

ANÁLISIS DE AGUAS DE PRODUCCIÓN MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS  
TÉCNICAS IONIZACIÓN Y GENERACIÓN DE SPRAY EN PAPEL (IPS) Y  
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2021

ANÁLISIS DE AGUAS DE PRODUCCIÓN MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS  
TÉCNICAS IONIZACIÓN Y GENERACIÓN DE SPRAY EN PAPEL (IPS) Y  
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE  
MAESTRÍA EN FÍSICA

DIRECTOR

RAFAEL CABANZO HERNANDEZ

FÍSICO, Msc.

Codirector

Ph. D., Enrique Mejía Ospino

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2022

### **Agradecimientos**

Agradezco muy especialmente a profesor *Rafael Cabanzo Hernández*, ya que su orientación, ayuda, colaboración, dedicación y compromiso hicieron que este trabajo fuera posible, al profesor *Enrique Mejía*, por su asesoría, acompañamiento y apoyo.

Agradezco a la *Universidad Industrial de Santander* por haberme permitido desarrollarme como estudiante. Al laboratorio LEAM, laboratorio de espectroscopia atómica y molecular por el buen acompañamiento.

Agradezco también al *Laboratorio de Espectroscopia*.

Agradezco a mi familia por su total apoyo y guía para seguir con mis metas y logros

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción	11
1. Antecedentes	13
2. Marco teórico	17
2.1 Aguas de producción	17
2.2 Caracterización	18
2.3 Electrospray	19
2.3.1 Electrospray en Papel	20
2.3.2 Atomización Electrohidrodinámica	20
2.3.3 Regímenes de operación	25
2.3.4 Montaje Experimental para IPS	26
2.4 Espectroscopia de plasma inducido por láser	28
2.4.1 Interacción láser - materia	28
2.4.2 Ablación láser	29
2.5 Determinación de la densidad del plasma	30
2.6 Equilibrio Termodinámico Local (ETL)	31
2.7 Análisis Cuantitativo	32

3. Objetivos	34
3.1 Objetivo General	34
3.2 Objetivos Específicos	34
4. Montaje experimental	35
4.1 Diseño mecánico y eléctrico de la técnica IPS	35
4.2 Montaje LIBS y sistema óptico de recolección	36
4.3 Preparación de soluciones	37
4.4 Análisis de datos	39
Resultados y discusión	41
5.1 Determinación de la densidad electrónica del plasma	41
5.2 Parámetros de Calibración	42
5.3 Curvas de calibración	43
5.3 Cuantificación de Sodio en las muestras de trabajo	47
5.4 Cuantificación de Mg en las muestras de trabajo	48
5.5 Cuantificación de K Y Ca	49
6. Conclusiones	54
7. Recomendaciones	55
Bibliografía	56
Anexos	62

**Lista de Tablas**

<i>Tabla 1.</i> Concentración de las soluciones para elaborar curvas de calibración de los cuatro elementos: Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> .....	38
<i>Tabla 2.</i> Muestras líquidas para análisis cuantitativo.....	39
<i>Tabla 3.</i> Muestras biológicas para análisis cuantitativo .....	39
<i>Tabla 4.</i> Parámetros de operación del sistema LIBS .....	42
<i>Tabla 5.</i> Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Na <sup>+</sup> .....	45
<i>Tabla 6.</i> Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Mg <sup>++</sup> ) .....	46
<i>Tabla 7.</i> Parámetros analíticos de las curvas de calibración de K <sup>+</sup> .....	46
<i>Tabla 8.</i> Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Ca <sup>++</sup> .....	46
<i>Tabla 9.</i> Determinación de la concentración de Na en diferentes muestras .....	48
<i>Tabla 10.</i> Determinación de la concentración de Mg <sup>++</sup> en diferentes muestras .....	48
<i>Tabla 11.</i> Determinación de la concentración de K en diferentes muestras.....	49
<i>Tabla 12.</i> Determinación de la concentración de Ca <sup>++</sup> en diferentes muestras.....	49
<i>Tabla 13.</i> Relación de volúmenes utilizados para las mezclas.....	50

**Lista de Figuras**

<i>Figura 1a.</i> 1a. diagrama esquemático del (IPS), vista lateral.....	27
<i>Figura 1b.</i> 1b. diagrama esquemático del (IPS) vista superior .....	27
<i>Figura 1c.</i> 1c. generación de un spray convencional.....	27
<i>Figura 2.</i> Diseño mecánico y eléctrico de la técnica IPS .....	35
<i>Figura 3.</i> Montaje experimental del acople de las dos técnicas IPS-LIBS.....	37
<i>Figura 4.</i> Foto del montaje final del sistema IPS-LIBS.....	37
<i>Figura 5.</i> Espectro del hidrogeno (h-alfa) .....	41
<i>Figura 6.</i> Variación de la intensidad del espectro del Na <sup>+</sup> con la concentración .....	43
<i>Figura 7.</i> Curva de calibración de Na <sup>+</sup> . Línea 589.0 (barras de error: desviación estándar) .....	44
<i>Figura 8.</i> Curva de calibración de Na <sup>+</sup> . Línea 589.6(barras de error: desviación estándar .....	44
<i>Figura 9.</i> Curva de calibración de Na <sup>+</sup> . Suma de las dos líneas 589 y 589.6nm (barras de error: desviación estándar) .....	45
<i>Figura 10.</i> Curva concentración vs V <sub>2</sub> /V <sub>T</sub> , mezcla de soluciones KCl (Cloruro de Potasio), línea 766.5nm.....	51
<i>Figura 11.</i> Curva concentración vs V <sub>2</sub> /V <sub>T</sub> , mezcla de soluciones CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O (Cloruro de Calcio Di hidratado, línea 396.8nm.....	52

**Lista de Anexos**

	Pág.
Anexo A.1 Variación de la intensidad del espectro del $Mg^{++}$ con la concentración .....	62
Anexo A.2 Curva de calibración de Mg. línea 279.55nm (barras de error: desviación estándar) .....	62
Anexo A.3 Curva de calibración de Mg. línea 280.26nm (barras de error: desviación estándar) .....	63
Anexo A.4 Variación de la intensidad del espectro del $K^{+}$ con la concentración.....	64
Anexo A.5 Curva de calibración de K. línea 766.5 nm (barras de error: desviación estándar) .....	64
Anexo A.6 Curva de calibración de K. línea 769.9 nm (barras de error: desviación estándar) .....	65
Anexo A.7.Variación de la intensidad del espectro del $Ca^{++}$ con la concentración .....	66
Anexo A.8.Curva de calibración de $Ca^{++}$ . Línea 393.4nm (barras de error: desviación estándar) .....	67
Anexo A.9 Curva de calibración de $Ca^{++}$ . Línea 396.8nm (barras de error: desviación estándar) .....	67

### Resumen

**TÍTULO:** ANÁLISIS DE AGUAS DE PRODUCCIÓN MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS TÉCNICAS IONIZACIÓN Y GENERACIÓN DE SPRAY EN PAPEL (IPS) Y ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)\*

**AUTORES:** CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Aguas de producción, Spray en papel, LIBS, Análisis cuantitativo, Campo eléctrico.

**DESCRIPCIÓN:** Las aguas de producción contienen altas concentraciones de sales y otros compuestos, por eso es importante tener una técnica capaz de analizar muestras líquidas a altas concentraciones sin ninguna o mínima preparación de la muestra. Se estudió experimentalmente la atomización electrostática en papel conocida como Ionización y generación de Spray en papel (IPS) de salmueras y su aplicación en la producción de microgotas que son excitadas a través del acople de IPS con la técnica Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS), para obtener el análisis cuantitativo de estas soluciones.

La técnica (IPS) permitió eliminar las dificultades asociadas a la interacción del pulso láser con la muestra líquida y la técnica LIBS aportó ventajas únicas como la capacidad de realizar mediciones rápidas, in situ, para hacer un análisis cuantitativo de aguas de producción. Mediante el acople de estas dos técnicas, LIBS- IPS, se realizó el análisis cuantitativo de aguas de producción, orina y suero sanguíneo de los elementos: Na, K, Mg y Ca. El análisis cuantitativo se realizó construyendo curvas de calibración de soluciones preparadas a partir de diferentes sales. Se obtuvieron las concentraciones con errores de entre en 0.03 al 10% en la mayoría de los análisis cuantitativos, y sin ninguna preparación previa de las muestras.

---

\*Trabajo de grado (Proyecto de investigación)

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Directores: Prof., Rafael Cabanzo Hernández, físico, Msc.

Ph. D., Enrique Mejía Ospino

### Abstract

**TITLE:** ANALYSIS OF PRODUCTION WATER BY COMBINING TECHNIQUES IONIZATION AND GENERATION OF PAPER SPRAY (IPS) AND LASER-INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY (LIBS)\*

**AUTHORS:** CARLOS ALBEIRO CARREÑO BARRERA \*\*

**KEYWORDS:** Production water, Paper spray, LIBS, Quantitative analysis, Electric field.

**DESCRIPTION:** Production waters contain high concentrations of salts and other compounds, so it is important to have a technique capable of analyzing liquid samples at high concentrations without any or minimal preparation of the sample. Electrostatic atomization was experimentally studied on paper known as Ionization and generation of paper spray (IPS) of brines and its application in the production of microdrops and which are excited through the coupling of IPS with the Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS) technique and to obtain the quantitative analysis of these solutions.

