

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA DETERMINAR EL GRADO
DE FOSFATACIÓN DE ZEOLITAS TIPO LTA MEDIANTE LA TECNICA LIBS**

DIANA DEL PILAR PINEDA JAIMES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2013**

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGIA PARA DETERMINAR EL GRADO
DE FOSFATACIÓN DE ZEOLITAS TIPO LTA MEDIANTE LA TECNICA LIBS**

DIANA DEL PILAR PINEDA JAIMES

**Trabajo de grado para optar al título de:
Químico**

**Director:
ENRIQUE MEJIA OSPINO
Químico, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2013**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanas por el apoyo emocional y por animarme siempre a salir adelante.

Al profesor Enrique Mejía por su esfuerzo para desarrollar este proyecto y ante todo por su comprensión.

Al profesor Rafael Cabanzo por su paciencia, su aporte intelectual y enorme apoyo en la realización de este trabajo.

A pegantes de Caucho Pegaso, en especial a mi tía Mercedes, Mario, Mario Alonso y Carlos, por su apoyo incondicional y por la oportunidad que me han brindado.

A Luchi, por ser mi polo a tierra y por acompañarme en esta larga etapa.

A mi amigos Cesar y Kevin, por su amistad sincera y sobre todo por ser mi compañía incondicional.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	11
1. MARCO DE REFERENCIAS.....	14
1.1. ZEOLITAS	14
1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA	18
1.3. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER – LIBS	18
1.3.1. Evolución temporal del plasma.	20
1.3.2. Equilibrio termodinámico local (LTE) y Temperatura del Plasma	21
1.4. DETERMINACION DE LA RELACION ESTEQUIOMETRICA.....	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	25
2.2. EQUIPOS Y MONTAJES.....	26
2.3. SELECCIÓN DE PARAMETROS INSTRUMENTALES.....	30
2.4. ADQUISICION Y ANALISIS DE DATOS	30
3. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	33
3.1. Selección de parámetros instrumentales óptimos	33
3.2. Identificación de señales.....	35
3.3. Determinación de la temperatura del plasma	37
3.4. Determinación de la relación estequiométrica	39
4. CONCLUSIONES.....	43
5. RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFIA.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura Zeolita LTA	17
Figura 2 Esquema de a evolución temporal de un plasma LIBS.....	20
Figura 3 Esquema general de la metodología de trabajo	25
Figura 4 Elementos usados para la elaboración de pastillas	26
Figura 5 Montaje Experimental	27
Figura 6 Laser Nd:YAG (Quanta Ray, SpectraPhysics, Indi).....	27
Figura 7 Soporte de muestra	28
Figura 8 Espectrógrafo y detector.....	29
Figura 9 Espectro usando la rejilla de 300 l/mm	33
Figura 10 Espectro usando la rejilla de 1200 l/mm	33
Figura 11 Espectro usando la rejilla de 2400 l/mm	34
Figura 12 Espectro con t_d : 2 μ s y t_b : 10 μ s	35
Figura 13 Líneas de emisión de Al y Si encontradas en la muestra 1	36
Figura 14 Espectros con lineas de emision del Aluminio	38
Figura 15 Gráfico de Boltzmann para las líneas de Aluminio – muestra 1.....	38
Figura 16 Espectro de 250 nm a 254 nm – muestra 1	40
Figura 17 Espectro de deconvolucion de lineas de emision de Si y P	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Ejemplos de zeolitas según su relación Si/Al ¹²	16
Tabla 2 Parámetros del Laser pulsado Nd:YAG	27
Tabla 3 Especificaciones del espectrógrafo Shamrock SR-500i.....	29
Tabla 4 Especificaciones del detector ICCD Andor iStar	29
Tabla 5 Valores usados para determinar el tiempo de retardo e integración.....	34
Tabla 6. Parámetros instrumentales óptimos usados	35
Tabla 7 Líneas de emisión encontradas	36
Tabla 8 Parámetros espectroscópicos de líneas de emisión de Al.....	37
Tabla 9. Temperatura del plasma de cada muestra.....	39
Tabla 10 Parámetros espectroscópicos de las especies Si(I), Al(I) y P(I) para calcular k_t	41
Tabla 11. Coeficientes estequiométricos de las especies Si(I), Al(I) y P(I)	41
Tabla 12. Relación estequiométrica de los elementos Si, Al y P	42

RESUMEN

TITULO: IMPLMENTACIÓN DE UNA METODOLOGIA PARA DETERMINAR EL GRADO DE FOSFATACION DE ZEOLITAS TIPO LTA MEDIANTE LA TECNICA LIBS*

Autores: Pineda Jaimes, Diana; Mejía Ospino, Enrique**

Palabras claves: zeolitas LTA, LIBS, petroquímica.

Las zeolitas son materiales de gran interés en la actualidad, debido a la gran variedad de propiedades fisicoquímicas que le confieren su estructura porosa y estructura cristalina altamente simétrica, que les permiten ser utilizadas en un sinnúmero de procesos industriales como procesos catalíticos, intercambio iónico, procesos de absorción y adsorción, descontaminación de aguas y suelos. Los métodos espectroscópicos son una alternativa de gran ayuda para la caracterización de estos materiales, como es el caso de la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

La técnica LIBS ha tenido grandes progresos en cuanto a su utilización en la determinación de la relación estequiométrica de elementos presentes en una muestra en cualquier estado de agregación.

Haciendo uso de esta técnica espectroscópica, mediante el uso de un láser Nd:YAG, se desarrolló una metodología para determinar la relación de Si/Al, Si/P y Al/P de una zeolita tipo LTA. Se utilizaron las líneas del aluminio en la región de 308-396 nm para determinar la temperatura del plasma generado y la relación estequiométrica entre los elementos Si, P y Al.

Esta información aporta al conocimiento de la estructura química de las zeolitas tipo LTA y brinda información que puede ser utilizada para el análisis de sus propiedades.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, escuela de Química, Director PhD. Enrique Mejia-Ospino

SUMMARY

TITLE: IMPLEMENTATION OF A METHODOLOGY FOR DETERMINING PHOSPHATING GRADE OF LTA TYPE ZEOLITES BY USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY*

Authors: Pineda Jaimes, Diana; Mejía Ospino, Enrique**

Keywords: LTA zeolites, LIBS, petrochemical.

Nowadays zeolites are materials of great interest due to big variety of physicochemical properties that confer its porous structure and highly symmetric crystal structure, allowing them to be used in a host of industrial processes such as catalytic processes, ion exchange processes, absorption and adsorption, water and soil decontamination. Spectroscopic methods are an alternative useful for the characterization of these materials, such as Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).

LIBS technique has had a big progress about its using in the determination of stoichiometric ratio of elements present in a sample in any state of aggregation.

In this paper, were used a methodology to determine the ratio of Si / Al, Si / P and Al / P of a zeolite LTA. Using aluminum lines in the region of 308-396 nm to determine the plasma temperature generated and the stoichiometric ratio between the elements Si, P and Al.

This information provides knowledge of the chemical structure of the LTA type zeolites and provides information that can be used for analysis of their properties.

* Work degree.

** Sciences Faculty. Chemistry School. Director: PhD. Enrique Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica la conversión de compuestos pesados presentes en el crudo a compuestos livianos es un proceso fundamental debido a que estos últimos son los que tienen mayor aplicación industrial, siendo empleados como combustibles o solventes.

De la necesidad de obtener estos compuestos livianos, nace un proceso denominado craqueo, siendo inicialmente el craqueo térmico el proceso implementado para generar la fragmentación de los hidrocarburos pesados y así obtener compuestos livianos mediante el sometimiento del crudo a temperaturas y presiones elevadas.

