueron los que se compararon contra los valores obtenidos con el método de potenciómetro. La regresión generada se presenta en la figura 3.2. La R^2 obtenida fue de 0.9747, para estos valores analizados, lo cual es un aceptable resultado. Esto muestra que el análisis de LIBS puede ser una buena herramienta para determinar indirectamente el pH en suelos (midiendo la intensidad del Ca II), comparado con otras técnicas de uso muy amplio y confiable en esta área del conocimiento, porque ofrece la ventaja de realizar análisis de otros elementos con el mismo método (multicomponentes).

Por último, cabe resaltar que la determinación cuantitativa en este análisis del calcio se relaciona con el poder amortiguador de un suelo, así que, se relaciona con el pH indirectamente. Por lo tanto, este análisis se vería limitado en suelos carbonatados.

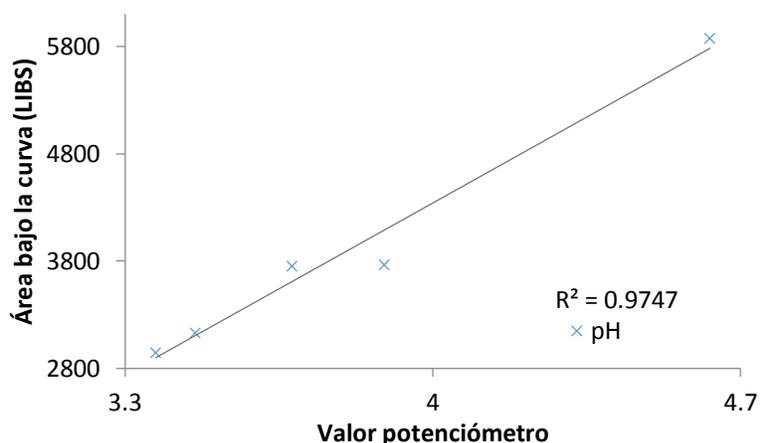


Figura 3.2 Correlación entre valores obtenidos por el método de potenciómetro y los obtenidos con el análisis de los espectros LIBS

3. LIBS y análisis TOC

Con los paquetes de muestra de Cronosecuencia del Valle de Mezquital, selva (misma vegetación) sobre distinto material parental y distinta vegetación sobre andosol (nueve muestras). Se realizaron mediciones tanto de LIBS como con analizador TOC.

Los valores determinados por el análisis TOC fueron: carbono total (TC %) y carbono inorgánico (IC %), posteriormente, por medio de una diferencia entre ambos se obtuvo el carbono orgánico total (TOC %). Los resultados se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Análisis TOC de las nueve muestras analizadas. Las leyendas indican contenidos de: carbono total (TC %), carbono inorgánico (IC %) y carbono orgánico total (TOC %).

Paquete	Muestra	TC (%)	IC (%)	TOC (%)
Cronosecuencia del Valle del Mezquital	Cero riego	2.956	0.000	2.956
	56 años en riego	1.768	0.121	1.647
	100 años en riego	2.373	0.000	2.373
Distinto material parental	SP	0.005	0.013	-
	SL	4.011	0.078	3.933
	SK	9.544	0.475	9.069
Distinta vegetación	Al	8.95	0.066	8.883
	Ar	5.076	0.000	5.076
	Ph	8.783	0.063	8.720

De estos resultados solo se pudieron utilizar el primer y segundo paquete (puesto que se midieron en las mismas condiciones) para realizar la regresión lineal contra los resultados obtenidos con LIBS. La gráfica obtenida es la que permitió establecer su viabilidad para ser usada como alternativa para medir carbono en suelos.

4. Análisis LIBS carbono

En la tabla 3.3 se presentan, en la segunda columna, las nueve diferentes muestras analizadas, en la tercera, la longitud de onda para carbono. Las muestras corresponden a tres paquetes diferentes (tres muestras cada uno).

Además, dentro de la misma ventana de tiempo, se detectaron otros elementos: picos correspondientes a hierro y silicio. En el apéndice C, se muestran las áreas bajo la curva correspondientes a las intensidades de estos elementos y una breve suposición de lo que muestran estos resultados.

Nuevamente, para el procesamiento de los datos se utilizó el programa OriginPro 8.5^{MR}. De esta manera se obtuvieron las áreas bajo la curva de las intensidades de los elementos encontrados. La integración de picos se realizó con el propósito de observar las diferencias entre las diversas muestras de cada categoría. En estos casos, la línea base se puso en la observación mínima, ya que, la emisión del láser no afectaba el espectro producido.

Los paquetes se midieron en diferentes condiciones, por un lado, la cronosecuencia del Valle del Mezquital y distinta vegetación sobre andosol. Mientras que, selva sobre distinto MP se analizó en distintos parámetros. A continuación se detallan esas condiciones:

- Cronosecuencia del Valle del Mezquital (tres muestras): Riego 0, 56 y 100.
- Distinta vegetación sobre andosol (tres muestras): *Abies religiosa* (Ar), *Alnus jorullensis* (Al) y *Pinus hartwegii* (Ph).

Estas muestras fueron mediadas con 230 de ganancia y un gate delay de 2.6 μ s.

La regresión lineal del carbono se hizo con estas muestras por encontrarse en las mismas condiciones experimentales.

- Tres muestras de selva alta perennifolia sobre distinto Material Parental (MP): suelos de planicie (SP), suelos de lomerío de lutita (SL) y suelo sobre karst (SK).

Estas últimas muestras se realizaron con 240 de ganancia y un gate delay de 2.9 μ s. Lo que limitó su análisis junto con las otras muestras. Cabe mencionar que, se realizó una medición de estas con las mismas condiciones de las seis primeras pero el fenómeno de auto-absorción en la longitud de onda del carbono (247.9 nm) impidió que fueran útiles esos espectros para el cálculo del área bajo la curva.

Además, en todas las mediciones se buscó la ganancia y gate delay óptimos para que el pico del carbono (247.9 nm) se diferenciara del pico del hierro (248.3 nm), al estar tan cercanos los picos en otras configuraciones de los parámetros no eran suficientemente angostos y se presentaba interferencia entre ambos.

Por otro lado, con los dos paquetes de muestras que se midieron en las mismas condiciones (cronosecuencia del Valle del Mezquital y distinta vegetación sobre andosol) se trazó una regresión para relacionar el contenido de C con las diferentes intensidades obtenidas de los espectros.

Se destaca que durante el análisis de C I (relacionado al contenido de MOS, debido a un factor de conversión*).

*El factor de transformación de COS a MOS puede variar entre 1,9 para suelos superficiales y 2,5 para muchos subsuelos. Como existe una considerable variación entre diferentes suelos y horizontes en el factor de conversión COS – MOS, es preferible informar el valor de COS sin transformar.

Tabla 3.3 Intensidad obtenida por LIBS para el elemento carbono (247.9 nm), para las diferentes muestras analizadas.

Paquete	Muestra	Intensidad LIBS (carbono, 247.9 nm)
Cronosecuencia del Valle del Mezquital	Riego 0	13,265.29
	Riego 56 años	17,005.94
	Riego 100 años	24,002.82
Diferente vegetación	Ph	7,045.77
	Al	8,472.69
	Ar	15,746.95
Diferente material parental	SK	3,118.61
	SL	8,046.12
	SP	9,805.99

A continuación, se presentan tres secciones donde se analiza con mayor detenimiento los resultados obtenidos de cada paquete de muestras y sus respectivas interpretaciones.

a. Cronosecuencia del Valle del Mezquital

La tabla 3.3 muestra el elemento determinado por la espectroscopia y el orden ascendente de la intensidad del espectro de cada una de ellas representada con las áreas bajo la curva. Se reconoce un patrón a simple vista: en todos los elementos la muestra “Riego 0” es la que presenta menor intensidad, seguida de “Riego 56” y con mayor intensidad se encuentra “Riego 100”.