The technique (IPS) allowed to eliminate the difficulties associated with the interaction of the laser pulse with the liquid sample and the LIBS technique has unique advantages such as the ability to make quick measurements, in situ, to make a quantitative analysis of production waters. By coupling these two techniques, LIBS-IPS, the quantitative analysis of production waters was carried out, urine and blood serum of the elements: Na, K, Mg and Ca. The quantitative analysis was carried out by constructing calibration curves of solutions prepared from different salts. Predictions of concentrations with errors ranging from 0.03 to 10% were obtained in most quantitative analyses, and without any prior preparation of the samples.

---

\* Degree Project (research project)

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Adverses: Prof., Rafael Cabanzo Hernández, físico, Msc.

Ph. D., Enrique Mejía Ospino

## Introducción

Cuando el petróleo se extrae de la tierra (subsuelo), sale mezclado con aguas, conocidas como aguas de producción, que hacen parte de los fluidos y gases naturales de los depósitos. En Colombia, por cada barril de petróleo, se extrae y se produce, en promedio, 13 barriles de agua (Manrique, Fernando, & Penagos, 2018). Este fluido ha despertado gran interés y preocupación en cuanto a su producción, almacenamiento, manipulación y tratamiento, al estar directamente relacionado con la optimización de uno de los más grandes recursos energéticos (Pardo, Rojas, Rondan & Almasa, 2017).

El volumen del agua se incrementa a medida que transcurre el tiempo de producción del pozo petrolífero, alcanzando proporciones de producción de 95% agua 5% petróleo (Arenas, Gutiérrez, Cabanzo & Mejía, 2019). Estas aguas contienen diferentes sales, bacterias, gases disueltos, elementos radiactivos, esto incrementa el riesgo de afectar el ecosistema alrededor de los proyectos petroleros.

Un ejemplo del destino de las aguas de producción de Colombia, de acuerdo a su composición, son las aguas de producción de los yacimientos de la Orinoquia que tienen un contenido relativamente bajo de sales y sólidos disueltos, y no poseen elementos radioactivos. (Manrique, Fernando, & Penagos, 2018). Esta condición permite que, una vez tratadas, puedan reusarse en actividades productivas, en predios rurales que se encuentren cerca al área de influencia de los proyectos petroleros.

La generación de millones de barriles de estas aguas en la industria del petróleo y el creciente número de usos posibles ha despertado el interés y numerosas investigaciones se han realizado para determinar su composición y concentración. Para ello, se han utilizado diferentes técnicas, tales como: Espectroscopia de absorción atómica (AAS), Espectroscopia de emisión óptica (OES)

de plasma acoplado inductivamente (ICP–OES) o Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP–MS), (Álvarez, Murillo & Acevedo), pero son análisis que requieren gran cantidad de tiempo en el laboratorio, mientras que para la industria los análisis deberían ser, in situ.

Los análisis se realizan mediante técnicas instrumentales espectroscópicas. La técnica IPS sobresale sobre las demás técnicas de generación de aerosol ya que esta técnica permite generar un microfluido estable y en un plano si se mantienen algunas condiciones experimentales como: campo eléctrico, distancia punta electrodo (cátodo-ánodo). Estas características han permitido realizar estudios de alta calidad, representada en su exactitud en la generación de flujos estables. Por otra parte, la Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS), sobresale por tener ventajas como: reducir los procedimientos relacionados con la preparación de la muestra (Cremers & Radziemski, 2006), y la posible reducción del tamaño del equipo empleado hasta hacerse portátil.

LIBS es empleada en el análisis elemental de materiales sólidos (Garcimuño, Pace & M, 2013), donde sobresale por la posibilidad de usarse sin contacto directo con la muestra y realizando estudios sin la modificación de las propiedades constitutivas del material. Sin embargo, se han observado dificultades en el análisis de muestras líquidas debido a fenómenos asociados al impacto del pulso láser: rápido calentamiento, expansión explosiva, burbujas y ondas de choque, todos estos fenómenos causan que el plasma formado tenga un tiempo de vida muy corto comparado con los plasmas formados en muestras sólidas, esto lleva a señales de baja intensidad y no reproducibilidad de la señal. Para reducir las dificultades asociadas al análisis de muestras líquidas, se acopló LIBS con la técnica IPS. El objetivo principal es obtener señales reproducibles debido a que la interacción láser-microfluido se dará prácticamente en un plano y así se superan las dificultades anteriormente mencionadas.

## 1. Antecedentes

El agua de la industria del petróleo en Colombia se usa y/o se genera en las fases de exploración, producción, transporte y refinación; siendo más alto su consumo en la fase de producción, con 91,72% del total (Ecopetrol, 2016).

Los riesgos medioambientales asociados al mal manejo del agua en la industria petrolera se deben a su contenido de sólidos totales; grasas y aceites; metales pesados como estroncio, bario, cadmio, cromo, plomo y mercurio; gases como oxígeno, cloro y ácido sulfhídrico; aniones como sulfatos, carbonatos y bicarbonatos; cationes como magnesio, sodio, hierro; además de microorganismos, especialmente bacterias sulforreductoras (Mancilla y Mesa, 2012).

Según cifras de la Organización Mundial de la Salud (OMS), se estima que el 10% de la población mundial consume alimentos regados con aguas residuales sin tratar, y que el 32% de la población mundial no tiene acceso a servicios adecuados de saneamiento básico, generando 280000 muertes asociadas a enfermedades de origen hídrico (OMS, 2015),

Teniendo en cuenta las características del agua de producción, surgen diversos usos o destinos, así como tratamientos convencionales y novedosos para la eliminación de sales y contaminantes, y así poder utilizar este recurso (Ecopetrol, 2016), a continuación, encontraremos los diferentes tratamientos a las aguas de producción.

En su gran mayoría son tratamientos convencionales como; Tratamientos superficiales, Tratamientos físicos: Desengrasado, Remoción de compuestos orgánicos disueltos (COD), Evaporación. También Tratamientos nuevos y novedosos con membranas bajo cambios de presión donde se utiliza alta presión a través de membranas para lograr la filtración de contaminantes del agua de producción (Agurto, 2012).

Para el agua de producción, es de gran importancia realizar el análisis en campo. Esto debido a que algunas propiedades pueden cambiar rápidamente después del muestreo. Propiedades como: el pH, la temperatura, el contenido de gas disuelto, sólidos en suspensión y la población bacteriana. Un análisis completo requiere mediciones tanto “in situ” como en el laboratorio (Miziolek et al., 2006).

Es común que las aguas de producción tengan altas concentraciones de sales (salmueras) y para su análisis, se requiere preparación de la muestra para reducir la concentración y evitar la saturación de la señal en los detectores. Otra posibilidad es realizar combinación de técnicas con el fin de facilitar la separación de compuestos y posteriormente hacer el análisis

Todas las técnicas analíticas ya establecidas como: Espectroscopia de absorción atómica (AAS), Espectroscopia de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP–OES) o Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP–MS), (Álvarez, Murrillo & Acevedo), son técnicas para analizar muestras líquidas a bajas concentraciones, siendo esta una de sus principales dificultades en el análisis de salmueras. Todas estas técnicas se realizan en el laboratorio. (Cahoon & Almirall, 2012).

La espectrometría de masas es una técnica cuantitativa utilizada para analizar muestras líquidas a bajas concentraciones (Zhi-Ping, Xiao-Ning & Ya-Jun, 2014). Debido a esto, se requiere reducir la concentración de la muestra y separar los compuestos como cationes: Calcio ( $Ca^{++}$ ), Magnesio ( $Mg^{++}$ ), Sodio ( $Na^{+}$ ), Hierro ( $Fe^{++}$ ), Bario ( $Ba^{++}$ ), Estroncio ( $Sr^{++}$ ), Radio ( $Ra^{++}$ ) y aniones: Cloruro ( $Cl^{-}$ ), Carbonato ( $CO_3^{-2}$ ), Bicarbonato ( $HCO_3^{-}$ ) y Sulfato ( $SO_4^{-}$ ). Investigaciones recientes combinan las técnicas espectrometría de masas con la técnica de ionización y generación de aerosol en papel (IPS). Este acoplamiento exhibe el potencial para realizar ensayos rápidos y de alto rendimiento para el cribado cuantitativo (Espy, Teunissen, Manicke, Ren & Ouyang). (Zhi-Ping,

Xiao-Ning & Ya-Jun, 2014), bajo costo y la utilidad de generar un spray que separa eficientemente los elementos a analizar.