Debido a inconvenientes del proceso como la baja selectividad y baja velocidad de reacción, surgió la necesidad de encontrar una alternativa para la obtención de estos compuestos. Haciendo uso de uno de los avances más significativos dentro de los materiales inorgánicos, las zeolitas, nace el craqueo catalítico como proceso alternativo para la fragmentación de hidrocarburos pesados¹

Las zeolitas son materiales de gran interés, debido a la gran variedad de propiedades fisicoquímicas que le confieren su estructura porosa y que les permiten ser utilizadas en un sinnúmero de procesos industriales, dentro de los que se encuentra el craqueo catalítico. Debido a que en general las zeolitas naturales más interesantes son escasas y frecuentemente impurificadas con otros minerales, aproximadamente el 90% del consumo mundial de zeolitas corresponde a materiales sintéticos. Específicamente en distintas aéreas de la

¹ OBREGON , Ricardo. Investigacionn de la actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtencion de compuestos alquilaromaticos. Nuevo Leon : Univeersidad autonoma de Nuevo Leon , 2005. págs. 8-10

industria, el 67% de las zeolitas producidas a nivel mundial se consumen como zeolita Tipo A (LTA).²

La determinación de la composición elemental de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas es una herramienta de gran interés para la industria y la investigación, ya que las propiedades físicas y químicas de cualquier compuesto, sustancia o materia en general son una consecuencia de su composición química. Debido a las propiedades que poseen las zeolitas y del conocimiento que se tiene sobre la selectividad que estas presentan según su relación Si/Al, es de suma importancia un análisis exhaustivo de estos materiales, para conocer mejor su comportamiento y para favorecer en todos los casos su óptima utilización.³

Los métodos espectroscópicos son una alternativa de gran ayuda para la determinación de la composición química de cualquier material. Específicamente los láseres se han utilizado desde su invención para investigar las propiedades y la composición química de sustancias de todo tipo y en una multitud de técnicas espectroscópicas. En particular la técnica analítica llamada “Laser-induced Breakdown Spectroscopy” (LIBS), o espectroscopia de plasma inducido por láser, se ha desarrollado sustancialmente como una técnica analítica de elección en las últimas dos décadas, debido a la posibilidad de realizar estudios directos y con resultados en tiempo real.^{4,5}

Esta técnica proporciona distintos datos espectrales de las especies elementales presentes en un ambiente determinado, a través de la interpretación del plasma

² CORONA, Leobardo, y otros. Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. Universidad Autónoma Metropolitana. Pág. 1-10

³ FUAT, E. BELL, T. and others, Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation, Journal of Catalysis, Volume 270, Issue 1, 22 March 2010, Pages 185-195.

⁴ GAFT, M. I. Sapir-Sofer, H. Modiano, R. Stana, Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 62, Issue 12, December 2007

⁵ CREMERS, D. BLACIC, J. Final report on feasibility of real-time geochemical analysis at Yucca mountain. Los Alamos, New Mexico, 1996. Pág. 1-5.

generado por la interacción radiación-materia, lo que permite la caracterización de la composición química y la abundancia de los elementos presentes en este tipo de materiales.

1. MARCO DE REFERENCIAS

1.1. ZEOLITAS

Durante las últimas décadas, muchos investigadores y científicos han dedicado especial atención a un grupo de materiales llamados zeolitas.

Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de alto valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Luego en 1956 Breck⁶ y colaboradores publicaron la estructura de la zeolita A sintética. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

A finales de los años 70, estudio sobre nuevas composiciones en las zeolitas además de las conocidas permitieron en 1984 por Lok⁷ y colaboradores el descubrimiento de diferentes tipos de zeolitas en las que se incorporaron P en las redes de Al y Si, denominados silicoaluminofosfatos, SAPO.⁸

Además de esto se han realizado trabajos en los años 2006-2008 en los que se evalúan las propiedades de las zeolitas como superficie externa y tamaño de poro, como también su comportamiento (selectividad) en determinadas reacciones catalíticas la caracterización química de estas zeolitas se ha realizado por métodos como difracción de rayos x, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido.^{9,10,11}

⁶ Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M.; "Crystalline zeolite I. The properties of a new synthetic zeolite, type A", J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).

⁷ Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. y Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.440.871 (1984).

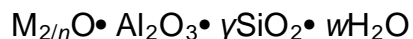
⁸ Batista, D. Drzaj y A, Zajc. En Zeolites: synthesis, structure, technology and applications, ed. Por B. Drzaj. S Surf. Sci. Catal 24, 97 (1985).

⁹ RODRIGUEZ, J. Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas. Tesis de doctorado (Químico). Universidad rey Juan Carlos, Madrid, 2006

De los distintos tipos de zeolitas y materiales relacionados que se conocen, las más importantes son las zeolitas tipo A y las del grupo FAU (X e Y), por el volumen que de ellas se manejan comercialmente.

Las zeolitas son polímeros inorgánicos complejos constituidos por una red tridimensional de estructuras tetraédricas (TO_4) en las que el átomo T se encuentra en el centro, y los átomos de oxígeno en los vértices. Los átomos T puede ser trivalentes (por ejemplo Al, B o Ga), tetravalentes (como Ge o Si) o pentavalentes (P). Los átomos T se unen entre sí a través de los átomos de oxígeno para dar lugar a unidades estructurales que a su vez se unen por las aristas para dar primero cadenas y luego planos estructurales que forman la estructura tridimensional definitiva.

Su fórmula general para esta dada por:



Donde γ puede estar entre 2-200, n es la valencia del catión M y w representa el agua que hay en las cavidades de su estructura. ¹²

Los diferentes tipos de zeolitas existentes varían en la coordinación de los tetraedros que las conforman al igual que en la relación silicio/aluminio (Si/Al). Esta relación puede variar desde 1 hasta ∞ y no puede ser menor que uno, puesto que según la regla de restricción de Lowenstein ¹³ no pueden existir enlaces Al-O-Al. Además, permite definir una tendencia de las propiedades que una zeolita

¹⁰ Ríos C.A, y Otros. Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales en soluciones alcalinas. Septiembre, 2006. Universidad Industrial de Santander. p.60-71 ISSN0120-4211.

¹¹ Molina, Aurora, y Otros. Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con zeolita tipo A en la adsorción de 2-clorofenol. Mayo, 2009. Universidad de los Andes, Venezuela. P.63-7".

¹² Flanigen, E. M., Broach, R. W. and Wilson, S. T. (2010) Introduction, in Zeolites in Industrial Separation and Catalysis (ed S. Kulprathipanja), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

¹³ A. Martínez, M.A. Asensi, App. Catal. A Gen. 183 (1999)155.

puede tener, como por ejemplo la estabilidad térmica, acidez, afinidad con el agua, entre otras.

Tabla 1 Ejemplos de zeolitas según su relación Si/Al ¹²

COMPOSICION	EJEMPLOS
“Low silica zeolites” Relación Si/Al (1: a 1.5)	Zeolita A Zeolita X
“intermediate silica zeolites” Relación Si/Al (2 a 5)	Naturales: Erionita, Clinoptilolita, modernita Sintéticas: Zeolita Y, L, Omenga
“High silica zeolites” Relación Si/Al (10 a 100)	ZMS-5 Zeolita Beta Zeolita Y (Modificadas termoquímicamente)
“silica molecular sieves Relación Si/Al (> 100)	Silicalita

Fuente: Zeolites in industrial Separation and catalysis. Introducción, p: 6.

Debido a las características que presentan las zeolitas, son utilizadas ampliamente en la industria, donde desempeñan funciones en tres campos fundamentales:

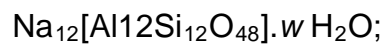
- Área de intercambio iónico: reducción de la dureza del agua, descontaminación de suelos, control de hongos y bacterias, reducción de la contaminación ambiental debida a las aguas residuales.
- Área de adsorción selectiva de sustratos: tamices moleculares, desecadores y purificadores de gases, separación de N₂ y O₂ del aire, convertidores catalíticos, separación de biomoléculas.
- Área de catálisis: craqueo catalítico, petroquímica, procesos biocatalíticos. ¹⁴

La zeolita LTA utilizada en esta investigación, clasificada como “low silica zeolite”, debido a su relación Si/Al, esencialmente del orden de $0,96 \pm 0,05$ ¹⁵, presenta

¹⁴VILLAMIZAR, S. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo MFI y FAU por espectroscopia fotoacústica e infrarroja. Bucaramanga, 2010. Tesis de pregrado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Pag 14-16.

propiedades como, alta afinidad con el agua, baja acidez, estabilidad térmica menor que las zeolitas de alta relación Si/Al, entre otras.¹²

La red cristalina de la zeolita LTA, se puede describir en términos de dos tipos de poliedros; uno es un arreglo cúbico sencillo de ocho tetraedros y el otro es un octaedro truncado constituido por 24 tetraedros. La celda unitaria de la zeolita LTA contiene 24 tetraedros: 12 de AlO_4 y 12 de SiO_4 . Cuando está totalmente hidratada contiene 27 moléculas de H_2O . En general, la zeolita LTA se sintetiza en la forma sódica y el contenido de su celda unitaria es:



Donde w , es un número entero que da la hidratación de la zeolita ²

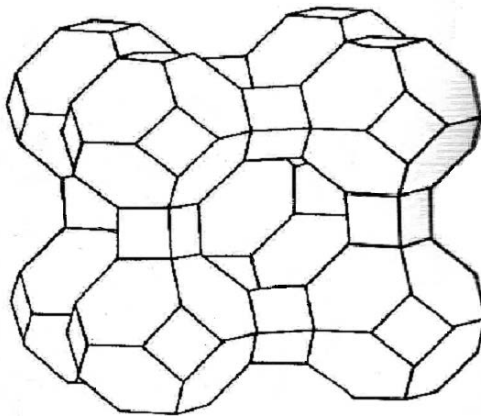


Figura 1 Estructura Zeolita LTA

Fuente: Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. p: 3

15 Reus T. Rigo, Camile Prigol, Ângela Antunes, João Henrique Z. dos Santos, Sibebe B.C. Pergher, Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than 1, Materials Letters, Volumes 102–103, July 2013, Pages 87-90

1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA

La espectroscopia utiliza la selección de señales espectrales emitidas por átomos (o moléculas) de un sistema, obtenidas en un proceso de excitación – relajación.