En la figura 3.3 se muestran los espectros de las tres muestras en la misma gráfica. Estos fueron obtenidos en una ventana de 6 nm, donde el pico de interés (carbono) se encuentra en 249.7 nm y a su alrededor se observan otros correspondientes a los elementos, hierro y silicio.

Debido a que las muestras son una cronosecuencia, el orden ascendente que muestra los elementos podría sugerir que en “Riego 0” son las condiciones normales del suelo, pero al ser sometido a un riego constante de aguas residuales los elementos se van acumulando mayormente, es decir, hay mayor cantidad de carbono.

Mayormente por el manejo que se tiene del suelo para producción agrícola y en menor grado debido a la materia orgánica que viene de las aguas residuales es de esperarse este incremento en el carbono conforme pasa el tiempo y se continúa con estos procesos.

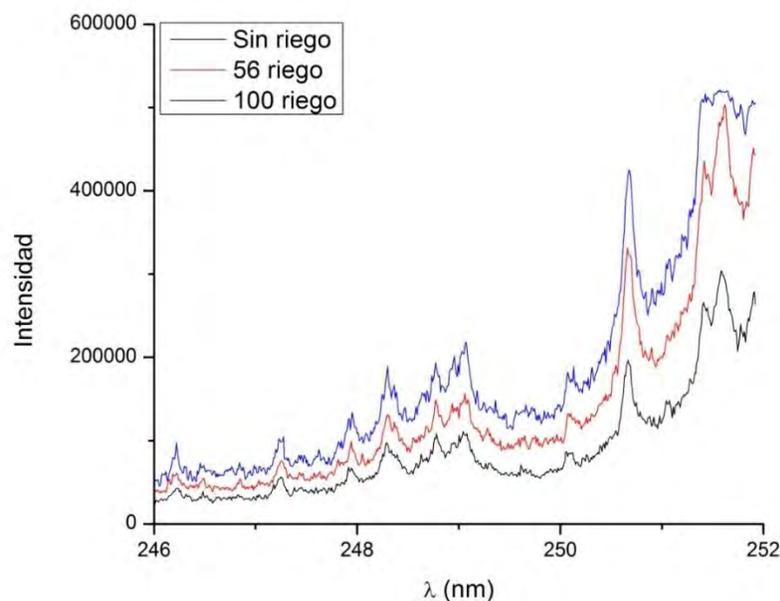


Figura 3.3 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para la Cronosecuencia del Valle del Mezquital

b. Diferente vegetación sobre andosol

La tabla 3.3 muestra el elemento determinado por la espectroscopia y el orden ascendente de la intensidad del espectro de cada una de ellas. La muestra Ph siempre se mantiene como la de menor intensidad en todos los elementos. Mientras que en los otros picos Ar y Al se muestran muy cercanas.

Un buen punto es recordar la composición de cada muestra, Ph abrevia a la especie *Pinus hartwegii* por sus condiciones de crecimiento está sometida a un estrés hídrico, así que, sus hojas contienen mayormente compuestos como lignina y hemicelulosa para que la planta no pierda mucha agua, el resultado de esto es que al descomponerse la hojarasca de esta especie la complejidad de sus compuestos dificulta la incorporación de sus residuos al suelo, alentando el

proceso. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos porque la señal asociada a C I es pequeña indicando que sus residuos no son incorporados del todo en el suelo.

Las otras dos especies del experimento fueron: Ar para *Abies religiosa* y Al para *Alnus jorullensis*. La primera es una especie de abeto (oyamel) es una conífera que regresa buen material al suelo y otorga fertilidad al mismo, la segunda es una especie de árbol de hoja ancha que es muy productiva en cuanto a carbono y sus residuos se descomponen rápidamente. De modo que, ambas especies tienen una buena incorporación de su hojarasca al suelo, en el análisis LIBS ambas se encuentran muy cercanas en cuanto a sus intensidades por elemento.

Así se puede ver como el espectro LIBS fue consistente con las condiciones del carbono respecto a las muestras siendo de mayor intensidad Ar y Al, como se esperaba por su mejor incorporación de material al suelo y con menor intensidad Ph debido a la dificultad que crean sus compuestos para ser reincorporados al suelo.

La figura 3.4 muestra las tres muestras de este paquete en la misma gráfica, así como las intensidades mostradas para el espectro LIBS.

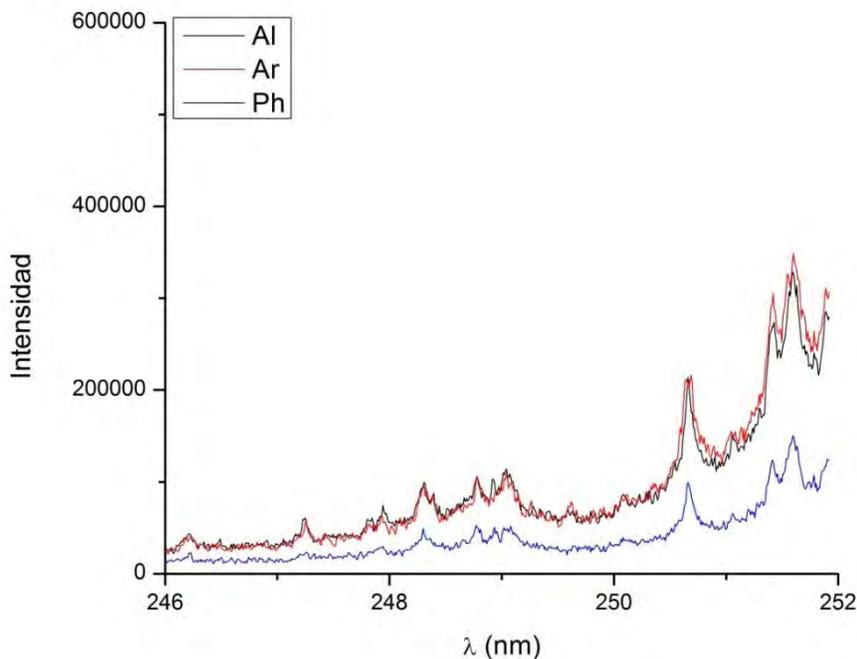


Figura 3.4 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para las muestras de diferente vegetación sobre andosol

c. Selva sobre distinto material parental

La tabla 3.3 muestra el elemento determinado por la espectroscopia y el orden ascendente de la intensidad del espectro de cada muestra. Aquí nuevamente hay un patrón en todos los elementos: la muestra “SK” es la que presenta menor intensidad, seguida de “SL” y con mayor intensidad se encuentra “SP”.

Con esto se puede decir que las muestras, respecto a una ladera, se encuentran de la siguiente manera: en la cima SK, en el lomerío SL y por último SP en la planicie.

Adicionalmente, en la selva alta perennifolia, la mayoría de sus especies no pierden las hojas, incluso en las temporadas más secas.

Como muestran los resultados de la tabla 3.6, la muestra “SP” presentó la mayor intensidad en el pico de carbono. Esto es lógico porque al estar en la planicie es una zona de acumulación del material que se pierde de las otras zonas de la ladera (cima y lomerío). Aun así la intensidad de los picos es baja, esto puede ser porque una de las características de la selva es que no hay una época donde pierda gran cantidad de hojas, lo que provoca que la materia orgánica se degrade rápidamente.