Una de las aplicaciones recientes del acople de IPS y espectrometría de masas es la cuantificación de diferentes drogas de abuso analizando la sangre en un tiempo de 2 min con una preparación mínima de la muestra (DuPont, 2011). En esa investigación se optimizó un método para la cuantificación de anfetamina, metanfetamina (MDA), metilendioxi-N-metilanfetamina (MDMA), metilendioxi-N-etilanfetamina (MDEA), morfina, cocaína y tetrahidrocannabinol (THC) de una sola mancha de sangre (DuPont, 2011). Para el análisis de estas drogas se utilizó una variante de spray en papel, esta variante tiene un trozo de papel en un capilar de vidrio, utilizaron una tira de papel (papel de cromatografía Whatman), y utilizaron de 10  $\mu$ L de disolvente para la extracción y pulverización de la muestra, trabajaron con un voltaje de CC de 2000 V a través de un electrodo de alambre (Espy, Teunissen, Manicke, Ren & Ouyang). Donde el acople exhibió grandes resultados para la cuantificación de diferentes drogas en la sangre.

Los primeros estudios sobre el electrospray datan de 1914, cuando Zeleny (Zeleny et al., 1914), realizó los primeros experimentos con soluciones de ácido clorhídrico. Desde entonces, un gran número de autores han analizado el fenómeno, empleando desde modelos hidrostáticos (Taylor et al, 1964) hasta análisis asintóticos (Cherney et al, 1999).

Por otra parte, para la técnica LIBS se han encontrado en la literatura, investigaciones enfocadas al análisis de muestras líquidas (Cahoon & Almirall, 2012), se ha buscado exhaustivamente la elaboración de sistemas que logren el mayor desempeño técnico y logren superar las limitaciones originadas en la interacción del láser con la matriz fluida. Algunas variantes que se han probado experimentalmente son: LIBS en muestras líquidas de gotas por suspensión (Tunarosa,2013), la

técnica LIBS de aerosol y el LIBS de microgotas (Cahoon & Almirall, 2012). Estas variantes permiten que la muestra se analice directamente en el aire y sin un gas portador.

Otra posibilidad para el manejo de la muestra es la nebulización ultrasónica de salmueras y detección mediante LIBS. El sistema consiste de un nebulizador ultrasónico conectado a una unidad de calentador en tándem-condensador-secador de membrana que produce aerosoles de tamaño submicrométrico, obteniendo resultados de mejores límites de detección para los elementos “Na, K, Mg, Ca, Cu, Al, Cr, Cd, Pb y Zn” (Aras, Yesiller, Ates & Yalcin, 2012).

En este trabajo el objetivo principal es el análisis cuantitativo de muestras líquidas a altas concentraciones (salmueras) sin ninguna preparación de la muestra y eliminando el gran número de diluciones que todas las técnicas convencionales deben realizar para disminuir la concentración y poder realizar el análisis respectivo. De esta manera se ahorra tiempo y se reducen costos. Al realizar el acople de las técnicas LIBS e IPS, se pretende superar todas las dificultades de la técnica LIBS en el análisis de muestras líquidas, pues este último método puede generar un micro fluido que permite obtener señales estables y reproducibles, siendo esta la clave fundamental para un análisis cuantitativo.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Aguas de producción

En la industria del petróleo, desde sus inicios de la actividad de extracción de hidrocarburos, se observó que además de petróleo se encuentra una gran acumulación de agua, cuya proporción al final del tiempo de explotación del pozo es de hidrocarburo-agua es 5-95% v/v. Esta agua se denomina agua de producción, definida como el agua que podemos encontrar naturalmente en el yacimiento donde se almacenan los fluidos, hidrocarburos o el agua que se encuentra atrapada en los poros de la roca (Collins, 1975).

En el proceso de extracción del petróleo, el agua asociada usualmente es separada por gravedad. Esta agua contiene diferentes tipos de sales, que afecta al ecosistema donde se encuentra el yacimiento si se riega sin procesamiento adicional (Ball, 2012). Una de las formas de tratarla, es depositándola en pozos de evaporación. En Colombia por cada barril de petróleo producido, en promedio, se obtienen 13 barriles de agua (Almansa, Velásquez & Rodríguez, 2018) que, al ser acumulados, pueden presentar algunos problemas de filtración hacia suelos adyacentes y desbordamientos hacia los ríos.

El agua de producción contiene invaluable información sobre el origen y evolución del sistema petrolífero. Tal información es obtenida mediante los análisis químicos que establecen la concentración de las sustancias disueltas y la magnitud de las propiedades fisicoquímicas (pH, densidad, conductividad, turbidez, *etc.*).

El agua, al ser analizada, brinda información muy importante acerca de sales y compuestos contaminantes (Pardo, Rojas & Almansa, 2017). Posteriormente al análisis se podrá decidir cuál es el tratamiento adecuado y el destino de las aguas tratadas en otros sectores productivos, como el agrícola, el ganadero y el forestal (Almansa, Velásquez & Rodríguez, 2018).

La búsqueda vertiginosa del aprovechamiento de nuevas fuentes de hidrocarburos ha abierto la posibilidad de la explotación de recursos no convencionales como el gas de esquisto (*shale gas*) en donde el agua es fundamental para las operaciones de perforación y fractura. Considerando que los volúmenes de retorno del fluido acuoso (fluido de fractura y agua de formación) oscilan entre 30 y 70% del volumen original y que para la producción de un pozo común de gas de esquisto se requieren entre 3 a 4 millones de galones de agua por cada actividad de perforación y fractura, los análisis químicos son sumamente importantes para una correcta gestión en la manipulación y disposición de las materias de esta actividad energética (Arthur *et al.*, 2009).

## 2.2 Caracterización

Para el análisis de los diferentes iones como:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , Las técnicas recomendadas para los análisis cuantitativos son: Espectroscopia de absorción atómica (AAS), Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), (Álvarez, Murrillo & Acevedo). Con estas técnicas se determina la concentración de diversos elementos a bajas concentraciones menores a 10ppm y además el tiempo de análisis es de horas (Álvarez, Vergara & Acevedo).

Para esta tesis se utilizó la técnica IPS, que permitió generar flujos estables de microgotas. La estabilidad del flujo está directamente relacionada con factores como el voltaje aplicado, tipo de papel y distancia punta electrodo. Esta estabilidad se ve reflejada en la velocidad de las microgotas y la penetración de flujo, las microgotas están cargadas eléctricamente y por esto se obtiene un espaciado uniforme entre las microgotas que permitirá obtener señales estables a altas concentraciones del analito. Se acopló el IPS con la técnica Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) logrando la interacción del flujo de microgotas con el pulso láser. Esta interacción genera un plasma, el cual contiene los elementos de interés. Este plasma en el proceso de

enfriamiento, los átomos excitados volverán a sus estados de menor energía emitiendo radiación la cual al ser colectada y analizada permite identificar y cuantificar los elementos presentes en el plasma.

### **2.3 Electrospray**

El electrospray es un fenómeno que tiene como base la electrohidrodinámica. La configuración más simple de un electrospray es: el menisco de un líquido eléctricamente conductor en contacto con una superficie metálica y otro electrodo fuera del líquido y entre ellos se aplica una diferencia de potencial, el medio puede ser un dieléctrico o en vacío (Zeleny et al., 1914), y así se genera un campo eléctrico entre la superficie metálica. El campo eléctrico genera una corriente eléctrica en el líquido, que acumula carga eléctrica en su superficie. Además, el campo, en combinación con la carga acumulada, origina un esfuerzo eléctrico sobre la superficie del líquido, que tiende a alargar el menisco en la dirección del campo aplicado (Taylor et al, 1964). Para un rango de diferencias de potencial y dependiendo de la configuración de los electrodos, el volumen y la tensión superficial del líquido, el menisco alcanza una forma de equilibrio en la que la carga eléctrica superficial apantalla al líquido del campo exterior, de modo que el campo en el interior del líquido es nulo y su superficie es una equipotencial. Por encima de un valor límite del potencial, se rompe la configuración de equilibrio, y se inicia el régimen de cono-chorro. (Clopeau, Prunet-Foch, 1989) El menisco toma una forma cónica (el llamado cono de Taylor) (Taylor et al, 1964) y emite desde su punta un delgado chorro que se rompe en gotas (microgotas). El chorro transporta la carga eléctrica presente en la superficie del líquido, dando lugar a una corriente eléctrica, como también un cierto caudal de líquido, que debe compensarse inyectando líquido en la punta si se quiere mantener su volumen constante.

### **2.3.1 Electrospray en Papel**

La muestra se deposita en un papel triangular sostenido en posición por un clip de acero inoxidable o de aluminio, posteriormente se aplica una diferencia de potencial (generalmente en el rango de kV), esta diferencia de potencial hace aparecer esfuerzos eléctricos en la superficie líquida arrastrando la muestra hacia la punta y generando lo que se conoce como el cono de Taylor y posterior emisión de un flujo de microgotas (Duraismy et al. 2012). El cono de Taylor fluctúa severamente (Nguyen y col. 2009). Esto está relacionado con varios parámetros como: geometría del papel, velocidad de flujo, esta última debido al alto potencial aplicado. Muchos investigadores han intentado mantener la estabilidad del cono de Taylor utilizando equipos de control externo; sin embargo, los esfuerzos hasta ahora no pueden probar suficientemente por qué fluctúa el cono de Taylor (Choi et al. 2008) La estabilidad del cono de Taylor determina la uniformidad del patrón de flujo (Ping, Ning & Jun, 2014). Varios parámetros pueden afectar la eficiencia de la ionización y emisión del flujo de microgotas, incluidos el tipo y la forma del papel, la interacción muestra/papel, el grosor del papel, la resistencia mecánica, y la morfología de la fibra (Fernández de La Mora, 2007).