Un espectro es una distribución de la intensidad de la radiación en función de una magnitud característica como la longitud de onda o la energía. La forma como se realiza la medida de dicha intensidad y los niveles de energía deducidos de estas constituyen la práctica de la espectroscopia. Las transiciones energéticas por las cuales se emiten fotones en las regiones ultravioleta (UV) y visible (VIS) del espectro electromagnético, son estudiadas principalmente por la espectroscopia de emisión atómica.¹⁶

1.3. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER – LIBS

El plasma se define como un gas ionizado constituido por partículas cargadas positiva y negativamente el cual es macroscópicamente neutro. El plasma puede producirse por exposición a fotones energéticos (rayos X o ultravioleta) o por calentamiento a una temperatura tan alta (unos pocos miles de grados Kelvin) que la energía cinética de las moléculas que constituyen el fluido exceden su energía de ionización, seguido de colisiones entre las especies hasta formar una mezcla de iones y electrones:

LIBS es un método de espectroscopia de emisión atómica (AES) que se basa en la generación de un plasma originado por la interacción de la radiación proveniente de un láser pulsado y la muestra a través de una serie de procesos complejos (disociación, atomización, excitación y ionización), a partir del cual se realiza un estudio de las emisiones atómicas provenientes del plasma las cuales dan información sobre las especies presentes en el material irradiado. Teniendo

¹⁶ ORTIZ, H. BLANCO, F. Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES, Bucaramanga, 2005. Tesis de grado (Físico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Cap 3.

en cuenta que dichas transiciones son particulares para cada elemento, este puede ser identificado por medio de sus líneas de emisión más características.¹⁷

Dependiendo de parámetros como la irradiancia y la duración del pulso láser, se pueden identificar dos modelos extremos, evaporación y ablación.

Cuando la duración del pulso es del orden de microsegundos y la irradiancia menor a 10^6 W/cm², la energía absorbida se libera rápidamente mediante procesos térmicos (calor), la temperatura local se aproxima al punto de ebullición del material y ocurre evaporación. La radiación emitida no es representativa de la muestra, pues puede presentarse evaporación fraccionada.

Por su parte, la ablación es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un pulso del orden de nanosegundos y de irradiancia superior a 10^9 W/cm². En este caso, la disipación de energía a través de mecanismos térmicos es relativamente lenta comparada con la duración del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, la temperatura y presión de las subcapas aumenta llegando a valores críticos, causando así la explosión de la superficie. La radiación emitida por el plasma así generado es estequiométricamente representativa de la muestra.¹⁸

Al hacer interaccionar una muestra con la radiación láser, se pueden presentar diversos fenómenos que dependen tanto del láser como de las características de las muestras. Parámetros como longitud de onda, potencia del láser, número de pulsos, ángulo de incidencia, estado de la muestra, composición química de la muestra, entre otros, influyen directamente en si la radiación es absorbida o no.

¹⁷ MIZIOLEK, A; PALLESCI, V; SCHECHTER, I.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2008. p. 1-27

¹⁸ MOLANO, J. Implementación de un método que permita analizar elementos presentes en suelos del departamento de Santander mediante la técnica LIBS. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012.

La Espectroscopia de plasma inducido por láser ha demostrado ser una técnica de análisis potencial en el análisis cualitativo y semi-cuantitativo en la determinación de la composición elemental de sólidos que se encuentran incluso en ambientes hostiles, así como en el estudio de líquidos y gases.

1.3.1. Evolución temporal del plasma.

El tiempo de vida del plasma depende de su formación y decaimiento. Una vez formado el plasma, este se enfría y expande (decae) con lo cual comienza la recombinación de iones y electrones para así formar elementos neutros. Durante este proceso se emite radiación electromagnética que depende específicamente de la composición del plasma. Esta dependencia de la radiación emitida con la composición del plasma se debe a que cada fotón emitido va a tener una longitud de onda característica correspondiente a la transición atómica de donde se originó ya que cada átomo tiene un valor de energía único para cada transición electrónica.

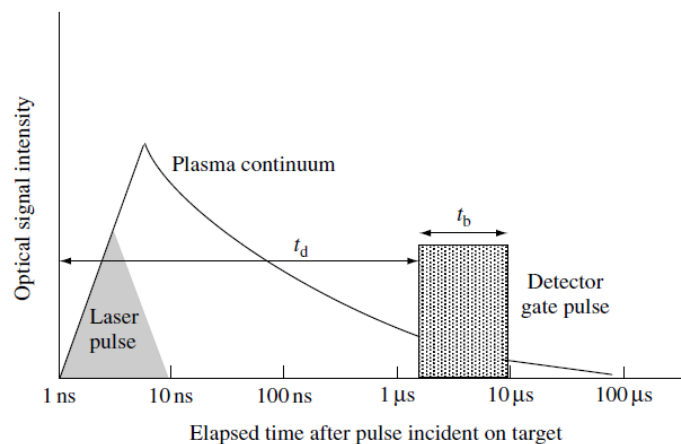


Figura 2 Esquema de a evolución temporal de un plasma LIBS¹⁹

Fuente: Laser-Induced Brekdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. P: 7

¹⁹MIZIOLEK, V. Laser-Induced Brekdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, New York: Cambridge University Press, (2008)

En la Figura 2 se muestra la evolución del plasma a lo largo del tiempo usando un pulso láser, donde se observa que en la fase inicial de formación del plasma, la radiación continua es preponderante y por tal razón interfiere en la detección de las líneas producidas por las especies atómicas de interés. Por esta razón las mediciones hechas en LIBS suelen desarrollarse utilizando un valor de t_d conocido como tiempo de retardo, que representa el tiempo que hay desde el inicio del pulso láser hasta el momento de apertura de la ventana durante la cual se permite que la radiación incida sobre el detector, este intervalo, t_b , se conoce como tiempo de integración, que es el tiempo en el cual se realiza el registro del espectro.. En este intervalo de tiempo se esperan encontrar las emisiones de las especies atómicas presentes en el plasma. De esta manera las emisiones continuas no específicas pueden eliminarse del espectro mejorándose la resolución.²⁰

1.3.2. Equilibrio termodinámico local (LTE) y Temperatura del Plasma

Debido a los procesos de absorción, emisión, calentamiento, ionización, vaporización, entre otros, que presenta cada especie; el plasma es un sistema no homogéneo en el cual no hay condiciones de equilibrio total, sin embargo, se pueden asumir regiones del plasma en las que las distribuciones de las propiedades se encuentran en equilibrio termodinámico local (LTE)

La descripción del plasma comienza tratando de caracterizar las propiedades del conjunto de especies (átomos, moléculas, electrones e iones) en lugar de las especies individuales. Si existe un equilibrio termodinámico, entonces las propiedades del plasma como población relativa de los niveles de energía y distribución de la velocidad de las partículas, pueden ser descritas a través del concepto de temperatura¹²

²⁰CREMERS, D;RADZIEMSKI, L. handbook of Laser-Induced breakdown spectroscopy. Jonh Wiley & sons, Ltd. Pag 1-265.

Bajo las condiciones de LTE, los electrones dominan las velocidades de los procesos, la intensidad medida I_λ de las líneas de emisión de una especie se puede derivar de la ecuación de Boltzmann así:

$$I_\lambda = FC_s \frac{A_{ki}g_k}{Z_s(T)} e^{-\left(\frac{E_k}{kT}\right)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Reordenando la ecuación 1:

$$\ln \frac{I_\lambda}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{kT} E_k + \ln \frac{C_s F}{Z_s(T)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde A_{ki} corresponde a la probabilidad de la transición del estado k (nivel superior) al estado i (nivel inferior), g_k es el peso estadístico del nivel superior de la transición, E_k es la energía del nivel superior, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, $Z_s(T)$ es la función de partición de las especies, F es un factor experimental y C_s es la concentración de la especie.²¹

Al utilizar la ecuación 2 y las intensidades de las líneas de emisión determinadas experimentalmente, suponiendo el equilibrio termodinámico se puede obtener el valor de la temperatura del plasma.