En la figura 3.5 se ve la representación gráfica de los espectros LIBS obtenidos para las tres muestras. Se observa la intensidad de los picos, para carbono (elemento de interés en esta investigación), hierro y silicio.

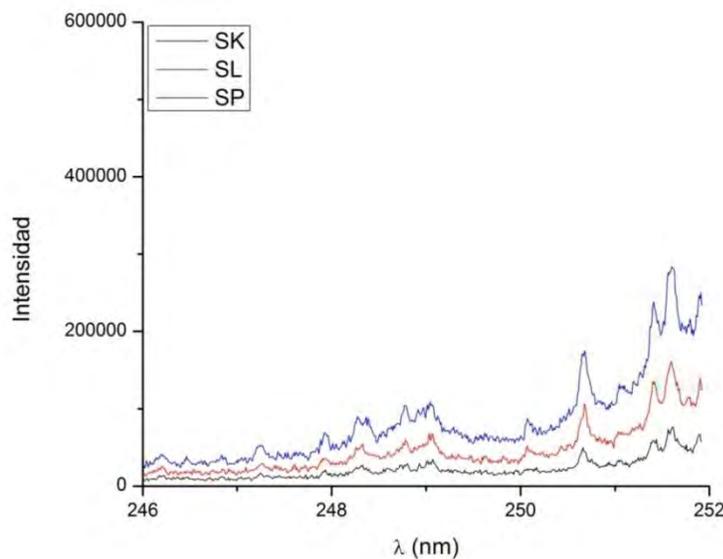


Figura 3.5 Gráfica de los espectros LIBS (obtenido con una ventana de observación de 6 nm) para las muestras de diferente vegetación sobre andosol

Por último, las intensidades de las líneas espectrales del carbono (su área bajo la curva) se relacionaron con los resultados obtenidos con el método TOC (por sus siglas en inglés, Carbono Orgánico Total), otro método espectroscópico utilizado para determinar la MOS, este análisis también permite obtener los contenidos de carbono orgánico e inorgánico.

Al realizar la regresión contra los valores de Carbono Total se obtuvo una R^2 de 0.6916. Pero al realizar las comparaciones con Carbono inorgánico la R^2 dio 0.9941 (Figura 3.6).

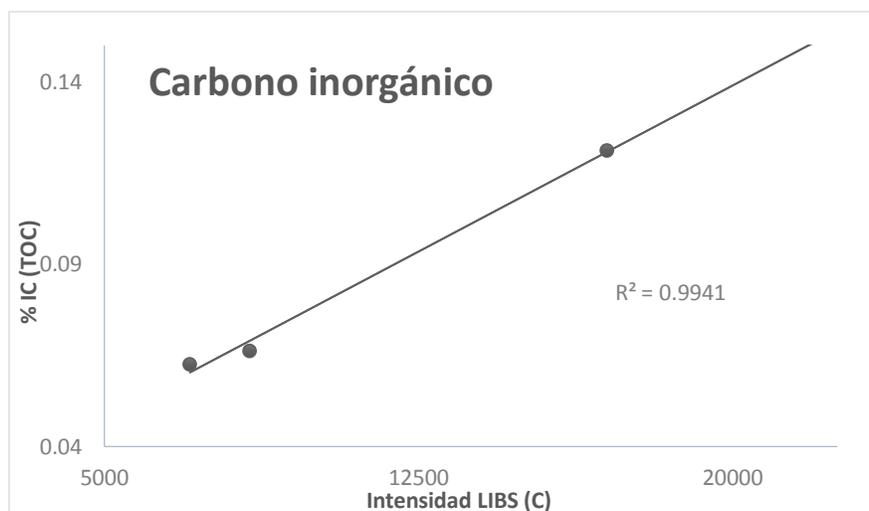


Figura 3.6 Correlación entre valores obtenidos por el método TOC (para carbono inorgánico) y las intensidades obtenidas con el análisis de los espectros LIBS para el elemento carbono

Esta tendencia sugiere que el análisis LIBS para carbono, presenta gran potencialidad para ser usado. Primeramente, se debe realizar con una mayor cantidad de muestras y posteriormente buscar un método de calibración adecuado según el tipo de suelo.

Para finalizar, este análisis en sí, no puede diferenciar entre carbono orgánico e inorgánico. Pero se puede proponer un pre-tratamiento para lograr esta distinción. Por ejemplo, se podría añadir HCl (ácido clorhídrico) a la muestra, de esta forma el resultado sería atribuible solamente al carbono orgánico... aunque se deberían hacer análisis al respecto, para observar si se puede lograr, debido a la dirección en que apuntan los resultados obtenidos en este estudio.

5. Espectros Raman

Con el programa OriginPro8.5^{MR} se realizó la gráfica de intensidad Vs frecuencia de las diferentes muestras de los tres paquetes analizados:

- Cronosecuencia del Valle del Mezquital.
- Diferente vegetación sobre andosol.
- Misma vegetación (selva) sobre diferente MP.

Para cada una de ellas se obtuvo un espectro Raman de los 4243 cm^{-1} a los 111 cm^{-1} , con este rango espectral, es posible notar la presencia de los enlaces correspondientes a carbono y fosforo en el mismo espectro.

Retomado de la literatura, se sabe que los picos de enlaces para encontrar la presencia de carbono (C) son: para el grafito en suelos se encuentra un pico intenso cercano a 1615 cm^{-1} , correspondiente al oxígeno unido a carbono y uno más débil en 1351 cm^{-1} , correspondiente al deuterio unido al carbono (Zhou, 2008). Estos picos del grafito son buenos indicadores de la presencia del carbono en suelos.

Las señales que se buscaron para fósforo, fueron varias, como se dijo en la introducción, por la naturaleza del elemento fosforo en el suelo puede formar muchos enlaces y según el enlace la señal será distinta. Por lo tanto, de la consulta bibliográfica, se definieron los picos a tener en cuenta: 466 cm^{-1} de un experimento donde se hacía una correlación para determinar que picos correspondían a la matriz del material y cuales a los fosfatos (Zheng, 2012). Las bandas de la región de 938 – 985 cm^{-1} corresponden a los enlaces simétricos P – O estos son útiles para conocer detalles estructurales y encontrar minerales fosfatados, además algunas especies se podía localizar con las bandas: 950 cm^{-1} para vivianita y en 1006, 1012 y 1026 cm^{-1} para strengita (Kizewski, 2011).

En las siguientes secciones se analizará cada paquete de muestra y se presentaran los espectros en una misma gráfica por paquete.

a. Cronosecuencia del Valle del Mezquital

Los tres espectros Raman superpuestos se encuentran en la figura 3.7, como se puede apreciar las muestras tienen una clara inclinación, lo que indica una gran fluorescencia, a pesar de la interferencia que resulta de esto, se pueden distinguir tres picos (después de ser ajustado con la pastilla de Silicio) en todas las muestras:

- Cero años riego: 1) 1578.9 cm^{-1} 2) 1343.8 cm^{-1} 3) 155.9 cm^{-1} .
- 56 años riego: 1) 1600.5 cm^{-1} 2) 1322.3 cm^{-1} 3) 134.4 cm^{-1} .
- 100 años riego: 1) 1589.3 cm^{-1} , 2) 1386.0 cm^{-1} y 3) 134.4 cm^{-1} .

Los picos primeros y segundos indica la presencia de grafito, por ende, la presencia de carbono. Con este indicador de enlaces de carbono podemos ver que las muestras quedan ordenadas: la más baja cero riego, después 56 años riego y por último 100 años riego. Estos resultados

concuerdan con lo obtenido en el análisis LIBS, por lo tanto, apoyando el hecho de que hay mayor acumulación de carbono debido al constante uso agrícola y riego de aguas residuales.