### **2.3.2 Atomización Electrohidrodinámica**

Un campo electrostático en la superficie de un volumen que contiene un líquido puede llegar a inducir fuerzas electrostáticas lo suficientemente intensas como para llegar a vencer la tensión superficial y por lo tanto causar dispersión de la fase líquida en una nube de microgotas (spray) cargadas electrostáticamente. Este fenómeno se conoce como Atomización ElectroHidrodinámica (AEHD). Para observar fenómenos electrohidrodinámicos, basta con aplicar una diferencia de potencial de algunos kilovoltios entre una placa metálica y un trozo de papel triangular (McBride, Mach & Dhummakupt), el líquido se mantiene a presión atmosférica. Las fuerzas eléctricas tienden

a extraer el líquido de la punta del papel llegando a provocar un goteo cada vez más rápido y compuesto de gotas cada vez más pequeñas a medida que se aumenta la diferencia de potencial (Chen, 2011). También se puede encontrar atomización electrohidrodinámica usando capilares (Zeng et al., 2011).

La atomización o dispersión de un líquido por medios electrostáticos ofrece una serie de ventajas sobre otras técnicas de dispersión debido a la presencia de carga eléctrica en la superficie de las gotas generadas durante el proceso de atomización. Esta carga ayuda a la expansión de la fase dispersa (gotas de líquido) debido a las fuerzas electrostáticas repulsivas. Este tipo de repulsión electrostática evita que unas gotas choquen con otras mejorando la penetración del spray y la expansión del mismo. Chen plantea que la distribución del tamaño de las gotas es monodispersa (Chen, 2011). Partiendo de la fuerza de Coulomb sobre la densidad de carga libre en un medio lineal ecuación 1:

$$\vec{f} = (\rho\vec{E}) + \vec{j}\times\vec{B} \quad 1)$$

Siendo  $\vec{f}$  la fuerza por unidad de volumen,  $\vec{E}$  es el campo eléctrico,  $\rho$  la densidad volumétrica de carga libre,  $\vec{j}$  la densidad de corriente y  $\vec{B}$  el campo magnético.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell en la ecuación 1, y realizando un proceso matemático podemos llegar a definir la fuerza que arrastra la muestra líquida a la punta para generar el cono de Taylor. Las ecuaciones Maxwell son las siguientes.

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad 3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 4)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad 5)$$

La ecuación 2 es la Ley de Gauss donde  $\rho$  la densidad de carga libre,  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío y  $\vec{E}$  el campo eléctrico. La ecuación 3 la ley de Gauss del magnetismo, La ecuación 4 es la Ley de Maxwell-Faraday y la ecuación 5 es la ley de Ampere con corrección Maxwell siendo  $\vec{J}$  la densidad de corriente y  $\vec{B}$  el campo magnético.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell se puede obtener una expresión para la densidad de fuerza en función del tensor de tensiones de Maxwell en el caso electrostático (Chen, 2011).

$$\vec{f} = \nabla \cdot \left( \epsilon \vec{E} \vec{E} - \frac{1}{2} \epsilon E^2 \mathbf{I} \right) = \nabla \cdot T^e \quad 6)$$

Donde  $\epsilon$  es la permitividad del medio y  $T^e$  es el tensor de tensiones de Maxwell. La ecuación 6 se interpreta como la densidad de fuerza ejercida sobre el volumen. La fuerza sobre el volumen se puede calcular tomando la divergencia del tensor de tensiones de Maxwell, suponiendo que el fluido es incomprensible. Esta fuerza externa logra el arrastre de iones para ser expulsados desde la punta del papel hacia el plano conductor. Para obtener la ecuación 6 se parte de la ecuación 1 y la ley de Gauss.

$$\vec{f} = (\rho \vec{E}) + \nabla \times \vec{B} = \epsilon_0 (\nabla \cdot \vec{E}) \vec{E} + \left( -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \times \vec{B} \quad 7)$$

Donde  $\vec{J}$  se despejó de la ecuación 5 (ley de Ampere con corrección Maxwell).

Pero

$$\frac{\partial (\vec{E} \times \vec{B})}{\partial t} = \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \times \vec{B} \right) + \left( \vec{E} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad 8)$$

Y de acuerdo a la ecuación 4 (Ley de Maxwell-Faraday)

$$-\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 9)$$

De la ecuación 8 se despeja el primer término y reemplazando la ecuación 9 en 8 tenemos

$$\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \times \vec{B}\right) = \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{B})}{\partial t} + \vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) \quad (10)$$

Introduciendo la ecuación 10 en 7 se obtiene:

$$\vec{f} = \varepsilon_0 \left( (\nabla \cdot \vec{E}) \vec{E} - \vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) \right) - \frac{1}{\mu_0} \left( \vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) \right) - \frac{\varepsilon_0 \partial(\vec{E} \times \vec{B})}{\partial t} \quad (11)$$

Teniendo en cuenta que

$(\nabla \cdot \vec{B}) \vec{B}$  y  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ , y utilizando la regla del producto se cambia el segundo término de

la ecuación 11 donde A y B son funciones vectoriales.

$$\nabla(A \cdot B) = A \times (\nabla \times B) + B \times (\nabla \times A) + (A \cdot \nabla)B + (B \cdot \nabla)A$$

$$\text{Si } A = \vec{E} \quad \text{y } B = \vec{E} \quad \text{Tenemos que } \nabla(E^2) = 2\vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) + 2(\vec{E} \cdot \nabla)\vec{E} \quad (12)$$

despejando de 12

$$\vec{E} \times (\nabla \times \vec{E}) = \frac{1}{2} \nabla(E^2) - (\vec{E} \cdot \nabla)\vec{E} \quad (13)$$

El mismo procedimiento se hace para el campo magnético  $\vec{B}$

$$\text{Si } A = \vec{B} \quad \text{y } B = \vec{B} \quad \vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) = \frac{1}{2} \nabla(B^2) - (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{B} \quad (14)$$

Finalmente se sustituyen las ecuaciones 13 y 14 en la ecuación 11 y reorganizando los términos se obtiene:

$$\vec{f} = \varepsilon_0 \left( (\nabla \cdot \vec{E}) \vec{E} - (\vec{E} \cdot \nabla)\vec{E} \right) - \frac{1}{\mu_0} \left( (\nabla \cdot \vec{B}) \vec{B} + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{B} \right) - \frac{1}{2} \nabla \left( \varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) - \frac{\varepsilon_0 \partial(\vec{E} \times \vec{B})}{\partial t} \quad (15)$$

Donde siendo un problema electrostático los términos con el campo  $\vec{B}$  se pueden eliminar y la ecuación 15 queda finalmente

$$\vec{f} = \varepsilon_0 \left( (\nabla \cdot \vec{E}) \vec{E} - (\vec{E} \cdot \nabla)\vec{E} \right) - \frac{1}{2} \nabla(\varepsilon_0 E^2) \quad (16)$$

El tensor de tensiones de Maxwell por definición, para el caso electrostático es:

$$T_{ij} = \varepsilon_0 \left( E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} E^2 \right) \quad (17)$$

La divergencia a la ecuación 17 es;

$$(\nabla \cdot \vec{T})_j = \varepsilon_0 \left( (\nabla \cdot \vec{E}) E_j - (\vec{E} \cdot \nabla) E_j \right) - \frac{1}{2} \nabla (\varepsilon_0 E^2) \quad (18)$$

Donde finalmente si se comparan las ecuaciones 16 y 18 se concluye que la fuerza por unidad de volumen viene dada por la divergencia del tensor de tensiones de Maxwell siendo esta la ecuación 19.

$$\vec{f} = \nabla \cdot \left( \varepsilon \vec{E} \vec{E} - \frac{1}{2} \varepsilon E^2 I \right) = \nabla \cdot T^e \quad (19)$$

Donde  $T^e$  viene dado por:

$$T^e = \varepsilon \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(E_x^2 - E_y^2 - E_z^2) & E_x E_y & E_x E_z & E_x E_y & \frac{1}{2}(E_y^2 - E_z^2) \\ -E_x^2 & E_y E_z & E_x E_z & E_y E_z & \frac{1}{2}(E_z^2 - E_x^2 - E_y^2) \end{bmatrix}$$

Para este trabajo se elige la dirección del campo en dirección x, donde las componentes del campo eléctrico en dirección (y, z) son iguales a cero y el tensor se reduce a (Chen, 2011):

$$T^e = \varepsilon \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(E^2) & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}(E^2) & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}(E^2) & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

De la divergencia del tensor anterior se obtiene la fuerza por unidad de volumen que se interpretan como los esfuerzos eléctricos que logran el arrastre de la muestra líquida hacia la punta y así generar lo que se conoce como el cono de Taylor. Si la fuerza es suficientemente grande, este cono se romperá en un flujo de microgotas logrando una buena penetración del flujo (Chen, 2011).

