

Revista Electrónica Nova Scientia

Análisis de plasmas inducidos por láser con excitación multipulso para el proceso de ablación de areolas de Tuna

Laser-induced breakdown spectroscopy analysis with multi-pulse excitation for ablation process of tuna areolas

**Teresa Flores, Luis Vidal Ponce, Eugenio Rodríguez,
Eduardo De Posada y Miguel Ángel Arronte**

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada,
Unidad Altamira, IPN.

México

Teresa Flores Reyes. E-Mail: tflores@ipn.mx

© Universidad De La Salle Bajío (México)

Resumen

Introducción: La técnica de análisis de plasmas inducidos por láser (LIBS), posee importantes ventajas como son que la muestra no requiere preparación previa, puede estar en fase sólida, líquida o gaseosa y tener cualquier forma y dimensión, se requiere una cantidad mínima de material y, finalmente, el análisis se realiza en tiempo real. Estas ventajas, hacen posible el seguimiento en tiempo real de un proceso de ablación láser, incluso para muestras de composición compleja. Para el monitoreo de un proceso industrial, esta herramienta sería más adecuada, si se cuenta con una calibración del equipo y un protocolo particular definido. En el trabajo, se ejemplifica esta posibilidad para el caso de la ablación láser de areolas de Tuna (fruto de el *Opuntia ficus-indica*).

Método: Se realiza el análisis LIBS de muestras de tuna, tanto en las areolas como en la corteza. Para la excitación del plasma se emplea un láser de Nd:YAG en régimen de Q:Switch con tren de pulsos. Con el objeto de asegurar el reconocimiento de las líneas en los espectros LIBS, se realizaron análisis en patrones de composición conocida, estableciéndose un protocolo para la interpretación de los espectros.

Resultados: Se logró una clara lectura de la línea de H ubicada en 656.2 nm. Se estableció un protocolo para la interpretación de los espectros, que permitió la identificación de 49 picos característicos. Finalmente, se determina la composición para la corteza y la areola y se lleva a cabo una comparación cualitativa entre éstas.

Discusión: Se muestra que la excitación láser en forma de tren de pulsos, entendido este régimen como modalidad particular del Q:Switch, permite la determinación eficiente de elementos, con una adecuada relación señal-ruido. Por otra parte, que es posible determinar diferencias composicionales evidentes entre corteza y la areola, lo cual permite monitorear un proceso de ablación de areolas con láser de manera simple.

Palabras claves: *Opuntia*, plasma, láser, LIBS.

Recepción: 16-02-10

Aceptación: 04-03-10

Abstract

Introduction: The Laser-Induced Breakdown Spectroscopy technique (LIBS), has important advantages over other analytical techniques. For example, the sample requires no preparation may be in solid, liquid, or gas phase and have any shape and size, it requires a minimal amount of material and finally, the analysis is performed in real time. These advantages make possible real-time tracking of a laser ablation process, even for samples of complex composition. For monitoring an industrial process, this tool would be most appropriate if you have a calibration of equipment and a particular defined protocol. In this work, we show the results for LIBS analysis performed for the case of laser ablation of Tuna areolas (fruit of the *Opuntia ficus-indica*).

Method: The LIBS analysis of tuna samples takes place, both in the areola and in the cortex. For the plasma excitation we use a Nd: YAG laser with special Q:Switch scheme: The pulse train emission regime. In order to guarantee the lines recognition in the LIBS spectra, before experiments with samples, we take the spectrum of well known composition standards, establishing a protocol for the interpretation of spectra.

Results: A clear reading for the H line located at 656.2 nm was obtained. A simple protocol was established for the spectra interpretation, which allowed the identification of 49 characteristic peaks. Finally, the composition to the cortex and the areola were determined and carried out a qualitative comparison between them.

Discussion or Conclusion: The results show that the laser excitation in pulse train form, understood as a particular form of Q: Switch regime, provides an intense plasma emission and efficient elements determination, with adequate signal to noise ratio. Moreover, it is possible to identify compositional differences between crust and areola, which can permit to track the laser ablation of areolas process in a simple way.

Keywords: opuntia, plasma, láser, LIBS.

Introducción

La técnica de análisis de plasmas inducidos por láser (LIBS), posee importantes ventajas sobre otras técnicas analíticas convencionales. Por ejemplo, la muestra no requiere preparación previa, puede estar en fase sólida, líquida o gaseosa, puede tener cualquier forma y dimensión, se requiere una cantidad mínima de material de análisis y además el análisis se realiza en tiempo real. Un atractivo especial, es el hecho de que la extracción de material en forma de plasma, puede producirse de manera que se preserve la proporción composicional de partida, algo muy interesante para estudiar muestras multicomponente, o para detectar diferencias composicionales en objetos con regiones diferenciadas en este aspecto.

Un caso donde el análisis LIBS muestra de forma ejemplar su potencial, es la determinación composicional y el monitoreo de proceso industrial para el caso del desespinado de tuna (Flores et al. 2009, Ponce et al. 2008b) . Se trata de una nueva aplicación del láser, donde se retiran las espinas, sean estas de nopal o de tuna, utilizando pulsos láser para vaporizar de forma selectiva el material de las espinas, sin afectar el substrato, formado en este caso por la corteza. El método ha demostrado ventajas sustanciales como son la eliminación de la merma de volumen útil del producto y la preservación del mismo por tiempos prolongados, si lo comparamos con el desespinado manual tradicional.