Las temperaturas alcanzadas en LIBS, por supuesto, depende de la energía del láser, por lo tanto, de la fluencia y la irradiancia. Para los valores de irradiancia de $\sim 10^{10}$ W/cm², la temperatura es típicamente 8000 – 12000 K medidos con un tiempo de retardo de 1-2 μ s.¹²

1.4. DETERMINACION DE LA RELACION ESTEQUIOMETRICA

Las mediciones de las intensidades de las líneas de emisión procedentes del plasma inducido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material (ecuación 4) y los coeficientes de las concentraciones

²¹ PLATA, M, Diana. Tesis de grado: Determinación de la relación estequiométrica C:H:O en asfaltenos colombianos mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser(LIBS), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.

atómicas en las especies del plasma (ecuación 3). Con una densidad de potencia superior a $0.3\text{GW}/\text{cm}^2$ (de un pulso de láser de nanosegundos), el proceso en su mayoría no térmico (la vaporización no afecta las propiedades térmicas del producto), hace que se pueda considerar que para el caso de estudio, la composición elemental del plasma refleja la composición del material analizado, según las siguientes ecuaciones:

$$k_t = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4 \epsilon_0 m c^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} \left(1 - e^{-(E_k - E_i)/kT} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{K_{t,a} N_b}{K_{t,b} N_a} \quad \text{Ecuación 4}$$

En donde λ_0 es la longitud de onda (en metros) de la línea de emisión, f_{ik} la fuerza de transición del oscilador (adimensional), g_i la degeneración (adimensional) del nivel de energía más bajo, E_i y E_k las energías (en J) de los niveles superiores e inferiores de energía, respectivamente, K es la constante de Boltzmann (en JK^{-1}), T la temperatura absoluta (K), $Z(T)$ la función de partición (adimensional), e la carga elemental (en C), ϵ_0 la permitividad en el vacío (FM^{-1}), m la masa del electrón (en Kg) y c es la velocidad de la luz en el vacío en (ms^{-1}). I_a e I_b son las integrales de la intensidad de las líneas espectrales emitidas por el elemento a y b, respectivamente, en condiciones ópticamente favorables; N_a y N_b son el número de la densidad de las especies emisoras²² La función de partición $Z_s(T)$ se calcula tomando todos los valores de energía de las transiciones posibles para cada elemento.

²² H, Estupiñan, D.Y.Peña, Y.O.García, R.Cabanzo and Mejía-Ospino Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS. Grupo de Investigación en corrosión. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular, LEAM. Universidad Industrial de Santander. 2008

Utilizando la ecuación:

$$Z(T) = \sum g_i * e^{\frac{-E_i}{KT}} \quad \text{Ecuación 5}$$

En donde g_i es la degeneración (adimensional) de cada nivel de energía, E_i la energía (en J) de cada nivel de energía, K es la constante de Boltzmann (en JK^{-1}), T la temperatura absoluta (K) y $Z(T)$ la función de partición (adimensional)

A fin de calcular los coeficientes $K_{t,a}$ y $K_{t,b}$ para determinar la relación estequiométrica de cada elemento metálico que conforma las muestras en estudio es necesario conocer, en primera instancia, la temperatura del plasma. La relación de N_b / N_a es equivalente a la relación estequiométrica entre los elementos a y b (b/a).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el diagrama se indican las etapas de la metodología que se implementó para la realización de esta investigación

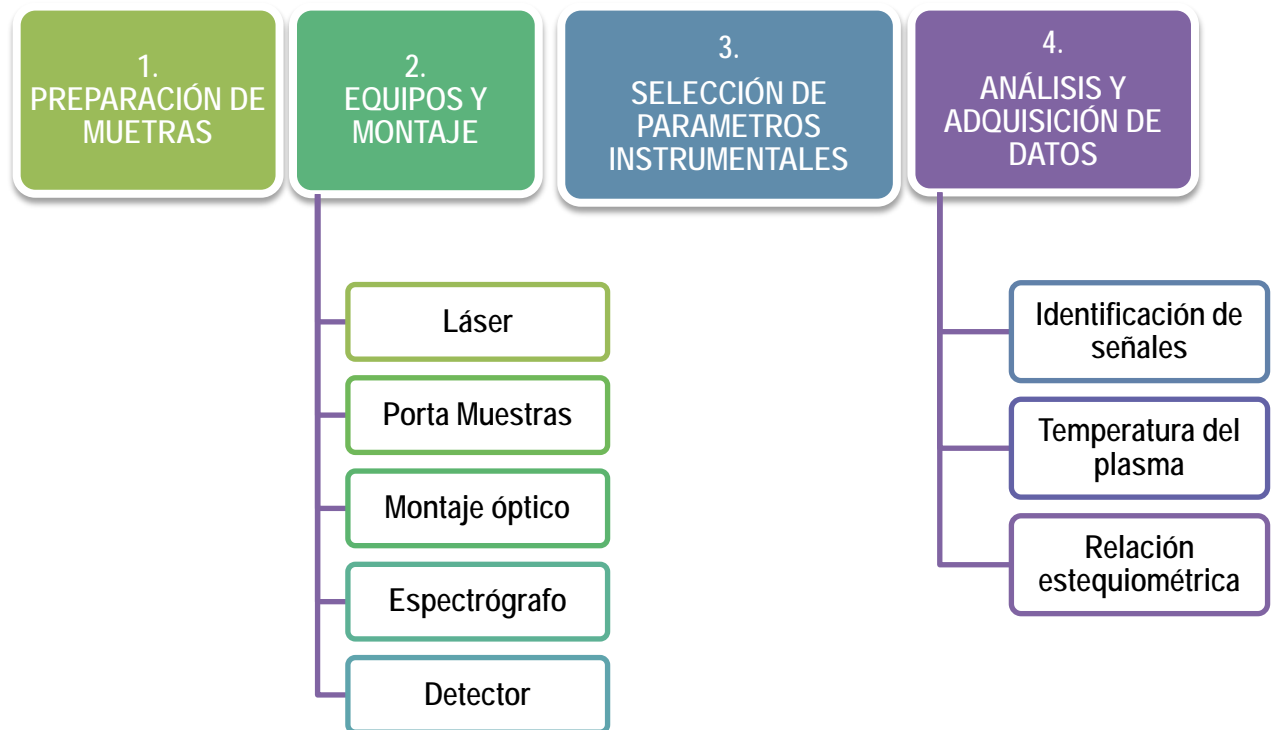


Figura 3 Esquema general de la metodología de trabajo

Fuente: Autor de proyecto

2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras a utilizar corresponden a zeolitas LTA comerciales, que fueron modificadas con fósforo para ser evaluadas como catalizadores. De estas muestras se desconoce el grado de fosfatación que contiene cada una.

Para obtener una superficie homogénea, se realizó la preparación de pastillas con un espesor aproximado de 1 mm; no es necesario trabajar con una cantidad determinada de muestra, tan solo se requiere que las pastillas tengan el espesor especificado y tampoco se utilizó ningún aditivo para no contaminar la composición elemental de esta. Estas pastillas fueron elaboradas usando un troquel de acero inoxidable de diámetro aproximado de 7 mm y sometiéndolo a presión en una prensa hidráulica a 10000 lb/in² durante 2 min. La Figura 4 muestra los instrumentos empleados para la elaboración de las pastillas



a) Prensa



b) Troquel

Figura 4 Elementos usados para la elaboración de pastillas

Fuente: Tomadas en el laboratorio Instrumental de análisis químico.