La ecuación 19 permite acoplar la electrostática con la hidrodinámica, debido a que el fluido se encuentra en reposo y esta fuerza es la que inicialmente lo pone en movimiento, y en el momento que el cono de Taylor se rompe se genera el microfluido (Zeng, 2011). Una vez que la muestra líquida empieza su movimiento, su comportamiento en el tiempo y el estudio de la dinámica del microfluido se da por las ecuaciones de Navier-Stokes en dos dimensiones, donde es posible

determinar el campo de velocidades es cualquier instante de tiempo del fluido. Para el caso de un fluido ideal tenemos tres condiciones:

- i) **Fluido incompresible, dado por  $\nabla \cdot \vec{v} = 0$  donde  $\vec{v}$  es la velocidad**
- ii) **Fluido no viscoso**
- iii) **Garantizando la homogeneidad del fluido con  $\rho = cte$**

y además se desprecia el efecto de la gravedad. Bajo las condiciones anteriores las ecuaciones de Navier Stokes para un fluido ideal se simplifican de la siguiente manera, donde viene dado por la ecuación 20 (Zeng,2011).

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \vec{f} \quad (20)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $v$  la velocidad del fluido,  $p$  la presión y  $f$  la fuerza por unidad de volumen, en este caso de origen eléctrico que corresponde a la ecuación 19.

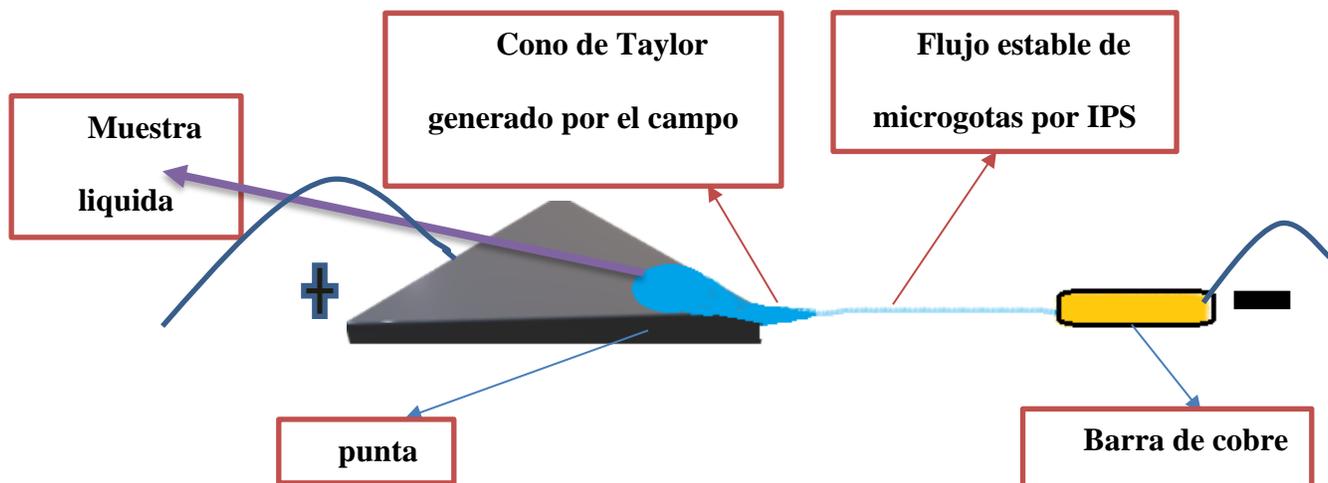
### 2.3.3 Regímenes de operación

Un electro spray puede operar en distintos regímenes (Bailey et al,1988), incluyendo el caso en el cual se emiten distintas partículas, gotas e iones. Se define el régimen coloidal como aquel en el cual el electro spray emite un único chorro que se rompe en gotas sin que se produzca emisión de iones. En el otro extremo, está el régimen iónico puro (PIR), en el que el electro spray solo emite iones desde la punta del cono sin que se forme chorro de gotas. Por último, tenemos el régimen mixto, en este régimen, el electro spray emite gotas e iones (Thomson, Irribarne, 1979). Las gotas se forman a partir de las inestabilidades del chorro. Los factores principales para que el chorro este en un régimen determinado viene dado por la intensidad del campo eléctrico aplicado, directamente relacionado con el voltaje aplicado y la distancia el electrodo a la punta (Thomson, Irribarne, 1979). Para este proyecto de investigación se trabajó en el régimen coloidal debido al

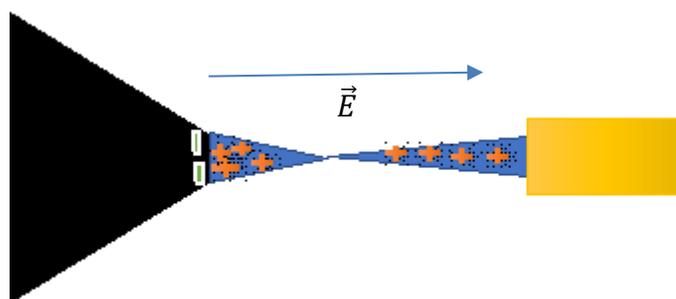
voltaje aplicado y la separación de la punta al electrodo pues se obtuvo un chorro de gotas cargadas (microfluido).

### **2.3.4 Montaje Experimental para IPS**

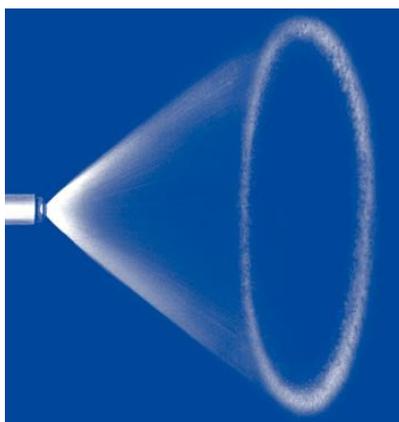
En el proceso de generación de microgotas cargadas una punta triangular de bronce/papel, una superpuesta sobre la otra, y del mismo tamaño, se usa como sustrato y vehículo para la atomización electrohidrodinámica. La muestra se deposita en la punta triangular del papel/bronce, luego se aplica un alto voltaje, con una baja corriente continua (CC), entre la punta triangular y el electrodo conectado a tierra, y la magnitud del voltaje puede ser variada entre 3 a 10 kV. Los compuestos de la muestra comienzan a transferirse a la punta generando un menisco (Zeleny et al, 1914). La atomización electrohidrodinámica se genera debido al fuerte campo eléctrico. En la Figura 1(a), se puede ver un diagrama esquemático experimental de la técnica IPS con el flujo de microgotas (vista lateral) y en la figura 1(b) se muestra el diagrama esquemático del mismo montaje, vista superior, donde se puede ver la dirección del capo eléctrico y las diferentes regiones del spray. El tamaño y velocidad de las microgotas (color azul), producido es uniforme y están igualmente espaciadas. Si se compara con el cono convencional de microgotas (color blanco) en la figura 1(c), este cono de dispersión (cono 3D) ocasiona los problemas mencionados anteriormente, pues las microgotas son de diferente tamaño y tienen diferentes velocidades, siendo este el principal problema en el acoplamiento de la técnica LIBS (Zeleny et al, 1914).



*Figura 1a.* diagrama esquemático del (IPS), vista lateral.



*Figura 1b.* diagrama esquemático del (IPS) vista superior.



*Figura 1c.* generación de un spray convencional, Lechler, 2018,

<http://www.lechler.com/es/tecnologia-basica-de-boquillas/rociar-el-personaje>

## **2.4 Espectroscopia de plasma inducido por láser**

La técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tipo de espectroscopia de emisión atómica (AES, (*Atomic emission spectroscopy*)). La característica principal de la técnica LIBS es su simplicidad, y además posee la gran ventaja de poder analizar cualquier sustancia independiente del estado de agregación de la muestra que va a hacer analizada, ya sean sólidos, líquidos o gases, incluso en coloides como aerosoles (Carranza & Hahn, 2002) y geles (Multari et al, 2012). Esto quiere decir que las muestras pueden ser rocas, vidrios, metales, arena, dientes, huesos, armas, sustancias peligrosas, plantas, materiales biológicos, polímeros, biomoléculas en solución, etcétera. Entre otras ventajas, la técnica LIBS permite detectar múltiples elementos de manera simultánea y requiere poca o ninguna preparación de la muestra, en contraste con la mayoría de los métodos convencionales de AES.

Emplea como fuente de excitación pulsos láser de alta energía que se enfocan en la muestra (estado sólido, líquido o gaseoso) para excitar una pequeña cantidad de materia, con mínimo daño de la superficie en el caso de sólidos, y formar un plasma. La luz emitida por el plasma es detectada y analizada espectralmente, lo que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra (Multari et al, 2012).

### **2.4.1 Interacción láser - materia**

Cuando la radiación electromagnética emitida por un láser pulsado incide sobre la superficie de un material se generan diversos fenómenos muy complejos, entre ellos reflexión, transmisión, dispersión y absorción. La energía absorbida por el material puede a su vez dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia, fosforescencia), calentar el material, fundirlo, producir vaporización, desencadenar reacciones químicas, generar un plasma, la generación de una onda de choque, etc. La presencia y eficiencia de uno u otro fenómeno dependerá de las propiedades del material, de la

irradiancia del láser, definida como la potencia por unidad de área ( $\frac{W}{cm^2}$ ) y de su longitud de onda.