Dos aspectos importantes para obtener el resultado correcto en un proceso como el descrito en el párrafo anterior, son establecer una calibración adecuada y generar un protocolo de trabajo que garantice la calidad de la medición en el proceso de monitoreo. Adicionalmente, debido a la complejidad de las muestras, es un reto aplicar la técnica LIBS, que tradicionalmente ha sido utilizada para análisis de muestras de origen inorgánico, en el control y análisis de muestras de origen vegetal. De manera que por un lado tenemos una nueva aplicación de láser a la solución de un problema de procesamiento de alimentos, y por el otro una necesidad cada vez mayor de técnicas sensibles y fiables que permiten la detección y el análisis de elementos traza para este tipo de productos. Esto es especialmente cierto para las verduras y frutas, que están en contacto directo con los contaminantes presentes en el suelo y en el aire.

Como una contribución al procesamiento láser de tuna, en este trabajo se ha caracterizado, por medio de la técnica LIBS, la composición elemental en la corteza y en las espinas de ese fruto. Asimismo, se estudió como varía la intensidad de las líneas características con el objeto de desarrollar un método de análisis semicuantitativo, practicable en tiempo real, que permita

determinar la composición de forma cualitativa. Finalmente, mostramos el resultado utilizando un nuevo sistema de LIBS de bajo costo relativo, que emplea como fuente un láser de Nd:YAG con Q:Switch pasivo en régimen de multipulso en base a un cristal de YAG:Cr. Como se aprecia en el trabajo, este diseño permite obtener una mayor intensidad de plasma utilizando un láser muy compacto y económico, siendo su elemento de conmutación extremadamente simple y duradero.

Método

En la figura 1 se observa el esquema de la instalación experimental donde se realizaron la mayor parte de los experimentos. Un láser de Nd:YAG que emite en 1064 nm, produce pulsos cuya energía es regulable hasta un máximo de 0.9 J. El elemento activo es una barra de Nd:YAG de con diámetro de 6 mm y longitud de 60 mm, bombeado por una lámpara de xenón. Como conmutador de calidad de utiliza un cristal de YAG:Cr de 6 mm de diámetro y 4 mm de espesor, con transmisión inicial del 14 % para la longitud de onda de 1064 nm. Con esta configuración se obtiene un régimen de Q:Switch peculiar, que consiste en la generación de trenes de pulsos cortos con duración total cercana a los 200 μ s, con duración para cada micropulso de unos 8 ns y separación entre micropulsos de 20-25 μ m. La luz emitida por este láser se enfoca sobre la superficie mediante una lente de 50 mm de distancia focal. La distancia entre la lente y la superficie de la muestra fue de 8.5 cm para lograr un área de 0.19 cm². Para las condiciones experimentales utilizadas esto significa una fluencia de 4.7 J/cm².

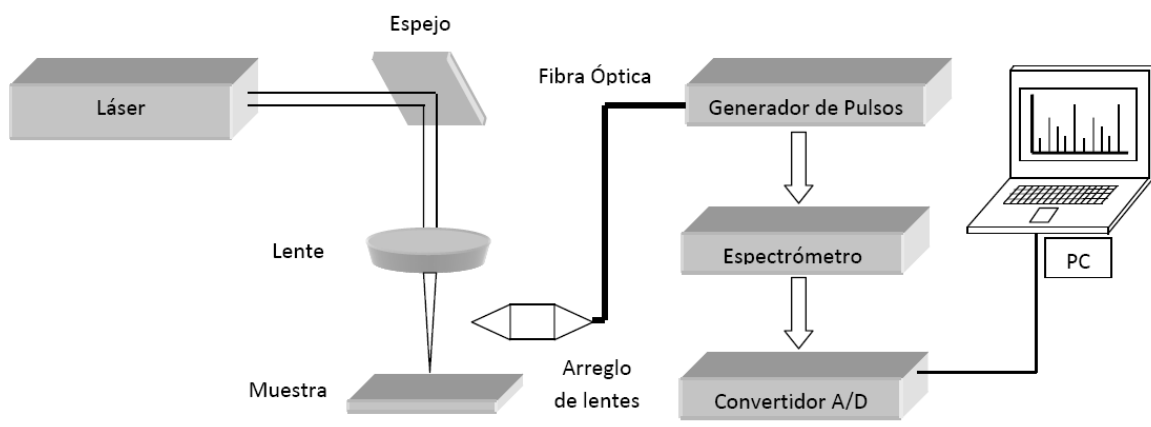


Figura 1. Diagrama esquemático del experimento de LIBS.

La muestra se coloca en un soporte que permite una sujeción rígida, asegurando que su superficie se encuentre en el punto focal de la lente. Mediante un sistema óptico acoplado a la entrada de una fibra óptica de cuarzo, se captura la emisión proveniente de una zona específica del plasma.

Para llevar a cabo la lectura de los espectros, se utiliza un espectrómetro de Ocean Optics, modelo USB 4000 con resolución de 0.2 nm y con rango espectral de 197 a 900 nm. Este espectrómetro posee un detector tipo CCD (dispositivos de acople de carga) en un arreglo 2048 píxeles y en el cual está integrado un convertidor A/D que recibe la señal para transmitirla a la computadora. Mediante el software de operación OOIBase32 podemos controlar el funcionamiento del espectrómetro y realizar la lectura y procesamiento de los espectros.