2.2. EQUIPOS Y MONTAJES

Teniendo en cuenta parámetros como la naturaleza de la muestra, el tipo de elementos a analizar y la clase de análisis a realizar, se utilizó el montaje experimental que se observa en la Figura 5; el cual permitió el análisis de todas las muestras

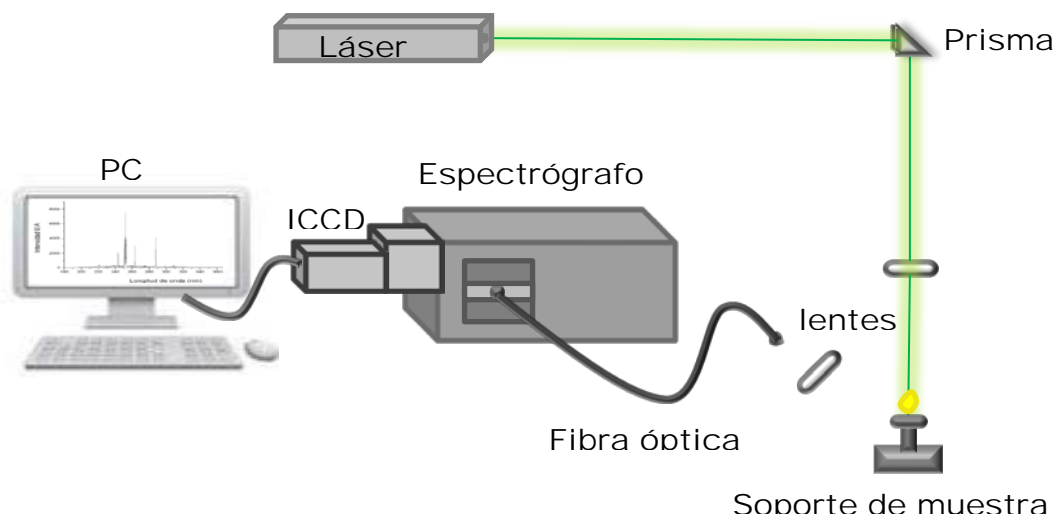


Figura 5 Montaje Experimental

Fuente: Autor de proyecto

El montaje experimental (Figura 5) consta de una fuente de excitación, en este caso un láser pulsado Nd:YAG (Quanta Ray, SpectraPhysics, Indi) que se muestra en la Figura 6 y cuyos parámetros operacionales se encuentran en la Tabla 1.



Figura 6 Laser Nd:YAG (Quanta Ray, SpectraPhysics, Indi)

Fuente: Tomada en el laboratorio de Espectroscopía atómica y molecular.

Tabla 2 Parámetros del Laser pulsado Nd:YAG

Parámetro	Valor del parámetro.
Longitud de onda	532[nm]
Frecuencia	10[Hz]
Ancho temporal	8[ns]

La radiación del láser es dirigida haciendo uso de un prisma triangular y por una lente de enfoque de distancia focal 20 cm hasta llegar a la muestra.

La muestra se encuentra ubicada en un soporte (Figura 8) que tiene un tornillo al cual se ajusta el portamuestras, permitiendo ubicar la muestra frente al haz de láser. Este tornillo tiene la capacidad de rotar; además el soporte cuenta con un sistema de traslación horizontal, permitiendo irradiar toda la superficie de la muestra y evitando la fragmentación de la misma al no impactar siempre el mismo punto. Para este estudio se hicieron las mediciones en atmósfera aire

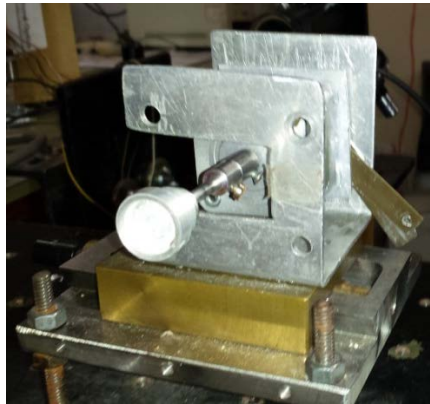


Figura 7 Soporte de muestra

Fuente: Tomada en el laboratorio de Espectroscopía atómica y molecular.

Cuando la muestra es irradiada por un pulso láser, se genera un plasma que emite radiación, la cual es convenientemente recogida por otra lente de distancia focal 10 cm que la focaliza en la fibra óptica de sílice fundida con rango de transmisión de 190nm a 1150 nm, para conducirla finalmente a la hendidura de entrada del espectrógrafo.

El espectrógrafo utilizado es el Shamrock SR-500i, el cual cuenta con un sistema de 3 rejillas que pueden seleccionarse a conveniencia por software. Acoplado a él se tiene un detector ICCD Andor iStar (por sus siglas en inglés, Intensified charge-coupled device) producido por Andor Technology

La ICCD cuenta con un sistema de temporización que permitió ajustar el tiempo de retardo y el tiempo de integración.



Figura 8 Espectrógrafo y detector

Fuente: Tomada en el laboratorio de Espectroscopía atómica y molecular.

Las especificaciones tanto del espectrógrafo utilizado como del detector se encuentran a continuación en la Tabla 3 y Tabla 4 respectivamente.

Tabla 3 Especificaciones del espectrógrafo Shamrock SR-500i

Parámetro.	Especificación.
Rejilla (Ranura/mm)	300-1200-2400
d (ancho de la ranura).	$8,33 \cdot 10^{-4}$ mm
f (distancia focal).	50cm

Tabla 4 Especificaciones del detector ICCD Andor iStar

Parámetro.	Especificación.
CCD de pixeles	1024 x 256
Tamaño del pixel (μm)	26
Área activa (mm)	18 x 6.7
Temperatura mínima CCD	-35°C
Interfaz para PC	PCI

2.3. SELECCIÓN DE PARAMETROS INSTRUMENTALES

Con el fin de obtener espectros útiles para el análisis se tomaron varios espectros en una misma ventana, variando para cada uno los valores de los parámetros a seleccionar hasta obtener el mejor espectro y seleccionar los parámetros instrumentales óptimos.

Se realizó primero un barrido espectral de cada muestra con la rejilla de 300 l/mm, 1200 l/mm y 2400 l/mm, con el fin de observar la variación en resolución que estas generaban en los espectros, tomando valores para tiempo de retardo t_d : 2 μ s y tiempo de integración t_b : 5 μ s.

Una vez escogida la rejilla; a partir de la bibliografía se tomaron como referencia los valores más usados para el análisis de muestras solidas en aire reportados y haciendo uso de los parámetros expresados en la sección 1.3.1, se realizó la determinación de los valores de tiempo de retardo (t_d) y tiempo de integración (t_b) óptimos.

Se tomaron 2 valores de tiempo de integración (5 y 10 μ s) y para cada uno de estos se varió el tiempo de retardo tomando los valores 0,5, 1, 2 y 3 μ s.

Toda la evaluación de los parámetros se realizó en el segundo armónico del láser 532 nm, valor referenciado para el análisis de elementos como los que se estudiaron.

2.4. ADQUISICION Y ANALISIS DE DATOS

2.4.1. Identificación de señales

Una vez adquirido la totalidad de los espectros se llevó a cabo el análisis correspondiente de todas las muestras suministradas. Se asignaron las líneas de emisión de las especies a estudiar (Si, P y Al) comparando las longitudes de onda

cada señal, con los valores reportados en la base de datos de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology). Este proceso se llevó a cabo haciendo uso del software ORIGIN 8.0

2.4.2. Determinación de la temperatura del plasma

Para hacer la determinación de la temperatura del plasma, teniendo en cuenta la hipótesis de LTE (sección 1.3.2), la temperatura puede ser calculada utilizando los valores de las intensidades de una serie de líneas espectrales originadas en varios niveles excitados de un mismo elemento.

Cada señal representa una transición de energía de una especie, este rango de valores de energía a tener en cuenta debe tener una variación de ± 1 eV como mínimo para obtener datos más aproximados y no incurrir en errores al tener un rango de valores de energía muy pequeño.

En el análisis de estas zeolitas el elemento utilizado fue el Aluminio, posteriormente utilizando la Ecuación 2 y graficando la parte izquierda de la ecuación vs la energía del nivel excitado, se logró determinar el valor de la temperatura del plasma.

2.4.3. Determinación de la relación estequiométrica

Las líneas de emisión obtenidas en cada espectro, se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de las muestras y las relaciones de las concentraciones atómicas de las especies presentes.

Para las 3 muestras se realizó el análisis a partir de la intensidad en las líneas de emisión y el valor de los coeficientes estequiométricos K_t . (sección 1.4)

Se debe tener en cuenta que los valores que se toman como intensidad de la señal corresponden al valor del área bajo la curva de cada pico. Además que para no inducir a errores, estos picos (de tipo gaussiano), deben encontrarse completamente resueltos o definidos para realizar el cálculo del área bajo la curva.

Si las señales se encuentran sobrepuestas es necesario realizar un proceso llamado deconvolución, que permite desglosar estas señales y hallar el área bajo la curva correspondiente a cada uno por separado.

El análisis de deconvolución se realizó haciendo uso del programa Peak fit v4, que permitió además hallar el valor del área bajo la curva de cada señal.

Para hallar los coeficientes estequiométricos K_i de cada una de las señales se debe conocer la temperatura del plasma (sección 1.3.2)

Teniendo los valores, se determinó la relación Si/P, Al/P y Si/Al, haciendo uso de la Ecuación 4, de donde se puede despejar N_a/N_b .

3. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1. Selección de parámetros instrumentales óptimos

Para escoger la rejilla más apropiada para el análisis se tomaron espectros con centro en 289,96 nm, utilizando las rejillas de 300l/mm, 1200 l/mm y 2400l/mm.

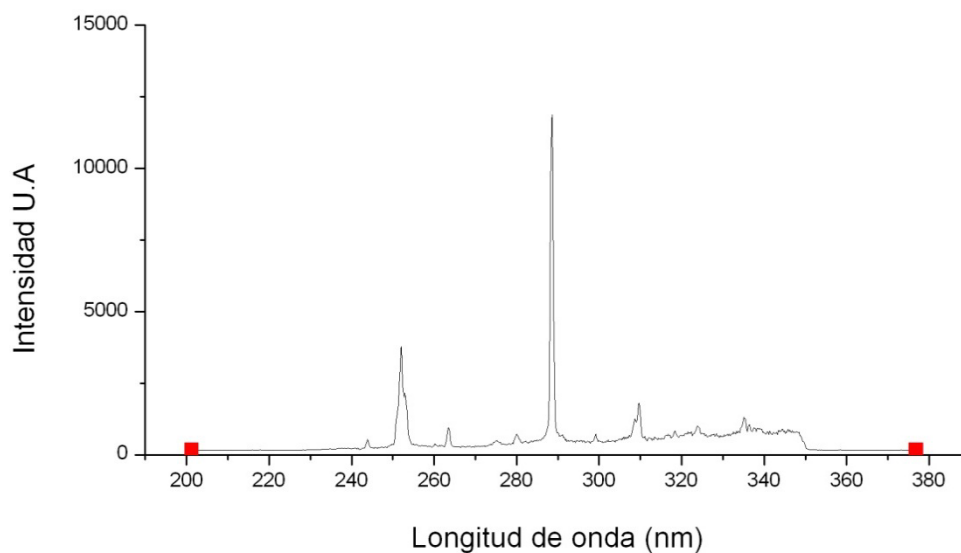


Figura 9 Espectro usando la rejilla de 300 l/mm

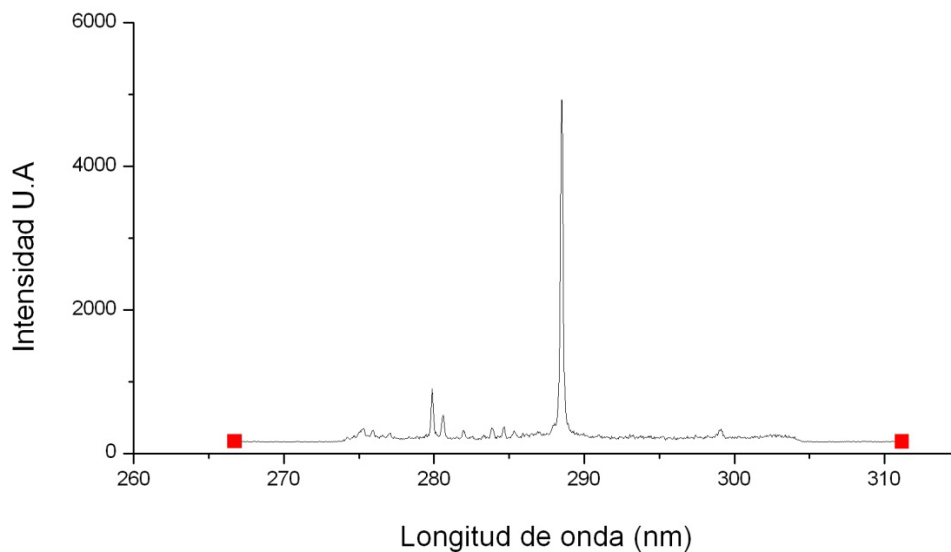


Figura 10 Espectro usando la rejilla de 1200 l/mm

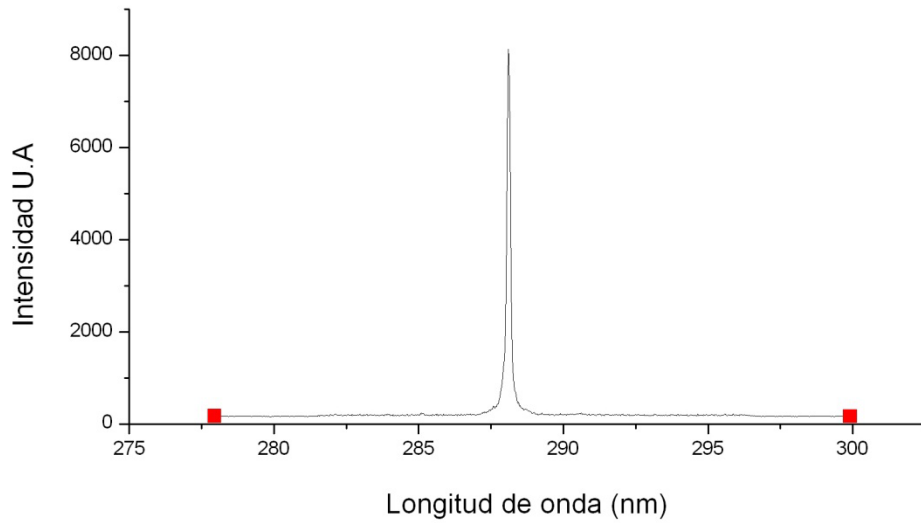


Figura 11 Espectro usando la rejilla de 2400 l/mm

Teniendo en cuenta la relación señal/ruido observada en cada gráfico, se escogió la rejilla de 2400 l/mm, ya que presenta picos más definidos y de buena intensidad para hacer los cálculos que se requieren.

Para la determinación de los valores de tiempo de retardo t_d y tiempo de integración t_b , se tomaron diferentes valores hasta obtener un espectro con la mejor relación señal/ruido de la siguiente manera:

Tabla 5 Valores usados para determinar el tiempo de retardo e integración

Tiempo de retardo: t_d (μs)	Tiempo de integración: t_r (μs)
0,5	5
1	
2	
3	
0,5	10
1	
2	
3	

Al realizar el análisis de todas las señales en el rango de 200 a 400 nm, la mejor relación señal/ruido se da con un tiempo de retardo de 2 μ s y tiempo de integración de 10 μ s.

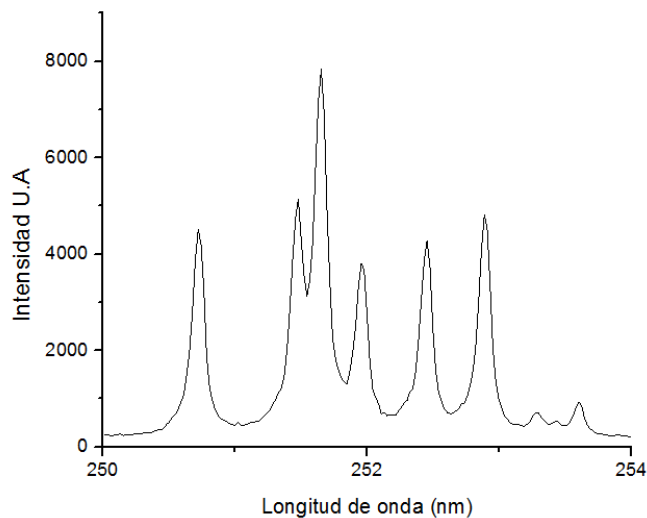


Figura 12 Espectro con t_d : 2 μ s y t_b : 10 μ s

En la Tabla 6 se encuentran los parámetros escogidos para llevar a cabo la adquisición de los espectros usando el software ANDOR SOLIS

Tabla 6. Parámetros instrumentales óptimos usados

PARAMETRO	VALOR SELECCIONADO
Rejilla del espectrógrafo	2400 l/mm
Modo de adquisición	Single scan (1 pulso)
Delay (tiempo de retardo)	2 μ s
Gate pulse width (tiempo de integración)	10 μ s

3.2. Identificación de señales

Para cada una de las muestras se identificaron las señales correspondientes a los 3 elementos de interés Al, P y Si, en el rango de longitud de onda entre 200 nm y 400 nm.