La duración del pulso láser puede variar, típicamente, entre unas decenas de microsegundos ( $10^{-6}$ s) a unos pocos femtosegundos ( $10^{-15}$ s). Los primeros se denominan láseres de pulsos largos y los segundos, láseres de pulsos cortos o ultracortos.

La energía absorbida interactúa con los electrones de las especies que constituyen el material (átomos, moléculas), excitándolos, aumentando la energía cinética de los electrones libres en metales, o generando vibraciones en dieléctricos. La desactivación de estas especies puede dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia o fosforescencia) o generar calor (Phipps & Luk i anchuk, 2007). Si se aumenta la irradiancia entre  $10^5$  y  $10^8 W/cm^2$ , con estos valores de irradiancia se pueden realizar soldaduras, texturado y amortizado de superficies (Phipps & Luk i anchuk, 2007). la luz absorbida puede generar cambios de fase en el material. Si el tiempo de duración del pulso láser es menor que el tiempo de difusión del calor en el material, la región donde impacta el láser se puede derretir y fundir. El tiempo en el que la energía absorbida se transforma en calor depende del tipo de material, pero para metales es del orden de  $10^{-13}$ s, y en el caso de no metales entre  $10^{-6}$ s y  $10^{-12}$ s. Si la irradiancia es superior a los  $10^9 W/cm^2$  el material se vaporiza violentamente y se produce el fenómeno de ablación el cual se describe continuación.

#### **2.4.2 Ablación láser**

El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia. En general el proceso de ablación está acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido. La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma (Russo, Mao, Liu, & Gonzalez 2004). La temperatura del plasma es

del orden de 15000K, el incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ $\mu$ s) produce un incremento en la presión, del orden de  $10^8$  Pa, generándose así una diferencia de presión entre la zona del plasma y la atmósfera que lo rodea. Esto, genera una onda de choque que se percibe como una explosión. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica LAIP (Photoacoustic Induced by Laser Ablation), que puede ser aplicada para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser (Russo, Mao, Liu, & Gonzalez 2004). El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área (irradiancia) necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material, y de las características del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda. Bajo estas condiciones, el plasma para realizar análisis cuantitativos debe ser estequiométricamente representativo de la muestra, esto quiere decir que el plasma presenta en las mismas proporciones los elementos presentes en este, por medio de una distribución homogénea de la muestra en el plasma.

## **2.5 Determinación de la densidad del plasma**

El átomo de hidrógeno, compuesto sólo por un electrón y un protón, es el sistema atómico más simple y por lo tanto el más estudiado. Es el único sistema atómico que presenta una solución analítica en la teoría cuántica gracias a su simplicidad. Este, presenta niveles de energía degenerados, siendo un candidato ideal para un diagnóstico de densidad del plasma (Griem et al, 1974). El ensanchamiento de las líneas espectrales emitidas depende fuertemente de la densidad de las partículas cargadas en su entorno. La degeneración de sus niveles provoca un efecto Stark lineal que produce una ampliación mucho más pronunciada que el presentado por los demás sistemas atómicos donde el efecto Stark es cuadrático. Generalmente, al calcular el ensanchamiento de las líneas espectrales (Kunze et al, 2009), se considera que los átomos de

hidrógeno están estáticos, esto quiere decir que no se está considerando el efecto de la temperatura en el ensanchamiento de sus líneas (efecto Doppler) (Griem et al, 1974). En el átomo de hidrógeno, la línea  $H_\alpha$  es la más pronunciada de la serie de Balmer (656,273nm) siendo la candidata para el cálculo del ensanchamiento Stark, pues es muy sensible a la dinámica de los iones del plasma. En altas densidades de  $10^{22}$  a  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ , los cálculos teóricos y los datos experimentales presentan una gran concordancia. Despreciando la temperatura, la siguiente aproximación semi-empírica puede ser empleada (Kunze et al, 2009).

$$n_e = 10.22 \times 10^{22} (\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha})^{1.39} \quad (21)$$

En esta ecuación  $\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha}$  es el ancho medio a altura media (FWHM) de la componente lorentziana de la línea  $H_\alpha$ .

## 2.6 Equilibrio Termodinámico Local (ETL)

Los plasmas producidos por láser se encuentran fuera del equilibrio térmico, por lo tanto, considerar que el plasma cumple la condición de equilibrio local es importante, ya que, las propiedades del plasma tales como la población de los niveles de energía y la distribución de velocidad de las partículas puede ser descrita mediante el concepto de temperatura. Para que el ETL se cumpla (Cristoforetti, De Giacomo & Omenetto, 2010), los procesos de colisión electrón-átomo y electrón-ion deben ser extremadamente rápidos y deben dominar los procesos radiativos. En un sistema que se encuentra en ETL, las partículas del plasma tendrán una distribución de velocidad de Maxwell, la población de las especies de los niveles de energía seguirá la estadística de Boltzmann, los procesos de ionización serán descritos por la ecuación de Saha y la densidad de radiación obedece a la ley de Planck. Por supuesto, para que el plasma este en ETL, se debe tener que la densidad electrónica debe ser lo suficientemente grande para que los procesos de colisión sean más probables y así, las propiedades del plasma anteriormente nombradas puedan ser determinadas (Cristoforetti, De Giacomo & Omenetto, 2010). La condición de densidad mínima posible para considerar que el plasma se encuentra en ETL, esta descrita por la ecuación propuesta por McWhirter.

$$n_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{mn})^3 \text{ cm}^{-3} \quad (22)$$

Donde  $T_e$  es la temperatura electrónica en eV, y  $\Delta E_{mn}$  es la diferencia entre la energía del nivel superior y el inferior (eV), (Cristoforetti, De Giacomo & Omenetto, 2010).

Usar LIBS para cuantificar la concentración de una especie no es sencilla pues esta depende fuertemente de las condiciones experimentales y el efecto matriz, siendo este efecto asociado a la radiación emitida por todos los elementos presentes en la muestra afectando la intensidad del elemento de interés, y esto a su vez afecta los resultados cuantitativos ya que las curvas de calibración es construida con muestras estándar, y aquí no tiene el efecto de los demás elementos presentes en una muestra como un agua de producción. Y el proceso de elaboración de la curva de calibración es igual a todas las técnicas analíticas (por ej: AAS, ICP-OES o ICP-MS). Pero, la técnica LIBS posee ventajas únicas como la capacidad de realizar mediciones rápidas, *in situ* y de varios elementos simultáneamente, requiriendo poca o ninguna preparación previa de las muestras (Garcimuño, Pace & M, 2013).

Como se dijo anteriormente, utilizar la técnica LIBS para analizar líquidos y cuantificar la concentración de un analito, presenta dificultades en el momento de la interacción del pulso láser con la muestra líquida y es esta la razón para utilizar diferentes sistemas de nebulización o spray para mejorar la reproducibilidad de la señal recolectada. (Jarvinen et al., 2014).

## 2.7 Análisis Cuantitativo

El objetivo es establecer la concentración de un analito presente en la muestra de interés. Este análisis se basa en la relación entre la intensidad de la línea I y el número de átomos emisores N según la siguiente relación:

$$I = f(N) \quad (23)$$

Esta relación se conoce como Ecuación de Scheibe-Lomakin y se puede escribir:

$$I = KC^m \quad 24)$$

Donde  $m$  es la desviación de la linealidad de la intensidad y  $C$  es la concentración de la especie emisora,  $m$  toma el valor de 1, y  $K$  es la constante de proporcionalidad que está relacionada con todos los parámetros experimentales, que debe ser constantes durante todo el proceso de análisis. Para usar esta relación se utiliza el área bajo la curva como la intensidad de la línea (Garcimuño, Pace & M, 2013).

Este análisis requiere curvas de calibración (gráfica de Señal analítica vs concentración) para cada línea seleccionada del elemento de interés. La calibración depende considerablemente de las condiciones experimentales. Esto obliga a que las condiciones del análisis de las muestras deben corresponder a las de la construcción de las curvas de calibración. En un análisis LIBS se pueden hallar diversas fuentes de error que afectan la reproducibilidad de los resultados. Algunas variables no pueden ser controladas (como es el caso de la energía del pulso láser, variación del 10% entre pulso y pulso), mientras que otras pueden ser establecidas externamente. En el caso de interés, se trabaja con aguas de producción de campos petroleros, todas las muestras tienen la misma matriz y los parámetros experimentales de tipo óptico y estado del medio (*atmósfera aire y campo eléctrico*) no varían.

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo General**

Combinar las técnicas de Ionización de Spray en papel (IPS) y Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para el análisis de aguas de producción.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

Realizar el montaje experimental de la técnica IPS (Ionización y generación de Spray en papel) y determinar los parámetros óptimos de trabajo.

Establecer los parámetros de voltaje aplicado, distancia y tipo papel que permitan obtener un flujo estable de microgotas

Realizar el montaje experimental de la técnica LIBS para obtener la configuración más favorable a las condiciones experimentales.