Para iniciar la medición se emplea como disparador un detector en base a fotodiodo de Si, con resolución temporal de aproximadamente 1 ns. La señal que recibe este detector para dispararse, es una derivación del pulso láser obtenida mediante un divisor de haz. El espectrómetro recibe esta señal de aviso e integra toda la emisión del plasma, ya que el intervalo de medición es de 3.8 ms, muy superior a la duración del pulso láser y también muy superior a la propia emisión del plasma. El enfoque preciso del láser permite un área de irradiación muy pequeña, que puede llegar a ser de 0.1 mm de diámetro. De esta forma es posible analizar muestras tan pequeñas como las espinas y gloquidios, los cuales tienen diámetros del orden de 0.1 mm y longitudes de varios milímetros.

Por otra parte, la identificación de las líneas espectrales se lleva a cabo mediante el software SPECTRA SUITE, suministrado por el fabricante del espectrómetro y se comprueba con las posiciones reportadas en la base de datos del NIST (National Institute of Standards).

Con el objeto de asegurar la calibración del espectrómetro, se realizaron análisis en patrones de composición conocida. Se utilizaron pastillas certificadas suministradas por la compañía Kurt J. Lesker de los siguientes elementos:

- Calcio (Ca) al 99 %, pastillas de aproximadamente 3 mm de diámetro y 25 gr de peso.
- Magnesio (Mg) al 99.95 %, tabletas 2.5 mm de diámetro y 5 mm de largo.
- Plomo (Pb) al 99.99 %, diámetro 3 mm.

Además de los patrones certificados, también se utilizaron tabletas de composición conocida suministradas por proveedores reconocidos. Entre éstas se encuentran CaCO_3 , CaO , MgCO_3 , Grafito y Carbón vegetal.

En la figura 2, se muestra un ejemplo de identificación de líneas espectrales respecto a diferentes patrones.

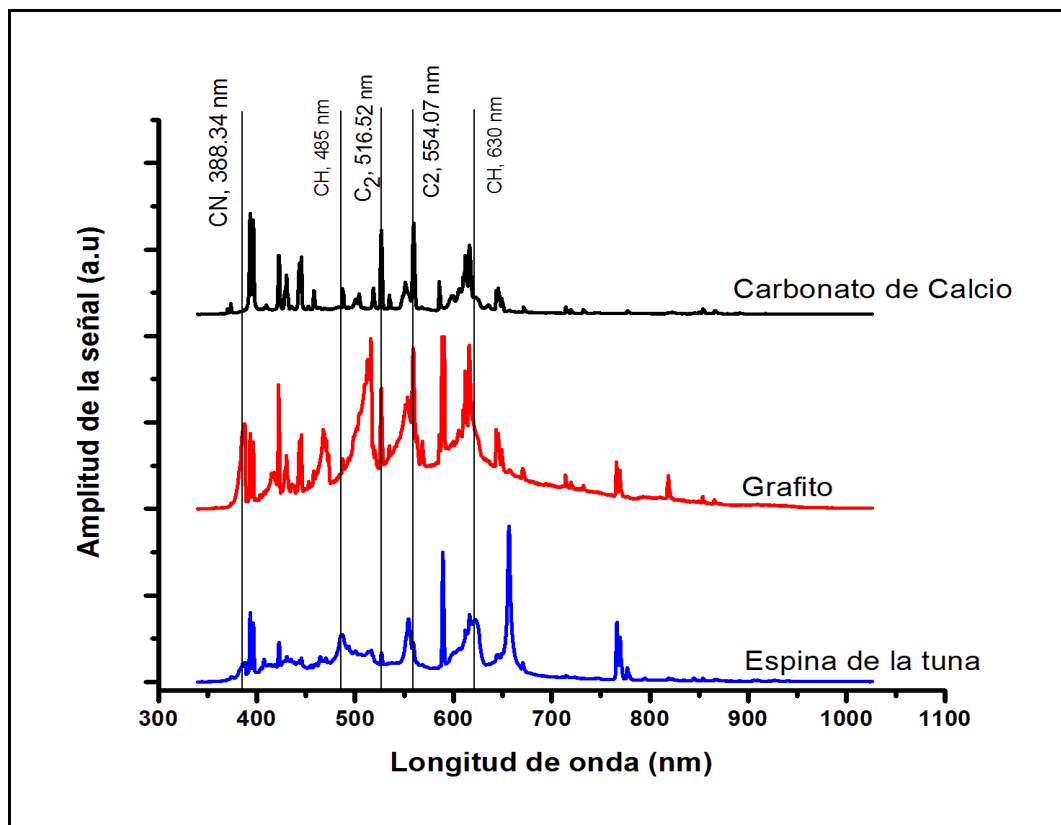


Figura 2. Identificación de líneas espectrales de la espina de tuna a partir de la comparación con patrones.

Con el fin de llevar a cabo la identificación, se compararon las longitudes de onda de las líneas de los espectros obtenidos con las que aparecen en la base de datos del NIST y también con los datos generados para la estandarización de nuestro equipo, realizada con patrones sólidos. Se tuvo en cuenta que líneas que figuran en la base del NIST han sido generadas con fuentes de excitación diferentes. Por ese motivo la base del NIST es empleada como una primera aproximación. Como contraparte, la estandarización mediante patrones de pureza conocida fue llevada a cabo en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones experimentales que los análisis practicados en el fruto.