En cuanto a fósforo, no se encontró señal. Esto puede ser porque la fluorescencia opaco los picos correspondientes a este elemento o porque su cantidad es muy pequeña, tal que, el método no puede distinguirla.

Por último, hacia el final del rango espectral apareció un pico en las tres muestras (134.4 – 155.9 cm^{-1}). Lo cual, podría ser distintivo en cierto tipo de suelos.

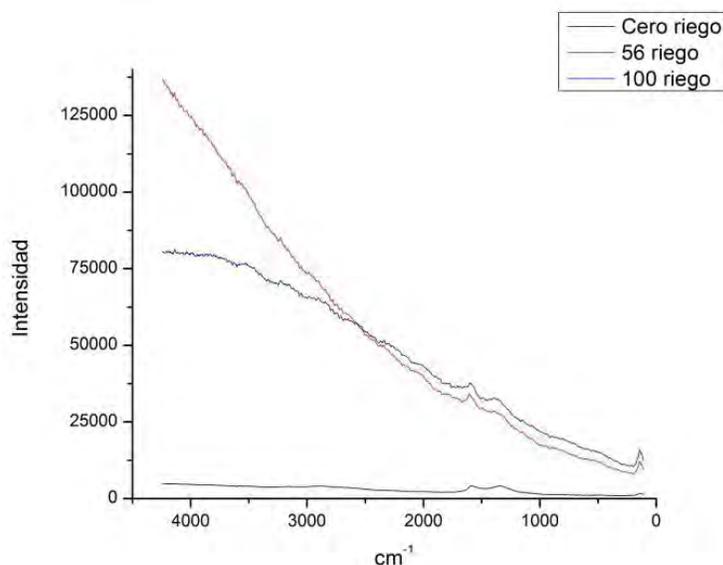


Figura 3.7 Espectros Raman del paquete de muestras del Valle del Mezquital

b. *Diferente vegetación sobre andosol*

Los tres espectros Raman de las muestras se encuentran superpuestos en la figura 3.8, nuevamente las muestras tienen una clara inclinación, lo que indica una gran fluorescencia, los picos apenas son distinguibles (sobre todo de la muestra Ph y Al) debido a que son muy débiles. Después de ser ajustado con el valor con la pastilla de silicio, los picos se encontraron en:

- Ph: 1) 1579.6 cm^{-1} 2) 1376.3 cm^{-1} 3) 135.0 cm^{-1} .
- Al: 1) 1591.9 cm^{-1} 2) 1357.2 cm^{-1} 3) 127.5 cm^{-1} .
- Ar: 1) 1594.5 cm^{-1} y 2) 1369.6 cm^{-1} .

Nuevamente se presentan los picos que denotan la presencia de enlaces de carbono, en comparación con el paquete anterior las intensidades son más débiles en cuanto a carbono. Estas muestras quedan ordenadas de la siguiente manera: Con menor intensidad Ph, después Al y por último, Ar. A pesar de la poca intensidad en las señales, estos resultados apoyan lo propuesto en el análisis LIBS. Es decir, que el material que proviene de Ph es más difícil de incorporar al suelo y por eso presenta la menor intensidad, respecto a las otras dos muestras de Al y Ar que presentan mejores condiciones para que sean más fáciles para ser incorporadas al suelo.

Para fosfatos, no se mostraron picos, esto deberse ser por la gran fluorescencia de la muestra. Se descarta que sea debido a una pequeña cantidad en el suelo porque se conoce que estos suelos absorben fuertemente el fosfato, al grado de demandar una gran aplicación de fosforo cuando se les da un uso agrícola para proporcionar este nutriente a las plantas.

Para las muestras Ph y Al, se presenta un pico casi al final del espectro. Esta banda podría considerarse de $127.5 - 135.0 \text{ cm}^{-1}$. Cabe destacar que en la muestra Ar, a pesar de tener la mayor intensidad no muestra este pico distintivo en otras muestras.

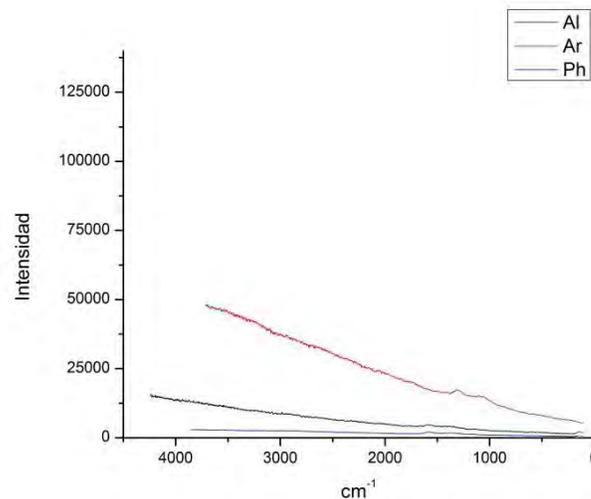


Figura 3.8 Espectros Raman del paquete de muestras: Diferente vegetación sobre andosol

c. Selva sobre distinto material parental

Los tres espectros Raman de las muestras se encuentran en la figura 3.9, se observa una gran fluorescencia en todas las muestras, a pesar de esta interferencia, se pueden distinguir tres picos (después de ser ajustado con la pastilla de Silicio) en todas las muestras:

- SP: 1) 1591.9 cm^{-1} 2) 1304.6 cm^{-1} y 3) 140.12 cm^{-1} .
- SL: 1) 1604.8 cm^{-1} y 2) 1358.4 cm^{-1} .
- SK: 1) 1581.2 cm^{-1} y 2) 1389.4 cm^{-1} .

Se presentan los picos que denotan carbono, por las dos señales del grafito en todas las muestras. En orden se encuentran: con menor señal SP, SL y con mayor intensidad SK. Aquí hay una discrepancia con los resultados mostrados con LIBS, ya que, las intensidades de SK y SP se encuentran invertidas. Esto podría explicarse por la fluorescencia que tiene la muestra SK, con respecto a las otras, ya que es demasiado intensa. Entre las muestras SL y SP no hay mucha diferencia, así que podría considerarse que se encuentran muy cercanas en cuanto a intensidad. Se necesitaría profundizar en estos resultados, con análisis posteriores para comparar estos aspectos Raman con los obtenidos por LIBS, recordando que este paquete de muestras fue medido bajo circunstancias diferentes al resto, lo que agrega otra variante a la interpretación de análisis posteriores.

En las bandas de fosforo, no se encontró señal. Puede ser por la fluorescencia o por su pequeña cantidad en la muestra, de modo que, el método no puede distinguirla.

Al final del rango espectral apareció un pico en la muestra SP (140.12 cm^{-1}). Lo cual, podría ser distintivo para alguna característica del suelo.