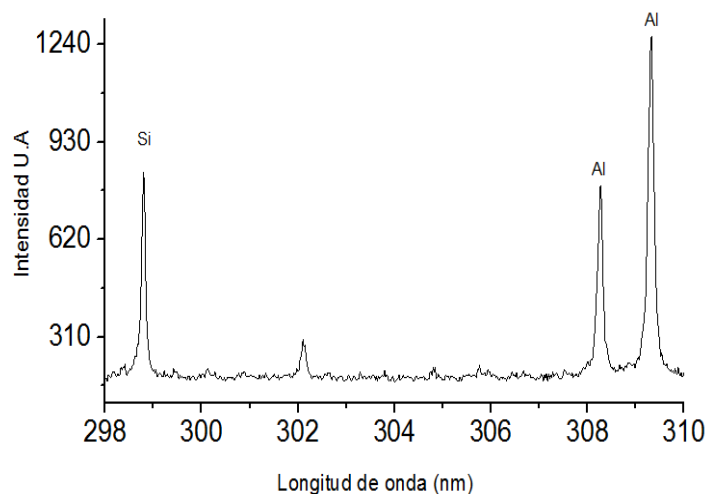


Figura 13 Líneas de emisión de Al y Si encontradas en la muestra 1

En la Tabla 7 se referencia el análisis de las señales encontradas respecto a las que se encontraron en la base de datos de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology).

Tabla 7 Líneas de emisión encontradas

Especie	λ reportada por NIST (nm)
Si I	250,6897
Si I	251,4316
Si I	251,6112
Si I	251,9202
Si I	252,4108
Si I	252,8509
Si I	288,1577
Al I	308,2153
Al I	309,2710
Al I	394,4006
Al I	396,1520
P I	253,3987
P I	253,5606

3.3. Determinación de la temperatura del plasma

Suponiendo la condición de LTE (sección 1.3.2), se determinó la temperatura del plasma, utilizando la ecuación de Boltzmann (Ecuación 2), junto con las líneas de emisión del aluminio $\lambda_1= 308,21 \text{ nm}$ $\lambda_2= 309,27 \text{ nm}$ y $\lambda_3= 394,40 \text{ nm}$ obtenidas en los espectros LIBS de cada muestra.

Para realizar el cálculo se tomaron las líneas del aluminio y no las del silicio, ya que las líneas del silicio en la región de 252-253 nm presentaban solapamiento, además los valores de las energías de transición correspondientes a estas eran muy cercanos y se presentaba un error en el cálculo de la pendiente de la gráfica correspondiente al valor de temperatura.

Para realizar el cálculo de la temperatura es necesario conocer algunos parámetros espectroscópicos de cada una de las líneas; estos valores se obtuvieron de la base de datos de espectroscopia atómica NIST (national institute of standards and technology), y se encuentran en la tabla 8:

Tabla 8 Parámetros espectroscópicos de líneas de emisión de Al

Espece	λ (nm)	E_k (eV)	A_{ki} (s^{-1})	g_k
Al I	308,2153	4,02154	6,22E+07	4
Al I	309,271	4,02171	7,38E+07	6
Al I	394,4006	3,14277	4,98E+07	2

Fuente: NIST- National Institute of Standards and Technology

Cada señal representa una transición de energía de una especie; debido a que el valor de la energía del nivel excitado en la señal de 396,6 nm es igual al valor de la energía del nivel excitado en la señal de 394,4 nm, solo se tomó aleatoriamente una señal, ya que al tener dos valores de intensidades en un mismo valor de energía cambiaría drásticamente pendiente de la gráfica. Y por tanto el valor de la temperatura.

La figura 14 muestra las regiones de donde se tomaron las líneas de emisión para realizar el cálculo.

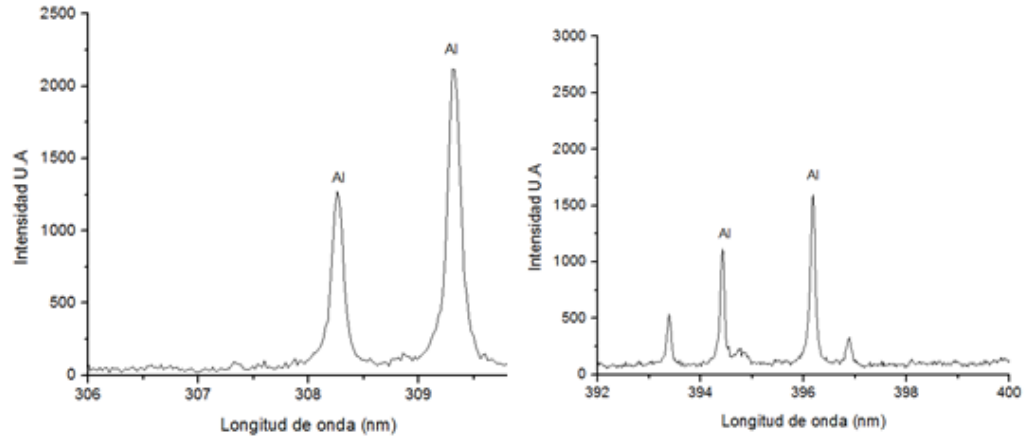


Figura 14 Espectros con líneas de emisión del Aluminio

De la Ecuación 2 graficando el $\ln I_{\lambda} / (gk \cdot A_{ki})$ vs E_k (energía del nivel excitado), se obtiene una recta de la cual la pendiente corresponde a:

$$m = \frac{-1}{KT} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde K corresponde al valor de la constante de Boltzmann y T la temperatura del plasma.

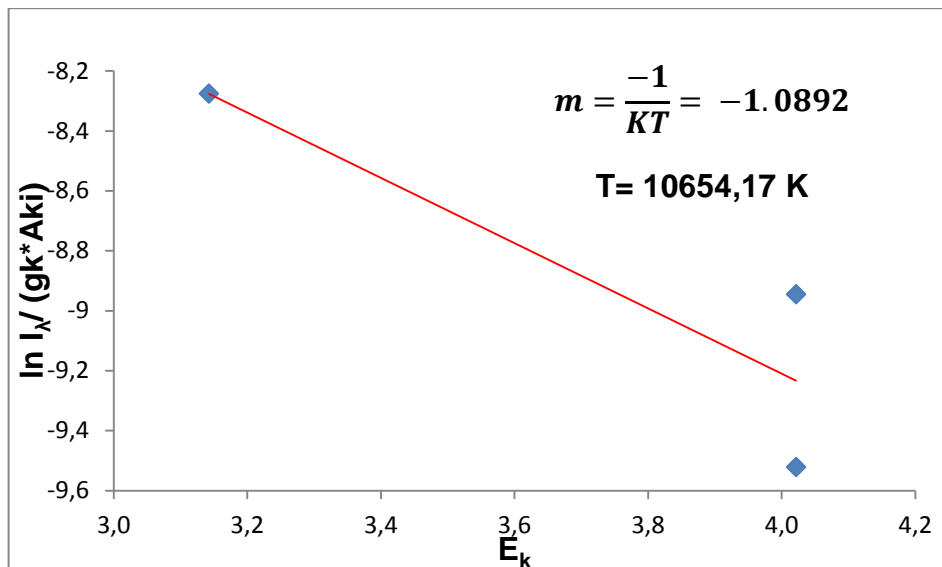


Figura 15 Gráfico de Boltzmann para las líneas de Aluminio – muestra 1

En la Tabla 9 se encuentran los valores hallados para la temperatura del plasma de cada muestra.

Tabla 9. Temperatura del plasma de cada muestra

MUESTRA	Temperatura del Plasma (K)
1	10654,17
2	10975,77
3	10503,52

Como lo indica la sección 1.3.2, el valor de la temperatura esperado para un tiempo de retardo (t_d) de 2 μ s debe estar alrededor de 10000 K, por tanto los valores de temperatura hallados concuerdan con los reportados para un plasma en atmosfera aire.

3.4. Determinación de la relación estequiométrica

Para realizar el cálculo de la relación estequiométrica es necesario obtener el valor de las intensidades, entendido como el área bajo la curva de cada señal. Se calculó esta área para cada una de las señales observadas en cada muestra.

En la región de 251 nm a 253 nm se encuentran señales correspondientes al Silicio y el fosforo, que no se pueden resolver muy bien, por lo que se hizo necesario realizar el proceso de deconvolución ya mencionado (sección 2.4.3) para resolver estas señales y calcular las áreas.