Tomando en cuenta lo anterior, establecimos un protocolo para la interpretación de los espectros y que es el siguiente:

- Se capturan los espectros de emisión de plasmas en las muestras experimentales y se procesan con el software de identificación SPECTRA SUITE. Este nos identifica las líneas notables de acuerdo a su base de datos.
- Se compara el resultado con la base de datos del NIST, tomando en cuenta en primer lugar su posición y en segundo lugar su intensidad relativa.
- Se lleva a cabo la comparación con los espectros de los patrones, los cuales fueron capturados previamente en nuestro equipo. En este punto, se toma en cuenta el posible error que incorpora nuestro espectrómetro y las condiciones experimentales específicas.
- Para el procesamiento de los datos, se utiliza el programa ORIGINLAB, con el cual podemos hacer el tratamiento estadístico y la presentación gráfica.

Por otra parte, la preparación de las muestras se llevó a cabo de la siguiente forma: Se cortaron secciones de 1x1 cm de corteza de tuna, de manera que en cada sección cortada existiese una areola. La profundidad de cada sección fue de 5-7 mm, de manera que toda la areola estuviese contenida en la sección.

La descripción de las muestras se puede llevar a cabo en base a la figura 3, donde se observa un diagrama que ilustra la morfología de la areola. Como se observa en la figura, las espinas están rodeadas por los gloquidios, que asemejan pequeños cojincillos con vellosidades afiladas y cortas. El conjunto forma una densa red que, como hemos demostrado en trabajos anteriores (Flores et al. 2009, Ponce et al. 2008b), asegura una elevada absorción de la luz incidente, además de ofrecer la presencia de un material altamente combustible, en este caso, la celulosa que integra mayoritariamente los gloquidios.

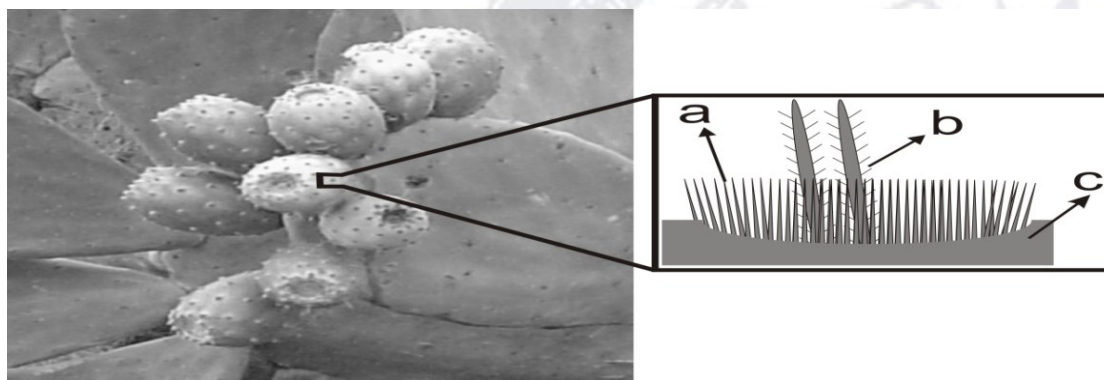


Figura 3. Representación de la areola en la Tuna. a) gloquidio, b) espina, c) corteza.

Resultados

Algunas de las líneas espectrales tienen elevada intensidad y definición, tanto en los espectros de patrones, como en las muestras. Esto se debe a que se encuentran a concentraciones por encima de los límites de detección, por ejemplo el Fe y el Cu. El Li es detectado con buena señal gracias a su sencilla configuración electrónica, con la emisión de una o dos líneas espectrales (Inglese, Barbera and La Mantia 1995, Carceres et al. 2001).

Los resultados que se muestran en las figuras a continuación, representan las intensidades relativas de elementos como Mg, Ca, Fe y otros. Las líneas escogidas para la determinación de estos elementos, poseen una elevada intensidad y bajas fluctuaciones de un espectro a otro. Sus formas indican que no se ven afectados por auto absorción.

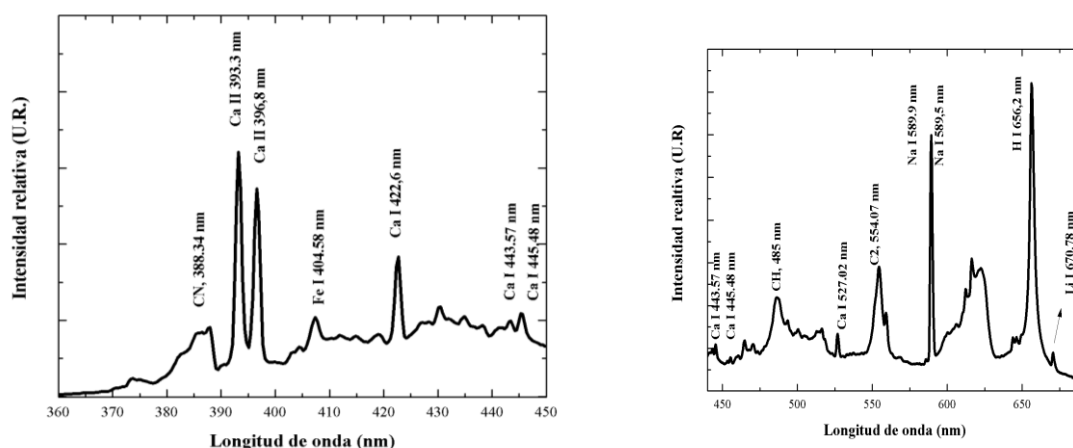


Figura 4. Espectro de emisión en la areola de la Tuna.