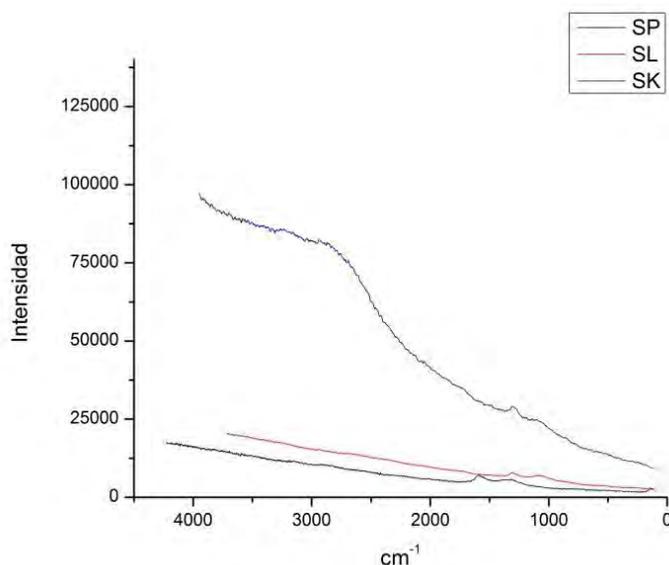


Figura 3.9 Espectros Raman del paquete de muestras: Selva sobre distinto MP

6. Discusión general sobre el uso de Raman

En cuanto a los enlaces de carbono, debido a la gran fluorescencia en todas las muestras, muchos picos no fueron distinguidos. Además, los que sí se distinguieron, su verdadera intensidad fue opacada. Por otro lado, recordando la descripción de la toma de espectros no fue reproducible, ya que, se tuvo que mover manualmente muchas ocasiones el telescopio a los lugares donde se creía podría haber materia orgánica, muchas de estas no fueron satisfactorias. A pesar de ser un análisis rápido, se perdía mucho tiempo en tratar de encontrar un punto donde fuera factible encontrar enlaces de carbono y un espectro interpretable.

Por otra parte, para fosforo la fluorescencia opacó todos los posibles picos donde se encontraban estos enlaces. También, la bibliografía indicó que, las señales mencionadas son para compuestos estructurales, sugiriendo que sean minerales de fosforo para poder ser detectados, así que, pequeñas cantidades son difícilmente detectables por esta técnica.

Por último, hay una señal que aparece de $127.5 - 155.9 \text{ cm}^{-1}$ en varios espectros, esta podría ser “una firma” del suelo, es decir, un rasgo característico de ellos. Al buscar que enlace podría encajar en esta señal en las tablas Raman (Raman Wiley, 2001), se encontró la posibilidad de que fueran enlaces de componentes sulfurosos ($-\text{CH}_2\text{SH}$; $-\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{S} -$). Resulta interesante que, las tres muestras de la Cronosecuencia del Valle del Mezquital mostraran esta banda.

La mayor desventaja de la técnica fue la fluorescencia mostrada, además se tuvieron que tomar muchos espectros hasta encontrar alguno que mostrara algunas bandas de interés y desplazar el microscopio manualmente a las áreas donde se creía habría señal de los enlaces buscados.

7. Discusión general sobre el uso de Raman y LIBS

Ambas técnicas se complementaron en varios de sus resultados, los resultados elementales de LIBS se complementaron integrando información sobre los enlaces de los compuestos encontrados por Raman.

En los análisis LIBS de calcio y carbono, se mostró una buena correlación respecto a otros análisis generalmente usados, mientras que Raman otorgó información adicional para carbono. Aunque Raman, mostró ser un método difícil de utilizar tanto para analizar la muestra como para interpretar los resultados. Por lo tanto, LIBS presentó las mejores condiciones y los mejores resultados para los análisis realizados.

V. CONCLUSIONES

Se utilizaron los análisis espectroscópicos Raman y LIBS para determinar carbono, calcio y fósforo en suelos. De acuerdo a su desempeño, se plantea la posibilidad de desarrollar un dispositivo portátil utilizando LIBS para determinar carbono y calcio en campo.

Para evaluar el desempeño de LIBS en la determinación de carbono los resultados se compararon contra el método TOC, esta correlación mostró una tendencia favorable para la determinación de carbono inorgánico. Para la medición de calcio se comparó contra el método potenciométrico, la regresión fue muy aceptable para efectos de la investigación.

En cuanto a Raman, no se pudo hacer una comparación, ya que, las mediciones presentaron problemas de fluorescencia. Esto causó que las señales fueran enmascaradas, tanto en los enlaces de carbono como en los de fósforo.

Por lo anterior, se descartó la viabilidad de Raman para desarrollar un dispositivo portátil, dejando a LIBS como una opción confiable para este fin, en la medición de carbono y calcio. *In situ*, este método, podría ahorrar gran cantidad de esfuerzo, trabajo y espera para obtener los resultados, dándolos rápida, robusta y eficientemente.

La continuación del trabajo incluye realizar análisis con un mayor número de pruebas para tener una correlación con robustez estadística para la medición de carbono y calcio, determinado con LIBS. Esto podría realizarse eligiendo diferentes tipos de suelo, “patrón”, para obtener diferentes curvas de calibración según las diversas características de la matriz.

Ya que, los análisis fueron en laboratorio, se deben considerar las implicaciones de llevar el método a campo, es decir, la miniaturización de los componentes, el uso de filtros interferométricos, la aplicación de programas para el análisis de espectros y el efecto matriz. También sería adecuado realizar pruebas con el dispositivo *in situ*, para comparar contra su desempeño en laboratorio y asegurarse de no perder eficiencia.

Otras cuestiones que se podrían profundizar son: En el análisis LIBS, también se encontraron Fe y Si los cuales podrían relacionarse a procesos pedogenéticos. Mientras que Raman, a pesar de tener problemas de fluorescencia para los enlaces buscados, mostró un pico característico en varias muestras que no ha sido descrito para suelos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Barros, N., Salgado, J., Villanueva, M., Rodríguez-Añón, J., Proupin, J., Feijóo, S. y Martín-Pastor, M. (2011). Application of DSC-TG and NMR to study the soil organic matter. *J Therm Anal Calorim*, 104 (2011), 53-60.
- 2) Bousquet, B., Travaillé, G., Ismael, A., Canioni, L., Pierrés K. M., Brasseur, E., Roy, S., Hecho, I., Larregieu, M., Tellier, S., Potin-Gautier, M., Boriachon, T., Wazen, P., Diard, A. y Belbéze, S. (2008). Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils. *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008), 1085-1090.
- 3) Brady, N.C. y Weil, R.R. (1999). The nature and properties of soils. Prentice Hall.
- 4) Clarke, R. H., Londhe, S., Premasiri, W. R. y Womble, M. E. (1999). Low-Resolution Raman Spectroscopy Instrumentation and Applications in Chemical Analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 (1999), 827-832.
- 5) Corrado, G., Sanchez-Cortes S., Francioso, O. y Garcia-Ramos, J. V. (2008). Surface-enhanced Raman and fluorescence joint analysis of soil humic acids. *Analytical Chimica Acta*, 616 (2008), 69-77.
- 6) Cremers, D.A., Radziemski, L.J. (2006). Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd.
- 7) De Kimpe, C. P. y Warkentin, B. P. (1998). Soil functions and the future of natural resources. *Advances in GeoEcology*, 31: 3 - 10.
- 8) Derenne, S. y Nguyen, T. T. (2014). Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *C. R. Geoscience*, 346 (2014), 53-63.
- 9) Ferreira, C. E., Gomes, J. A., Milori, D. M. B. P., Ferreira E. J. y Anzano J. M. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy: Extending its application to soil pH measurements. *Spectrochimica Acta Part B*, 110 (2015), 96-99.
- 10) Ferreira, C. E., Ferreira, J. E., Villas-Boas, P. R., Senesi, G. S., Miranda, C., Romano, R. A., Martin-Neto, L. y Pereira, D. M. B. (2014). Novel estimation of the humification degree of the soil organic matter by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 99 (2014), 76-81.
- 11) Gehl, R. J. y Rice, C. W. (2007). Emerging technologies for *in situ* measurement of soil carbon. *Climatic Change*, 80, 43-54.
- 12) Kizewski, F., Liu, Y., Morris A. y Hesterberg, D. (2011). Spectroscopic Approaches for Phosphorus Speciation in Soils and Other Environmental Systems. *Journal of Environmental Quality*, 40, 751-766.