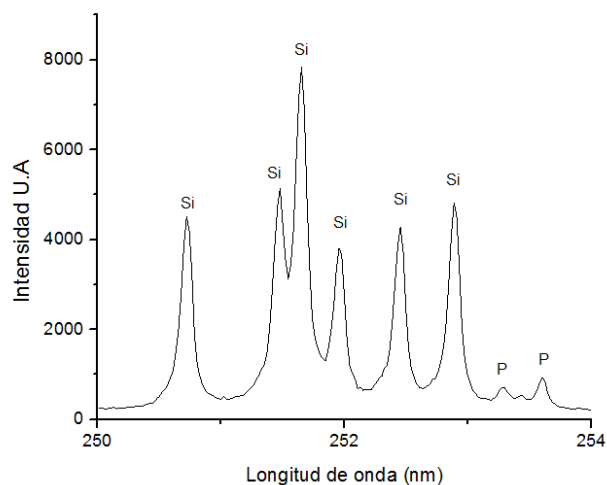


Figura 16 Espectro de 250 nm a 254 nm – muestra 1

Haciendo uso del software Peak fit v4., se pudo obtener los picos resueltos correspondientes a las longitudes de onda de cada especie y además calcular el área bajo la curva de estas señales.

Este proceso se realizó para todo el rango de 200 a 400 nm, con el fin de obtener las intensidades de cada una de las señales de interés a partir de una sola fuente.

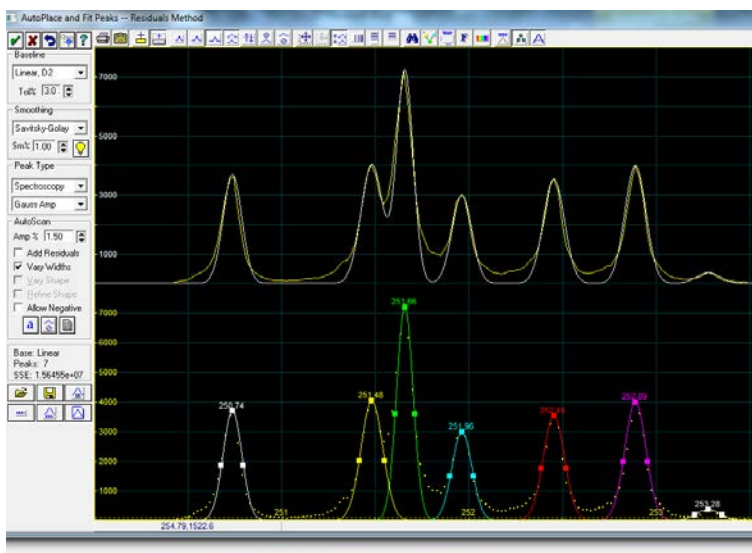


Figura 17 Espectro de deconvolucion de líneas de emisión de Si y P

Fuente: Tomada del software Peak Fit v4.

Tomando el valor de temperatura del plasma calculado, se realizaron los cálculos correspondientes para hallar los coeficientes estequiométricos de cada señal utilizando la Ecuación 3

Los parámetros espectroscópicos empleados se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10 Parámetros espectroscópicos de las especies Si(I), Al(I) y P(I) para calcular k_t

Esp	λ (nm)	g_i	E_i (eV)	E_k (eV)	f_{ik}	Z(T)		
						M1	M2	M3
Si (I)	251,616	5	0,027	4,95	$1,15 \cdot 10^{-1}$	11,76	12,0	11,66
Al (I)	309,2710	4	0,014	4,021	$1,60 \cdot 10^{-1}$	7,53	7,82	7,41
P (I)	253,3987	2	2,321	7,212	$3,85 \cdot 10^{-2}$	6,69	6,84	6,62

Fuente: NIST – National Institute of Standards and Technology

Los valores de los coeficientes estequiométricos obtenidos fueron:

Tabla 11. Coeficientes estequiométricos de las especies Si(I), Al(I) y P(I)

Especie	λ (nm)	k_t (m^3)		
		M1	M2	M3
Si (I)	251,61	$2,65 \cdot 10^{-29}$	$2,59 \cdot 10^{-29}$	$2,67 \cdot 10^{-29}$
Al (I)	309,2710	$7,43 \cdot 10^{-30}$	$7,40 \cdot 10^{-30}$	$7,45 \cdot 10^{-30}$
P (I)	253,3987	$4,50 \cdot 10^{-31}$	$4,75 \cdot 10^{-31}$	$4,37 \cdot 10^{-31}$

Con los datos obtenidos de las intensidades y los coeficientes estequiométricos calculados, se reemplaza en la Ecuación 4 y se obtienen los valores de relación estequiométrica para cada muestra.

Tabla 12. Relación estequiométrica de los elementos Si, Al y P

Relación estequiométrica	M1	M2	M3
Si/P	4,9	4,7	5,0
Si/Al	0,96	0,92	0,98
Al/P	5,2	5,0	5,3

Los valores de la relación estequiométrica encontrados en cada muestra, teniendo en cuenta que los valores teóricos para la relación Si/Al en el caso de zeolitas LTA (sección 1.1), debe ser aproximadamente de 1, son válidos. Para el caso de las relaciones de Si/P y Al/P, es apenas esperado que hayan más elementos Si y Al que P.

4. CONCLUSIONES

La metodología desarrollada en este trabajo logró demostrar que la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), se puede utilizar como una herramienta óptima para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos presentes en las zeolitas.

El procedimiento para la selección de parámetros instrumentales, permitió obtener espectros que muestran una mejor resolución de las señales, esto a su vez contribuye a obtener una identificación de señales, temperatura del plasma y la relación estequiométrica más óptimas.

Se determinó el grado de fosfatación de las zeolitas, expresado como la relación estequiométrica entre este elemento y los dos elementos más predominantes en este tipo de materiales, Silicio y Aluminio.

5. RECOMENDACIONES

Se podría utilizar una variación en la metodología, en la que se incluyan otros parámetros instrumentales que permitan mejorar los resultados al utilizar la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser.

Se puede realizar este tipo de metodología escogiendo una atmosfera diferente (Inerte), con el fin de conseguir la formación de un plasma más representativo de la muestra y observar las diferencias en los resultados.

Se recomienda realizar un análisis empleando otra técnica, que permita realizar un comparativo con los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

AUEBACH, S. Handbook of Zeolite Science and Technology Marcel Dekker Inc (2003). Pag 2-14.

BRECK, D. Eversole, W.G., Milton, R.M.; "Crystalline zeolite I. The properties of a new synthetic zeolite, type A", J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).

CAMACHO, Juan Carlos. Conversión de N-Butano en hidrocarburos aromáticos con catalizadores de zeolita ZSM-5. España, 1995. Tesis de Doctorado (Doctor en Ciencias químicas). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias Químicas. Dpto. de ingeniería química. Pag 12-17.

CORONA, Leobardo, y otros. Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A, (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. Universidad Autónoma Metropolitana. Pág. 1-10.

CREMERS, D. BLACIC, J. Final report on feasibility of real-time geochemical analysis at Yucca mountain. Los Alamos, New Mexico, 1996. Pág. 1-5.

CREMERS, D; RADZIEMSKI, L. handbook of Laser-Induced breakdown spectroscopy. John Wiley & sons, Ltd. Pag 1-265.

ESTUPIÑAN, H. Peña, D; García, Y. Cabanzo R. and Mejía-Ospino Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS. Grupo de Investigación en corrosión. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular, LEAM. Universidad Industrial de Santander. 2008.

FUAT, E. BELL, T. and others, Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation, Journal of Catalysis, Volume 270, Issue 1, 22 March 2010, Pages 185-195.

GAFT, M. Sapir-Sofer, H. Modiano, R. Stana, Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 62, Issue 12, December 2007.

LOK, B. M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. y Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.440.871 (1984).

MARTINEZ, A. M.A. Asensi, App. Catal. A Gen. 183 (1999)155.

MIZIOLEK, A; **PALLESCHI**; V; **SCHECHTER**, I.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2008. p. 1-27.

MOLANO, J. Implementación de un método que permita analizar elementos presentes en suelos del departamento de Santander mediante la técnica LIBS. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012.

OBREGON , Ricardo. Investigacionn de la actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtencion de compuestos alquilaromaticos. Nuevo Leon : Univeersidad autonoma de Nuevo Leon , 2005. págs. 8-10.

ORTIZ, H. **BLANCO**, F. Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES, Bucaramanga, 2005. Tesis de grado (Fisico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Fisica. Cap 3.

PLATA. M, Diana. Tesis de grado: Determinación de la relación estequiométrica C:H.O en asfaltenos colombianos mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser(LIBS), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.

REUS, T. Rigo, Camile Prigol, Ângela Antunes, João Henrique Z. dos Santos, Sibeles B.C. Pergher, Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than 1, Materials Letters, Volumes 102–103, July 2013, Pages 87-90

RODRIGUEZ, J. Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas.Universidad rey Juan Carlos, Madrid, 2006

VILLAMIZAR, S. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo MFI y FAU por espectroscopia fotoacústica e infrarroja. Bucaramanga, 2010. Tesis de pregrado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Pag 14-16.