Una de las contribuciones fundamentales de este trabajo, es la aplicación de la excitación láser en forma de tren de pulsos, entendido este régimen como modalidad particular del Q:Switch. En particular, este régimen conduce a una mejora aún mayor en la detección, al permitir la generación de un plasma con una emisión óptica muy intensa.

Los trabajos previos sobre el uso de LIBS en el análisis de H y de C en muestras de origen orgánico son escasos (Cremers and Radziemski 2006) (Radziemski 2002) (Pasquini et al. 2007) (Fantoni et al. 2008). Esto se debe al ensanchamiento de las líneas debida a la recombinación del H y el C en el propio plasma, así como a la disminución en la intensidad de dichas líneas cuando el plasma es producido a presión atmosférica (Aguilera et al. 2009) (Aragón and Aguilera 2008).

Sin embargo, la excitación multipulso utilizada permite la obtención de líneas características de H y de C con una intensidad suficiente para lograr la lectura.

A partir de la confrontación del espectro de la areola con los espectros de los diferentes patrones, fue posible identificar con precisión un grupo de líneas espectrales asociadas a diversos elementos. En la tabla 4, aparece una lista de los elementos asociados a las líneas espectrales identificadas (Lie et al. 2006).

Tabla 1. Líneas espectrales identificadas mediante comparación con patrones

	<i>Especie</i>	<i>Long. de onda (nm)</i>		<i>Especie</i>	<i>Long. de onda (nm)</i>
1	C I	247.86	26	Ca I	558.88
2	Mg	279.55	27	Na I	588.99
3	Mg I	280.27	28	Na I	589.59
4	Mg I	285.21	29	Ca I	610.27
5	OH	328	30	Ca I	612.22
6	Cu I	324.7	31	Ca I	616.21
7	Cu I	327.4	32	CH	630
8	Fe I	382.04	33	Ca I	643.91
9	CN Banda 2-2	386.19	34	Ca I	646.25
10	CN Banda 1-1	387.14	35	Ca I	649.38
11	CN Banda 0-0	388.34	36	H I	656.29
12	Ca II	393.37	37	Li I	670.78
13	Ca II	396.85	38	Li I	670.79
14	Fe I	404.58	39	Ca I	671.77
15	Ca I	422.67	40	Ca I	714.82
16	Fe I	427.76	41	Ca I	720.21
17	Ca I	430.25	42	Ca I	732.61
18	Ca I	442.54	43	N I	744.23
19	Ca I	443.57	44	K I	766.49
20	Ca I	445.48	45	K I	769.90
21	Mg I	517.27	46	O I	777.19
22	Mg I	518.36	47	O I	794.76
23	CH	485	48	O I	794.76
24	Ca I	527.02	49	N I	821.63
25	C2	554.07			

Un aspecto esencial en un proceso ablativo selectivo como es el desespinado láser de tuna, es que se requiere establecer claras diferencias composicionales entre el objeto que se desea remover, en

este caso las areolas, y el sustrato que se desea preservar (la corteza). Estas diferencias composicionales pueden conducir a su vez a diferencias de absorción, que son, en última instancia, las que pueden garantizar una ventana energética de manera que se pueda vaporizar las areolas sin afectar (o minimizar al menos dicha afectación) la corteza.

Para representar la concentración relativa de los diferentes elementos encontrados en la areola y la corteza, se realizó la normalización de las intensidades de cada elemento, fijando 1 como valor máximo. Los resultados de muestran en la figura 5. Lo más notable es que se revela muy intensa la línea de H y la fuerte presencia de Ca en la areola. Estas diferencias cualitativas importantes entre la corteza y la areola, han permitido establecer una técnica de monitoreo de eliminación de espinas en una máquina láser para desespinado de nopal (Ponce et al. 2008a). En principio, éste método sería aplicable a otros procesos de ablación láser donde exista necesidad de determinar cuando se ha eliminado un determinado componente de un sistema, por ejemplo en la limpieza de superficies con láser (Alfieri et al. 2008, Lewenstein M. 1994, Vergas-Belmin et al. 2003).