- 13) Laatsch, W. y Schlichting E. (1959). Bodentypus und Bodensystematik. *Zeitschr. Pflanzenernaehr., Duengung und Bodenk*, 87 (132), Band, Heft 2: 7 – 9.
- 14) Lehmann, J. y Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*. 528 (2015), 60-68.
- 15) Lin H. (2010). Earth's critical zone and hydrogeology: concepts, characteristics and advances. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 14, 25 – 45, 2010.
- 16) López, S., Mejía, J., Pareja, J. y Molina, A. (2011). Efecto de la humedad, el tamaño de partícula y la forma de preparación de la muestra sobre la señal de Mg I en LIBS en muestras de suelos. *Puente Revista Científica. Universidad Pontificia Boliviana*. 15-20.
- 17) Lu, X., Al-Qadiri, H. M., Lin, M. y Rasco, B. A. (2011). Application of Mid-infrared and Raman Spectroscopy to the study of bacteria. *Food Bioprocess Technol*, 4 (2011), 919-935.
- 18) Martin, M. Z., Wullschleger, S. D., Garten C. T. y Palumbo, A. V. (2003). Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils. *Applied Optics*, 42 (12), 2072-2077.
- 19) M.Z. Martin, et al., Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils, *Spectrochim. Acta Part B* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.026>
- 20) Miziolek, A. W., Palleschi, V. y Schechter, I. (2006). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. New York: Cambridge University Press.
- 21) Parikh, S.J., et al. (2014). Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. *USDA – ARS: Advances in Agronomy Volume 126*.
- 22) Rojas, H. V. y Sánchez R. (s.f.). Aplicación de la espectroscopia de ruptura inducida por láser como método alternativo para cuantificar los valores de pH en suelos agrícolas.
- 23) Salgado, E. P (2005). Manual de Espectroscopia, fundamentos y resolución de espectros de ultravioleta-visible e infrarrojo. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 24) Sánchez-Aké, C. (s.f). Caracterización de un láser pulsado (ns) Nd: YAG y su aplicación a espectroscopia de plasmas para la identificación de materiales. Práctica de laboratorio.
- 25) Sánchez-González, A., Chapela-Lara, M., Germán-Venegas, E., Fuentes-García, R., del Río-Portilla, F. y Siebe, C (2017). Changes in quality and quantity of soil organic matter stocks resulting from wastewater irrigation in formerly forested land. *Geodema*, 306 (2017), 99-107.
- 26) Schlichting, E. (1978). Funktionen von Böden in der Oekospäre.- Daten und Dokumente zum Umweltschutz, 22: 9 – 13 . University of Hohenheim, Stuttgart, Germany.

- 27)** Schroeder, J. H. (1969). Experimental dissolution of calcium, magnesium and strontium from recent biogenic carbonates – A model of diagenesis. *Jour Se Petrology*, 39 (3), 1057-1073.
- 28)** Siebe, C., Jahn, R. y Stahr, K. (2006). Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. Segunda edición.
- 29)** (Siebe, C. y Vázquez, L. (2016). Curso de suelos y geomorfología: un enfoque paisajístico.
- 30)** Stokes, D.L., Wulschleger, M., Martin M. y Vo-Dinh, T. (2008). Raman spectroscopy and instrumentation for monitoring soil carbon systems. Oak Ridge National Laboratory.
- 31)** Vogel, C., Adam, C., Sekine R., Schiller T., Lipiec E., McNaughton, D. (2013). Determination of Phosphorus Fertilizer Soil Reactions by Raman and Synchrotron Infrared Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 67 (10), 1165-1170.
- 32)** Wiens, R, C., Sharma, S., K., Thompson J., Misra A. y Lucey, P. G. (2005). Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances. *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005), 2324-2334.
- 33)** Zheng, L., Lee, W. S., Li, M., Kattib A., Yang C., Li, H. y Sun, H. (2012). Analysis of soil phosphorus concentration based on Raman spectroscopy. *SPIE*, 8527 (18), 1-8.

APÉNDICES

A: Hoja descriptiva TOC-L, modelo Shimadzu (20)

CASA PRODUCTOS Análisis de carbono orgánico total Análisis TOC Serie TOC-L

TOC-L

Analizadores TOC

La serie TOC-L de analizadores TOC adopta el método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C, que fue desarrollado por Shimadzu y ahora se utiliza en todo el mundo. Si bien proporcionan un rango ultra amplio de 4 µg / L a 30,000 mg / L, estos analizadores cuentan con un límite de detección de 4 µg / L a través de la coordinación con NDIR. Este es el nivel más alto de sensibilidad de detección disponible con el método de oxidación catalítica de combustión. Además, el método de oxidación catalítica de combustión permite oxidar de manera eficiente no solo compuestos orgánicos de bajo peso molecular y descomposición fácil, sino también compuestos orgánicos insolubles y macromoleculares difíciles de descomponer.

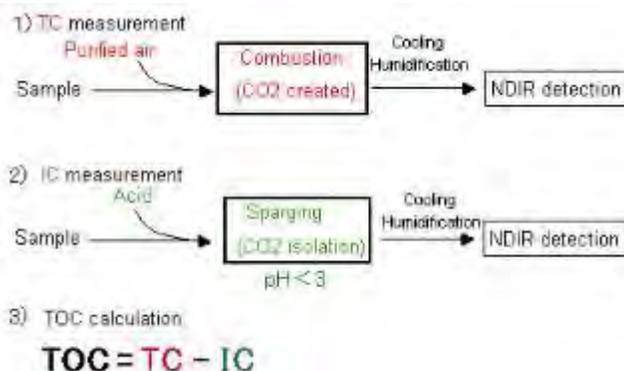


Rango de medición extremadamente amplio desde 4 µg / L hasta 30,000 mg / L, aplicable a todo, desde agua ultrapura hasta agua altamente contaminada (TOC-LCSH / CPH)

Desarrollado por Shimadzu, el método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C se usa ahora en todo el mundo. Una de sus características más importantes es la capacidad de oxidar de manera eficiente los compuestos orgánicos difíciles de descomponer, incluidos los compuestos orgánicos insolubles y macromoleculares. El método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C ha sido adoptado para la serie TOC-L.

COT (carbono orgánico total) Medición

El método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C logra la combustión total de las muestras calentándolas a 680 ° C en un ambiente rico en oxígeno dentro de los tubos de combustión TC llenos con un catalizador de platino. Dado que esto utiliza el principio simple de oxidación a través del calentamiento y la combustión, el tratamiento previo y posterior al tratamiento con agentes oxidantes son innecesarios, lo que mejora la operatividad. El dióxido de carbono generado por la oxidación se detecta usando un analizador de gases infrarrojos (NDIR). Al adoptar un NDIR de alta sensibilidad y nuevo diseño, la serie TOC-L logra una alta sensibilidad de detección, con un límite de detección de 4µg / L, el nivel más alto para el método de oxidación catalítica de combustión. La siguiente figura es un diagrama esquemático que muestra la medición de TOC utilizando el método de oxidación catalítica de combustión a 680 ° C y el método NDIR.



La muestra se entrega al horno de combustión, que se suministra con aire purificado. Allí, se somete a combustión por calentamiento a 680 ° C con un catalizador de platino. Se descompone y se convierte en dióxido de carbono. El dióxido de carbono generado se enfría y deshumidifica, y luego es detectado por el NDIR. La concentración de TC (carbono total) en la muestra se obtiene mediante la comparación con una fórmula de curva de calibración. 1) Además, sometiendo la muestra oxidada al proceso de burbujeo, el IC (carbono inorgánico) en la muestra se convierte en dióxido de carbono, y la concentración de IC se obtiene al detectar esto con el NDIR. 2) La concentración de TOC se calcula restando la concentración de IC de la concentración de TC obtenida. 3)

B: Hoja de datos láser Nd:YAG

NL300 SERIES



NL300 series electro-optically Q-switched nanosecond Nd:YAG lasers produce high energy pulses with 3–6 ns duration. Pulse repetition rate can be selected in range of 10–30 Hz.