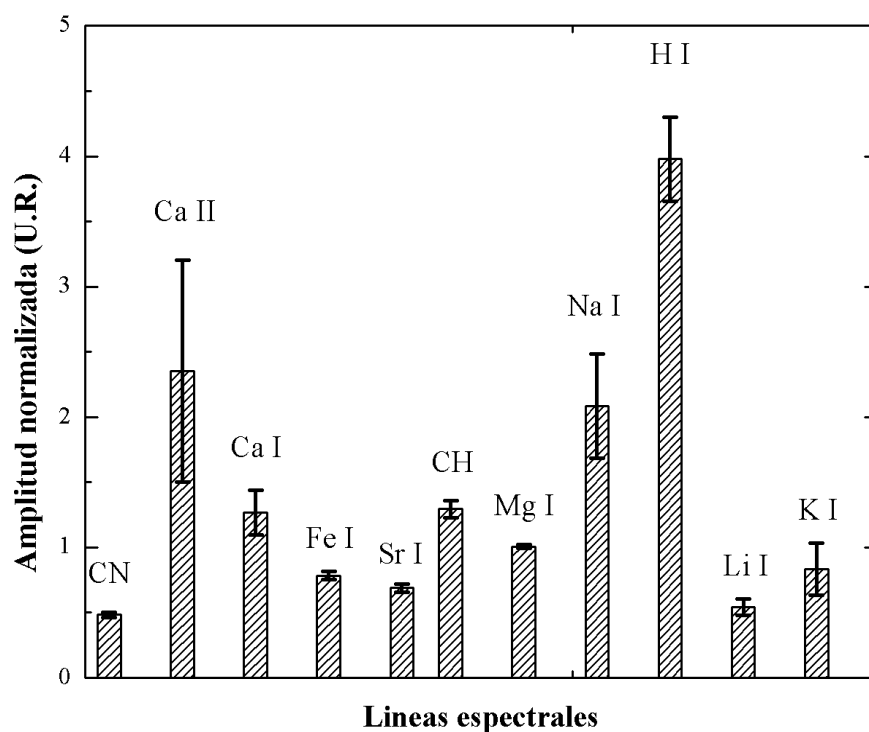


Figura 5: Comparación cualitativa de la intensidad de varias líneas espectrales capturadas en la areola y la corteza de tuna.

Esta comparación es pertinente sin requerir una cuantificación detallada, ya que para un monitoreo de proceso es suficiente conocer las concentraciones relativas y en particular sus diferencias. Las determinaciones de las concentraciones absolutas (análisis cuantitativo), incluso

de concentraciones relativas entre los diferentes elementos, requieren un conocimiento detallado de las propiedades del plasma (en particular la temperatura y la densidad electrónica) y podrían ser objeto de estudio en futuros trabajos.

Otra forma de acceder al análisis cuantitativo es el uso de muestras con concentraciones conocidas. Sin embargo, en el caso del análisis de las hortalizas y frutas, el gran número de elementos para ser analizados y la variación de las propiedades de las muestras de un vegetal o fruta a otro, hacen que el procedimiento de calibración sea complicado.

De todas formas, es posible obtener información adicional de interés, al normalizar las intensidades relativas de picos inequívocamente asociados a ciertos elementos, con referencia a una línea que podamos denominar como ubicua, dada su intensidad y constancia en las lecturas experimentales. En la figura 6, observamos una gráfica de barras que muestra las líneas espectrales de un grupo de elementos, cuyo espectro fue capturado en régimen de Q:Switch multipulso en una areola de tuna, siendo las líneas normalizadas respecto a la amplitud de la señal de la banda C-C 516.52 nm. Esas líneas son: Fe(I) 427.76 nm; Sr(I) 460.73 nm; CH(485.00 nm), Mg(I) 517.27 nm, Na(I) 588.99 nm, H(I) 656.29 nm, Li(I) 670.77 nm y K(I) 766.49 nm.

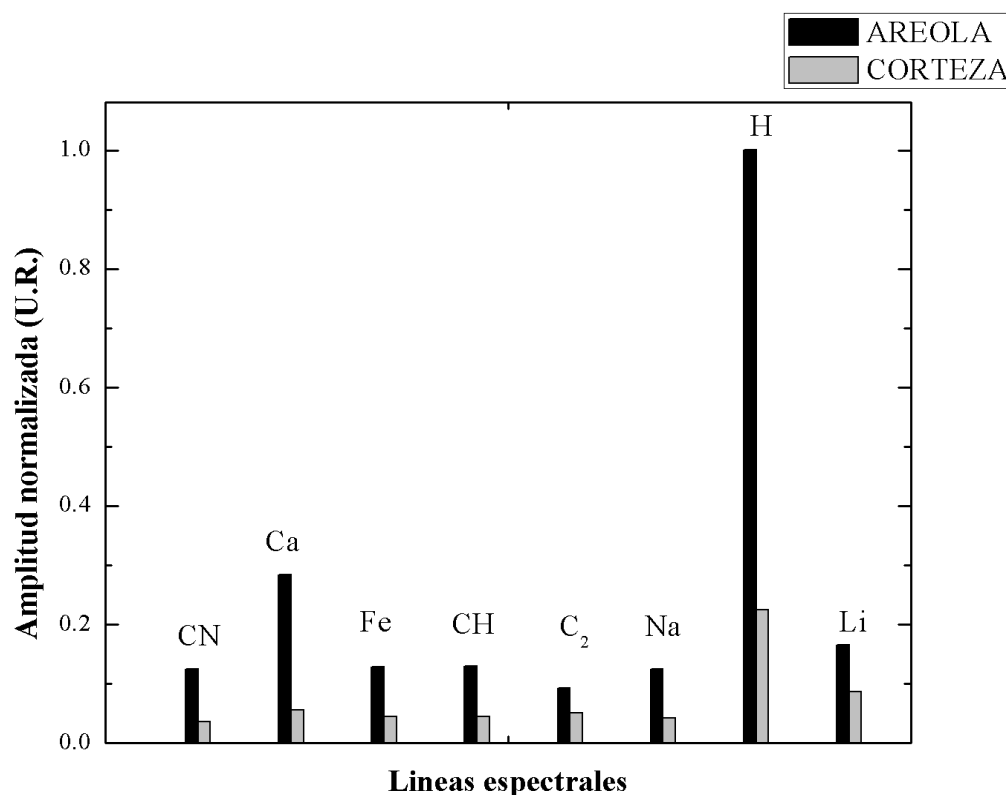


Figura 6: Concentraciones relativas de diversos elementos, normalizadas respecto a la línea de C₂.