NL30×G models are optimized for OPO pumping that requires smooth beam profile without hot spots.

NL30×HT models are designed for maximum energy extraction from the active element. Up to 800 mJ pulse energy can be produced at a 10 Hz pulse repetition rate.

A wide range of harmonic generator modules for generation up to a 5th harmonic is available.

Harmonics generators can be combined with attenuators that allow smooth output energy adjustment without changing other laser parameters, i.e. pulse duration, pulse-to-pulse stability, divergence or beam profile. For a more detailed description of harmonic and attenuator modules please check our harmonic generators selection guide on the page 76.

The extremely compact laser head is approximately 480 mm long and can be fitted into tight spaces. The laser power supply has a 330 × 490 mm footprint. Easy access to the water tank from the back side of the power supply facilitates laser maintenance. Replacement of flashlamp does not require removal of pump chamber from the laser cavity and does not lead to possible misalignment.

The powering unit can be configured with water-to-water or water-to-air heat exchangers. The latter option allows for laser operation without the use of tap water for cooling.

For customer convenience the laser can be controlled via a RS232 or USB port with LabView™ drivers (included) or a user-friendly remote control pad. Both options allow easy control of laser settings.

Compact Flash-Lamp Pumped Q-switched Nd:YAG Lasers

FEATURES

- ▶ Rugged sealed laser cavity
- ▶ Up to 800 mJ pulse energy
- ▶ Better than 1 % rms pulse energy stability
- ▶ 10–30 Hz pulse repetition rate
- ▶ 3–6 ns pulse duration
- ▶ Thermo stabilized second, third, fourth and fifth harmonics generator modules
- ▶ Optional attenuators for fundamental and/or harmonics wavelengths
- ▶ Water-to-water or water-to-air cooling options
- ▶ Replacement of flashlamps without misalignment of laser cavity
- ▶ Remote control via keypad and/or RS232/USB port

APPLICATIONS

- ▶ Material processing
- ▶ OPO, Ti:Sapphire, dye laser pumping
- ▶ Laser spectroscopy
- ▶ Remote sensing

Picosecond Lasers

Picosecond Tunable Systems

Nanosecond Lasers

Nanosecond Tunable Lasers

High Energy Lasers

Products

SPECIFICATIONS ²¹ (part I)

Model	NL301G ²²			NL301HT		
	10 Hz	20 Hz	30 Hz	10 Hz	20 Hz	30 Hz
Pulse repetition rate	10 Hz	20 Hz	30 Hz	10 Hz	20 Hz	30 Hz
Pulse energy:						
at 1064 nm	240 mJ	220 mJ	200 mJ	400 mJ	360 mJ	280 mJ
at 532 nm ²³	100 mJ	90 mJ	70 mJ	180 mJ	160 mJ	120 mJ
at 355 nm ²⁴	70 mJ	60 mJ	40 mJ	120 mJ	110 mJ	65 mJ
at 266 nm ²⁵	25 mJ	20 mJ	15 mJ	40 mJ	35 mJ	25 mJ
at 213 nm ²⁶	5 mJ	4 mJ	3 mJ	8 mJ	7 mJ	5 mJ
Pulse energy stability (StdDev) ²⁷						
at 1064 nm	1 %					
at 532 nm	1.5 %					
at 355 nm	3 %					
at 266 nm	3.5 %					
at 213 nm	6 %					
Power drift ²⁸	±2 %					
Pulse duration ²⁹	3–6 ns					
Polarization	vertical, >90 %					
Optical pulse jitter ³⁰	<0.5 ns rms					
Linewidth	<1 cm ⁻¹					
Beam profile ³¹	Hat-Top in near and near Gaussian in far fields					
Typical beam diameter ³²	~6 mm					
Beam divergence ³³	<0.6 mrad					
Beam pointing stability ³⁴	50 μrad rms					
Beam height	68 mm					

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Laser head size (W × L × H)	154 × 475 × 128 mm			
Power supply unit (water cooled version) (W × L × H)	330 × 490 × 585 mm			
Power supply unit (air cooled version) (W × L × H)	330 × 490 × 585 mm	550 × 600 × 680 mm	330 × 490 × 585 mm	550 × 600 × 680 mm
Harmonic generator unit sizes (W × L × H) ³⁵	154 × 210 × 128 mm for H300SHC or H300STH units 154 × 160 × 128 mm for H300S or H300ST units 154 × 290 × 128 mm for H300FHC unit			
Umbilical length	2.5 m			

OPERATING REQUIREMENTS

Water consumption (max 20 °C) ³⁶	< 6 l/min	<10 l/min	<6 l/min	<10 l/min
Ambient temperature	15–30 °C			
Relative humidity	20–80 % (non-condensing)			
Power requirements ³⁷ ³⁸	208 or 240 V AC, single phase 50/60 Hz			
Power consumption ³⁹	<1.8 kVA	<3.4 kVA	<1.8 kVA	<3.4 kVA

²¹ Due to continuous improvement, all specifications are subject to change without notice. The parameters marked typical are not specifications. They are indications of typical performance and will vary with each unit we manufacture. Unless stated otherwise all specifications are measured at 1064 nm.

²² NL301G and NL303G lasers have beam profile optimized for OPO pumping.

²³ With H300SH, H300S or H300SHC harmonics generator modules. See harmonics generator selection guide on the page 76 for more detailed information.

²⁴ With H300STH and H300ST harmonics generator modules. See harmonics generator selection guide on the page 76 for more detailed information.

²⁵ With H300SH and H400FHC harmonics generator modules. See harmonics generator selection guide on the page 76 for more detailed information.

²⁶ With H300FHC harmonics generator module. See harmonics generator selection guide on the page 76 for more detailed information.

²⁷ Averaged from 300 pulses.

²⁸ Measured over an 8 hour period when ambient temperature variation is less than ± 2 °C.

²⁹ FWHM measured with photodiode featuring 500 ps rise time and 300 MHz bandwidth oscilloscope.

³⁰ Relative to SYNC OUT pulse.

³¹ Near field Gaussian fit is >70%.

³² Beam diameter is measured at 1064 nm at the 1/e² level.

³³ Full angle measured at the 1/e² level.

³⁴ RMS value measured from 300 shots.

³⁵ See harmonics generator selection guide on the page 76 for more detailed information.

³⁶ For water cooled version. Air cooled version does not require tap water for cooling.

³⁷ Power requirements should be specified when ordering.

³⁸ 110 V AC powering is available, please inquiry for details.

³⁹ Required current rating can be calculated by dividing power value by mains voltage value.