Aquí también se aprecia presencia notable de varios elementos, entre los que resaltan K, Li, Na, Mg y Ca que son trazas en la composición del fruto, pero que son claramente identificables, gracias a la calidad de la detección que resulta del plasma obtenido en excitación multipulso. El C y el H son de fuerte presencia en los gloquidios, cuya composición fundamental es la celulosa, y pero también se atribuyen a la presencia de agua, que, como ya se ha comentado, es abundante en los intersticios entre gloquidios y en su interior.

Una vez obtenida la composición cualitativa entre areola y corteza, el experimento concluyente para demostrar la posibilidad del monitoreo de proceso, es el análisis en profundidad. Para lograrlo, se hacen repetidos disparos de láser sobre la areola hasta lograr su completa eliminación, tomando la lectura del plasma pulso a pulso. En la figura 7, se muestran las curvas de variación de intensidad para dos líneas espectrales seleccionadas por su clara identificación. La primera es una línea que corresponde al átomo neutro de K y la segunda asociada a la molécula C-H. Como se puede apreciar, en ambos casos la intensidad disminuye paulatinamente en la medida en que se va extrayendo el material de la areola, hasta llegar a un nivel base que tiende a ser constante. La simple observación visual de las areolas mientras son desespinaadas, muestra que en ese momento hemos llegado a la corteza y finalizado la remoción del material de la areola, mucho más rico en K y agua (que al ser ablacionada se disocia en diversas especies incluidas moléculas de C-H), que la corteza. Esta lectura indica que el proceso de desespinado ha concluido y se debe detener la acción del láser.

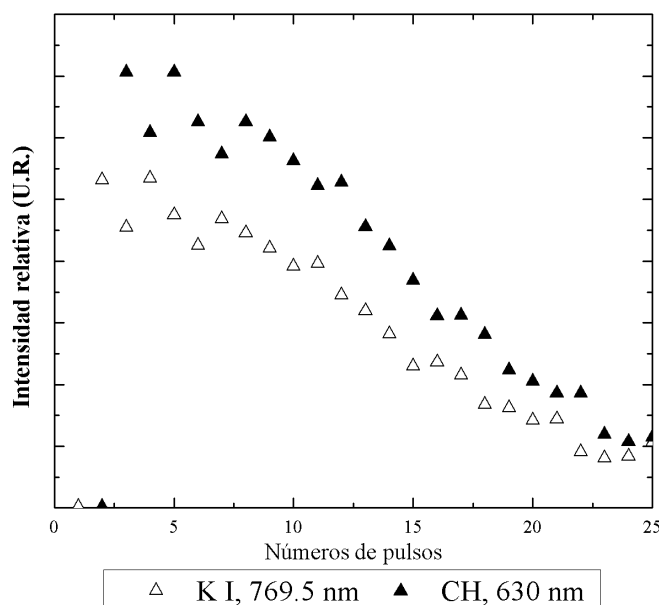


Figura 7. Monitoreo en profundidad de la intensidad relativa de dos picos asociados a K y CH respectivamente.

Finalmente, en la figura 8 se observan fotografías de la areola antes y después de realizado el proceso de desespinado con varios pulsos láser: Como se aprecia en la imagen de la derecha, el material de la areola ha sido completamente removido sin provocar daños visibles en el substrato. La lectura en tiempo real de la emisión característica del plasma ha permitido detener el proceso una vez que la disminución de la intensidad de emisión de la línea de K (769.5 nm) ha llegado a un valor constante, indicando la no existencia de material de areola, rico en ese elemento.

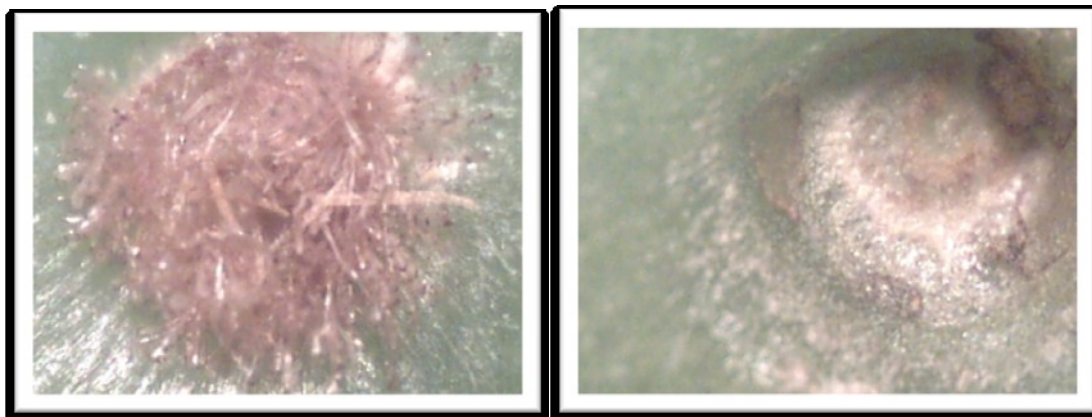


Figura 8: Imagen al microscopio de una areola de tuna a) antes de irradiar con láser b) Después de eliminar la areola.