SPECIFICATIONS ¹¹⁾ (part II)

Model	NL303G ⁹⁾		NL303HT	
	10 Hz	20 Hz	10 Hz	20 Hz
Pulse repetition rate	10 Hz	20 Hz	10 Hz	20 Hz
Pulse energy:				
at 1064 nm	500 mJ	450 mJ	800 mJ	700 mJ
at 532 nm ⁸⁾	210 mJ	190 mJ	360 mJ	310 mJ
at 355 nm ⁴⁾	135 mJ	120 mJ	240 mJ	210 mJ
at 266 nm ⁹⁾	50 mJ	35 mJ	80 mJ	60 mJ
at 213 nm ⁴⁾	10 mJ	7 mJ	13 mJ	10 mJ
Pulse energy stability (StdDev) ⁷⁾				
at 1064 nm		1 %		
at 532 nm		1.5 %		
at 355 nm		3 %		
at 266 nm		3.5 %		
at 213 nm		6 %		
Power drift ⁶⁾		±2 %		
Pulse duration ⁸⁾		3–6 ns		
Polarization		vertical, >90 %		
Optical pulse jitter ¹⁰⁾		<0.5 ns rms		
Linewidth		<1 cm ⁻¹		
Beam profile ¹¹⁾		Hat-Top in near and near Gaussian in far fields		
Typical beam diameter ¹²⁾		~8 mm		
Beam divergence ¹³⁾		<0.5 mrad		
Beam pointing stability ¹⁴⁾		50 μrad rms		
Beam height		68 mm		

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Laser head size (W × L × H)	154 × 475 × 128 mm			
Power supply unit (water cooled version) (W × L × H)	330 × 490 × 585 mm			
Power supply unit (air cooled version) (W × L × H)	330 × 490 × 585 mm	550 × 600 × 680 mm	330 × 490 × 585 mm	550 × 600 × 680 mm
Harmonic generator unit sizes (W × L × H) ¹⁵⁾	154 × 210 × 128 mm for H300SHC or H300STH units 154 × 160 × 128 mm for H300S or H300ST units 154 × 290 × 128 mm for H300FHC unit			
Umbilical length	2.5 m			

OPERATING REQUIREMENTS

Water consumption (max 20 °C) ¹⁶⁾	<8 l/min	<12 l/min	<8 l/min	<12 l/min
Ambient temperature	15–30 °C			
Relative humidity	20–80 % (non-condensing)			
Power requirements ^{17) 18)}	208 or 240 V AC, single phase 50/60 Hz			
Power consumption ¹⁹⁾	<1.8 kVA	<3.4 kVA	<1.8 kVA	<3.4 kVA



Picosecond Lasers

Picosecond Tunable Systems

Nanosecond Lasers

Nanosecond Tunable Lasers

High Energy Lasers

Other EKSPLA Products

Apéndice C: Intensidades LIBS para los elementos hierro y silicio; suposiciones para futuras investigaciones.

Se encontraron diferencias en los contenidos de hierro (Fe I) y silicio (Si I). Debido a que, sus longitudes de onda se encontraban cercanas al carbono y se lograron ver en el mismo espectro, por esto aquí se muestran algunas suposiciones sobre estos elementos para futuras investigaciones, relacionando ciertas características del suelo a la intensidad de estos dos elementos (por ejemplo, procesos pedológicos como intemperismo).

Esta información se desglosa en tres partes, correspondiente a los diferentes paquetes de muestras medidos.

a. Cronosecuencia del Valle del Mezquital

Muestra	Elemento	Centro del pico (nm)	Intensidad LIBS (u ²)
Riego 0	Fe	248.3	27,510.14
	Si	250.66	77,669.52
	Si	251.4	84,279.53
	Si	251.6	65,110.11
Riego 56 años	Fe	248.3	34,755.76
	Si	250.66	126,540.12
	Si	251.4	142,730.47
	Si	251.6	131,333.01
Riego 100 años	Fe	248.3	46,702.67
	Si	250.66	148,349.98
	Si	251.4	210,203.85
	Si	251.6	156,586.08

La suposición sobre las intensidades obtenidas para Fe y Si, que después deberán comprobarse en futuras investigaciones, según ciertos rasgos pedogenéticos del suelo son: El suelo fue clasificado como vertisol, este tipo por sus características tienden naturalmente a formar estructura (debido a la constante mezcla de arcillas en el medio), por lo que este aumento en Fe y Si podría ser indicador de este proceso pedogenético en el sitio.

Además, es de destacar que de las muestras que se midieron bajo las mismas condiciones, este paquete es el que muestra una mayor intensidad en sus picos en comparación con el paquete de diferente vegetación sobre andosol (posteriormente mostrados), lo que puede ser muestra de una mayor intensidad en sus procesos pedogenéticos.

b. Diferente vegetación sobre andosol

Muestra	Elemento	Centro del pico	Intensidad LIBS
Alnus jorullensis(Al)	Fe	248.3	25,676.60
	Si	250.66	74,298.14
	Si	251.4	83,210.31
Abies religiosa (Ar)	Si	251.6	90,681.36
	Fe	248.3	23,922.92
	Si	250.66	92,002.34
	Si	251.4	94,657.16
Pinus hartwegii (Ph)	Si	251.6	74,506.41
	Fe	248.3	11,077.23
	Si	250.66	33,002.24
	Si	251.4	36,575.23
	Si	251.6	36,358.64

El análisis correspondiente a las intensidades de Fe y Si (a comprobar en futuros estudios), según los rasgos pedogenéticos de la muestra: el tipo de suelo donde se encontraban los sustratos es un andosol. Las características que resaltan son: presenta material vítrico (no se forman cristales), es decir, principalmente cenizas volcánicas, con un rápido intemperismo químico resultando en la acumulación de complejos organo-minerales. Los picos de Fe y Si dividen las muestras nuevamente en Ph con menor intensidad, después Ar y Al muy cercanos con mayor intensidad.

En la figura 3.3 se ve la representación gráfica de los espectros LIBS obtenidos para las tres muestras. Se puede ver claramente la intensidad de los picos. Los picos de Fe y Si son de menor intensidad que la muestras del paquete anterior. Este suelo presenta un pobre desarrollo de estructura y poca o nula neoformación de arcillas (en comparación con el vertisol de las muestras anteriores). Indicando que el andosol se encuentra en una etapa no cristalina o muy temprana de cristalización (es decir, no se han formado arcillas minerales o hay muy pocas para ser registradas).

Así que, en comparación con los resultados del paquete de la cronosecuencia del Valle del Mezquital, se podría establecer que los picos de Fe y Si son indicadores de procesos pedogenéticos en el suelo, específicamente procesos relacionados con la formación de estructura y presencia de arcillas.

c. Selva sobre distinto MP

Muestra	Elemento	Centro del pico	Intensidad LIBS
Karst (SK)	Fe	248.3	8,136.31
	Si	250.66	15,273.15
	Si	251.4	22,498.93
	Si	251.6	17,370.91
Lomerío de lutita (SL)	Fe	248.3	13,342.69
	Si	250.66	36,250.42
	Si	251.4	39,689.32
	Si	251.6	41,524.43
Planicie (SP)	Fe	248.3	26,950.06
	Si	250.66	66,572.55
	Si	251.4	78,343.36
	Si	251.6	75,059.06

Para los resultados de Fe y Si, se puede establecer una relación con ciertos procesos pedogenéticos. Esta suposición se puede realizar según las características de la muestra, aunque requerirá de investigaciones futuras para su comprobación:

Las muestras se encontraron en un paisaje tectónico, donde las geoformas manifiestan una fuerte influencia de la tectónica (en este caso, plegamientos de los Montes Azules que cruzan el lugar), el intemperismo y la erosión actúan sobre los planos de estratificación y los contactos entre formaciones.

Estas diferentes formaciones son sedimentarias y se encuentran superpuestas unas a otras, debido a que son de distinta naturaleza y resistencia. Como el caso de las muestras donde la formación resistente es la caliza (SK) y la “blanda” es la lutita (SL). Destacando que las formaciones “blandas” son excavadas más rápidamente que las resistentes, por esta erosión diferencial, las formaciones “resistentes” resaltan formando relieves prominentes (cadenas montañosas: Montes Azules), mientras que, en las formaciones “blandas” se desarrollan depresiones topográficas (valles inter-montaña: planicies [SP]).