Conclusiones

El régimen láser multipulso para excitación de plasma que se introduce en este trabajo, tiene un enorme potencial en la determinación de trazas, ya que se logra una apreciable intensificación de la intensidad de la señal. Este resultado puede explicarse a través de un proceso de varios pasos. Inicialmente, se produce la absorción del primer pulso láser en la superficie de la muestra, con el consecuente sobrecalentamiento por encima del punto de fusión. Esto provoca la ablación explosiva de material, su ruptura y el rápido calentamiento de la atmósfera circundante, acompañado de una fuerte emisión electrónica. El flujo de vapor se expande y produce una onda de choque, la cual en su movimiento, arrastra tras de sí una zona de baja presión. La presión inicial se restablece unos 100 μ s después, según estimados experimentales (Babushok et al. 2006).

Al incidir los pulsos subsiguientes, separados entre sí por algunas decenas de microsegundos, las condiciones de interacción para estos son iguales a las del primero, excepto por la presencia de la mencionada zona de baja presión y una emisión electrónica (ruido), mucho menor, pues en ese tiempo el flujo de electrones ha desaparecido. Por otra parte, la intensidad más elevada de las

líneas se explica también por la excitación adicional que los pulsos subsiguientes producen en el vapor de material eyectado inicialmente. De esta forma, el empleo de trenes de pulso mediante un Q:Switch pasivo, permiten obtener intensidades de emisión más elevadas y una mejor relación señal ruido.

El láser que se requiere es más sencillo y compacto que los modelos con Q:Switch electro-óptico que hoy se utilizan como fuentes de excitación para la técnica LIBS, lo cual multiplica sus posibilidades en el análisis de campo. Debe tomarse en cuenta que el Q:Switch pasivo que se utiliza, es un dispositivo mucho más económico y de más fácil empleo que los moduladores convencionales ya sean electro-ópticos o acusto-ópticos, por mencionar los más utilizados.

Por otra parte, se estableció un protocolo para la interpretación de los espectros capturados en el fruto de tuna. Esto permitió la identificación de un total de 49 picos característicos en la composición del plasma y establecer diferencias en la composición de areolas y gloquideos. Este procedimiento, permite controlar un proceso de ablación láser de areolas de tuna, monitoreando la intensidad de emisión de elementos o compuestos cuya diferencia entre areola y espina sea evidente. La experiencia de la ablación láser de areolas de tuna, ha demostrado la factibilidad de éste método para lograr remover el material de las areolas sin afectación al substrato.

Agradecimientos

Este trabajo contó con el apoyo del “CONACYT”, a través del proyecto “Desarrollo del prototipo de una desespinadora de Tuna”, clave 11781.

Referencias

- Aguilera, J. A., C. Aragón, V. Madurga & J. Manrique (2009) Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64, 993-998.
- Alfier, A., S. Barison, T. Danieli, L. Giudicotti, C. Pagura & R. Pasqualotto (2008) In situ window cleaning by laser blowoff through optical fiber. *Review of Scientific Instruments*, 79.

- Aragón, C. & J. A. Aguilera (2008) Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63, 893-916.
- Babushok, V. I., F. C. DeLucia Jr, J. L. Gottfried, C. A. Munson & A. W. Miziolek (2006) Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61, 999-1014.
- Carceres, J. O., J. Tornero Lopez, H. H. Telle & A. Gonzalez Ureña (2001) Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56, 831-838.
- Cremers, D. A. & L. J. Radziemski. 2006. Basics of the LIBS Plasma. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, ed. C. U. Press, 23-50. New York: John Wiley & Sons, Ltd.
- Fantoni, R., L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic & V. Spizzichino (2008) Methodologies for laboratory Laser Induced Breakdown Spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis--A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63, 1097-1108.
- Flores, T., L. Ponce, M. Arronte & E. de Posada (2009) Free-running and Q:Switched LIBS measurements during the laser ablation of Prickle Pears spines. *Optics and Lasers in Engineering*, 47, 578-583.
- Inglese, P., G. Barbera & T. La Mantia (1995) Research strategies for the improvement of cactuspear (*Opuntia ficus-indica*) fruit quality and production. *Journal of Arid Environments*, 29, 455-468.
- Lewenstein M., Y. L., Cooper J. , Burnett S.K. (1994) Quantum Field Theory of Atoms Interacting with Photons I Foundations. *Phys. Rev. A.*, 50, 2207
- Lie, T. J., K. H. Kurniawan, D. P. Kurniawan, M. Pardede, M. M. Suliyanti, A. Khumaeni, S. A. Natiq, S. N. Abdulmadjid, Y. I. Lee, K. Kagawa, N. Idris & M. O. Tjia (2006) Elemental analysis of bead samples using a laser-induced plasma at low pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 104-112.
- Pasquini, C., J. Cortez, L. M. C. Silva & F. B. Gonzaga (2007) Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 463-512.

- Ponce, L., T. Flores, A. Arronte & A. Flores. 2008a. Plasma emission spectra of opuntia Nopalea obtained with microsecond laser pulses. In *AIP Conference Proceedings*, 1268-1273.
- Ponce, L., T. Flores, M. Arronte, V. A. Parfenov, L. V. Koval'chuk & L. Bartoli (2008b) Laser processing of cactuses of the Opuntia family. *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 75, 490-494.
- Radziemski, L. J. (2002) From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57, 1109-1113.
- Vergas-Belmin, V., G. Wiedemann, L. Weber, M. Cooper, D. Crump & R. Gouverne (2003) A review of health hazards linked to the use of lasers for stone cleaning. *Journal of Cultural Heritage*, 4.