Establecer la energía, longitud de onda del láser, tiempo de retardo que permita obtener señales más intensas y libres de interferencia.

Hacer el montaje experimental que permita combinar las dos técnicas, la técnica (IPS) y (LIBS) y comprobar sus parámetros de trabajo.

Hacer análisis cualitativo de soluciones salinas preparadas en laboratorio y que contengan los cationes de interés.

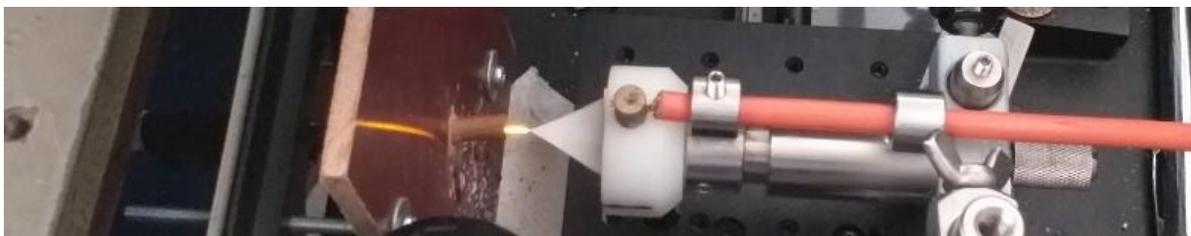
Determinar el rango de concentraciones que nos permitan tener espectros confiables.

Hacer el análisis cualitativo de las aguas de producción.

## 4. Montaje experimental

### 4.1 Diseño mecánico y eléctrico de la técnica IPS

Para el sistema eléctrico se utilizó un módulo marca Spellman DC HV Power Supply MOD 60XC 10 kV, con voltaje máximo de 10kV (Positiva) y 75 mA de corriente. La conexión a tierra se da mediante una barra de cobre de 5 mm de radio y 10 cm de longitud. Para dar soporte mecánico y eléctrico al papel, se utiliza una lámina de cobre de las mismas dimensiones que el papel. El papel es un triángulo equilátero de 2.6 cm de lado. Este sistema (papel-lámina) se sujeta mediante una mordaza de teflón que tiene contacto eléctrico y está integrado a un sistema de posicionamiento micrométrico que permite variar la distancia punta – contacto a tierra, ver figura 2. Se trabajó con una diferencia de potencial de 7kV, pues este valor permitió tener un microflujo estable de gotas durante 1 minuto y la distancia punta-tierra fue de 5 mm.



*Figura 2.* Diseño mecánico y eléctrico de la técnica IPS

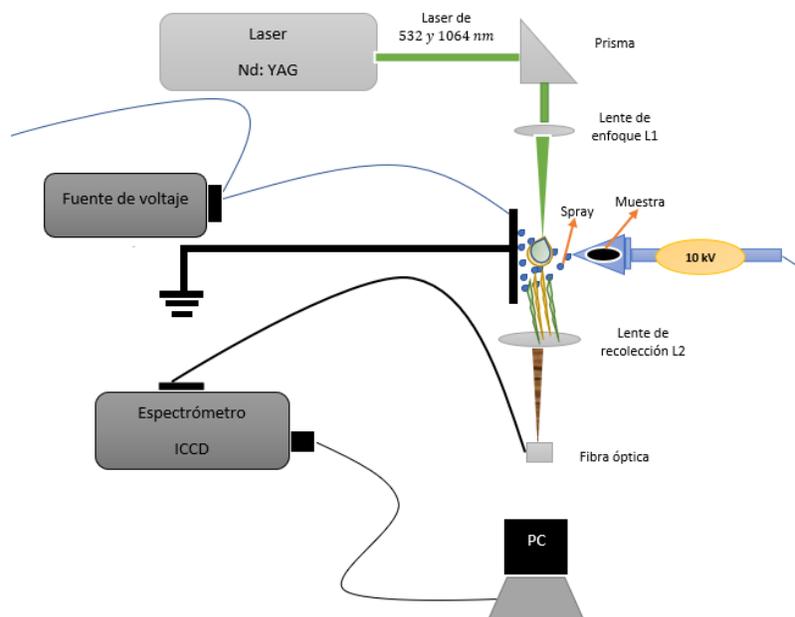
El sistema IPS se montó sobre un sistema 3D que permitió tener control en el ajuste y alineación de la punta del papel al centro de la barra de cobre (Tierra).

Se utilizó papel de cromatografía que permite tener un transporte eficiente de los iones y generar el cono de Taylor que se rompe para generar el flujo de microgotas.

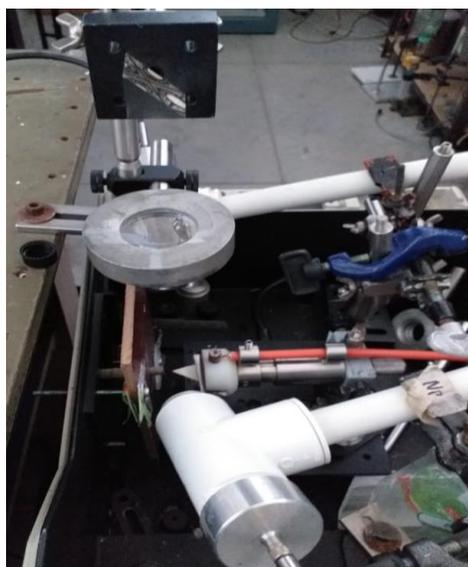
#### **4.2 Montaje LIBS y sistema óptico de recolección**

El montaje experimental total, se adaptó de tal forma que permita acoplar el sistema LIBS con el sistema IPS y un esquema se muestra en la figura 3 y en la figura 4 se presenta una foto real del sistema total (IPS-LIBS). Se utilizó un láser Nd-YAG Quanta Q-Smart 850, trabajando con longitud de onda de 532nm, energía de pulso de 100mJ y ancho temporal de 8ns. La radiación se direccionó mediante un prisma que dirige el haz láser hacia una lente convergente de 20cm de distancia focal y que está ubicada 8 cm abajo del prisma. El haz láser es focalizado a una distancia de 16 cm y mediante el sistema de posicionamiento 3D, se garantiza que este punto de enfoque esté justo entre la distancia punta-tierra y en el plano en el cual se forma el flujo de microgotas. La interacción pulso láser-microgotas genera un plasma que emite radiación. Esta radiación es colectada mediante un sistema de dos lentes (10cm de distancia focal) y dirigida hacia una fibra óptica bifurcada de 200 $\mu$ m de núcleo y con rango de transmitancia 200-1200nm, la cual lleva la radiación hasta la hendidura del espectrómetro.

El espectrómetro es marca Andor Technology, Shamrock SR-500i-A, con hendidura de 10 $\mu$ m de entrada, con montaje Czerny-Turner de 50cm de distancia focal. Se utilizó la rejilla de 2400 planos/mm, que tiene blaze en 250nm. Como detector se tiene una cámara Andor Technology, iStar DH-720.



**Figura 3.** Montaje experimental del acople de las dos técnicas IPS-LIBS.



**Figura 4.** Foto del montaje final del sistema IPS-LIBS

### 4.3 Preparación de soluciones

Se prepararon soluciones a partir de las siguientes sales: NaCl (Cloruro de Sodio), marca Ensure; KCl (Cloruro de Potasio, 99.5 % pureza), marca Riedel-de Haden.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Cloruro

de Magnesio 6-Hidratado, Cristal, 99.3% pureza), marca J.T. Baker.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cloruro de Calcio Dihidratado, grado extra puro), marca Duksan y agua tipo I. Todos los reactivos se utilizaron tal como se recibieron. Las masas de los reactivos se determinaron mediante una balanza electrónica marca Precisa, sensibilidad: 0,1 [mg] y para preparar las soluciones se usó un matraz aforado tipo B, Schott-Duran; 250 [ml], límite de exactitud  $\pm 0.2$ [ml].

El intervalo de concentración de las soluciones de referencia para construir las curvas de calibración se estableció teniendo en cuenta los valores hallados comúnmente en los análisis de las aguas de producción y dentro del rango que mantiene linealidad de la curva (Collins, 1975). Cada solución se preparó mediante pesada independiente.

La Tabla 1 muestra las concentraciones de las soluciones utilizadas como patrones. Para el sodio ( $\text{Na}^+$ ), el rango de trabajo fue 1145 – 45000ppm y un total de 7 soluciones. Para el potasio ( $\text{K}^+$ ), el rango va de 977.4 a 13684ppm. Para el Magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), se trabajó en el rango 1142 a 14097ppm y para Calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), el rango fue de 1122.2 a 18836.7ppm. Cada uno de estos cationes tienen 5 valores de concentración.

**Tabla 1.** Concentración de las soluciones para elaborar curvas de calibración de los cuatro elementos:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ .

Calibración de $\text{Na}^+$		$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Ca}^{+2}$
Punto	Concentración [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Concentración [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Concentración [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Concentración [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]
1	1145	977.4	1142	1122.2
2	6870	3909.8	2430	4008
3	11450	7037.7	5833	9218
4	18320	9774.6	9772	14027
5	25190	13684	14097	18836.7
6	34450	-----	-----	-----
7	45000	-----	-----	-----

Como muestras problema se trabajaron dos aguas de producción, identificadas como Agua 1 y agua 2, de las cuales se conoce su análisis y pH, que fueron previamente caracterizadas por absorción atómica.

**Tabla 2.** Muestras líquidas para análisis cuantitativo

Muestra Concentración [ppm]	Na	K	Mg	Ca	pH
Agua 1	4132	89	6.8	39	5
Agua 2	6377	106	219	1430	1

Con el fin de ampliar el campo de interés de este trabajo, se adicionaron dos muestras biológicas: orina y suero sanguíneo. En la tabla 3 se presenta el análisis del suero sanguíneo y de la orina no se tiene análisis y se utilizó el rango normal de valores de los analitos (Jensen, Susana & Martínez, 2011).

**Tabla 3.** Muestras biológicas para análisis cuantitativo

Muestra Analito	Concentración Na (ppm)	Concentración K (ppm)	Concentración Mg (ppm)	Concentración Ca (ppm)	pH
Orina	920-5060	936 - 2808	-----	-----	5
Suero sanguíneo	3229,2	163.8	-----	25.1	6

#### 4.4 Análisis de datos

Las señales adquiridas consistieron en el conjunto de espectros recolectados con el software *Andor SOLIS* (Andor Technology). El archivo generado de extensión .SIF construye el espectro a partir de las cuentas (*counts*) registradas. Sin embargo, los espectros fueron procesados con un software de procesamiento de datos (Origin Pro-2016), a partir de los archivos exportados desde la extensión .SIF al formato ASCII. Posteriormente, las áreas se midieron a partir del programa Origin Pro, limitando con el mismo número de cuentas desde el centro de la línea de emisión, después de esta delimitación el programa calcula el área bajo la curva y posteriormente los

resultados de medición de áreas se analizaron estadísticamente para elaborar la regresión lineal simple por mínimos cuadrados de medidas repetidas realizada a través software del Origin Pro, a partir de la información experimental de la repetibilidad de la prueba.

## Resultados y discusión

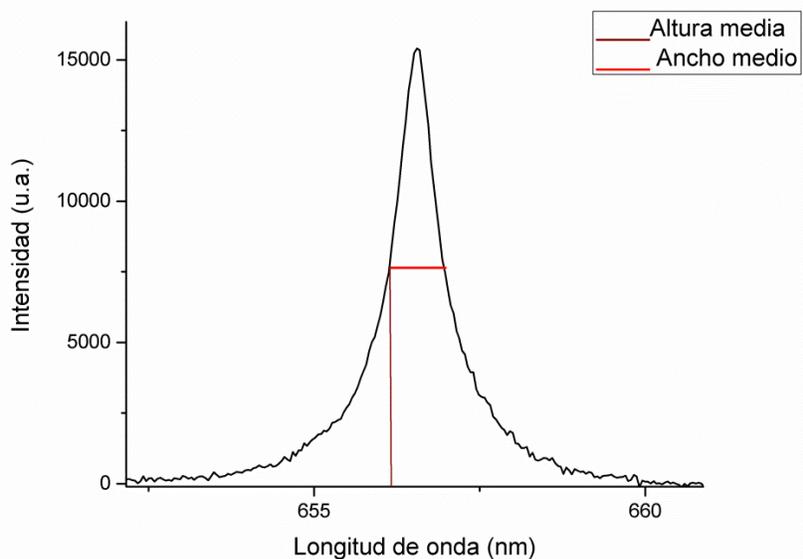
### 5.1 Determinación de la densidad electrónica del plasma

Se realizó la toma de tres espectros en la ventana de la línea H $\alpha$ . El promedio se muestra en la figura 5, se determinó la densidad electrónica y se utilizó la ecuación 21.

$$n_e = 10.22 \times 10^{22} (\Delta\lambda_{Stark}^{H\alpha})^{1.39} \quad (21)$$

Siendo en esta ecuación  $\Delta\lambda_{Stark}^{H\alpha}$  es el ancho a media altura (FWHM) de la Figura 5 se midió la altura media de 7716,5 u.a, y con esta altura media se determinó el ancho a media altura siendo de 0.81 nm reemplazándolo en la ecuación 21, obtenemos una densidad electrónica del plasma de  $n_e = 7.63 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , esto nos indica que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), donde el resultado de la densidad electrónica cumple con la condición de densidad electrónica mínima mostrada.

$$n_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{mn})^3 \text{ cm}^{-3}$$



**Figura 5.** Espectro del hidrógeno (H-alfa)

siendo el resultado de densidad electrónica lo suficientemente grande para que los procesos de colisión sean más probables y de esta manera poder describir las propiedades del plasma y poder considerar que la temperatura del plasma como constante localmente (ETL).

## 5.2 Parámetros de Calibración

Los parámetros de operación del sistema total se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de adquisición de datos. En la Tabla 4, se indican los parámetros de operación del sistema LIBS, los cuales se fijan mediante el software *Andor SOLIS* (Andor Technologies). Los parámetros de trabajo del sistema IPS son: diferencia de potencial: 7kV; distancia tierra – punta: 5mm; Volumen de muestra: 150 $\mu$ L.

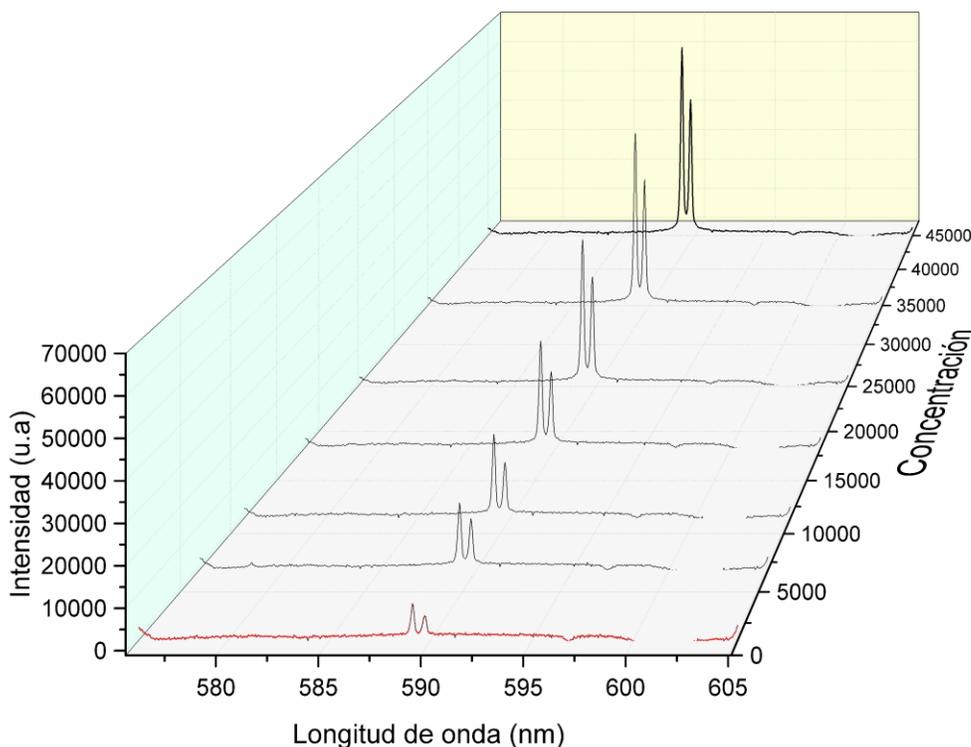
**Tabla 4.** Parámetros de operación del sistema LIBS

<b>Parámetros instrumentales de análisis cuantitativo</b>				
<b>Adquisición de datos</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>+2</sup></b>	<b>Ca<sup>+2</sup></b>
<i>Gate delay</i> : $t_d$ [ $\mu$ s]	3	3	3	3
<i>Gate width</i> : $t_b$ [ $\mu$ s]	10			
Rejilla [planos/mm]	2400			
Modo de adquisición	Acumulado			
Número de pulsos acumulados	250			

Las soluciones de referencia para construir las curvas de calibración se analizaron por orden ascendente de concentración, comenzando desde el blanco, siendo este la atmósfera (aire) y la fuente del sistema IPS en cero voltios. Entre cada medición, la punta tanto de bronce y la punta de papel se limpió con agua desionizada y metanol sin perturbar su posición y luego se establecía la diferencia de potencial y se dejó, por aproximadamente 3 min, el flujo de microgotas hasta que no se detectaba señal. Esto se realizó para evitar cualquier interferencia por contaminación cruzada. De igual modo, antes de depositar la muestra en la punta, esta se secaba con un pequeño papel absorbente para retirar posibles remanentes del agua desionizada. La muestra (150 $\mu$ L) se dividió en tres volúmenes de 50 $\mu$ L y de cada volumen se obtuvo un espectro con el fin de observar la repetibilidad de este. Se esperó un tiempo de 30 segundos después de depositada la muestra y establecida la diferencia de potencial para iniciar los disparos láser y el proceso de adquisición del espectro.

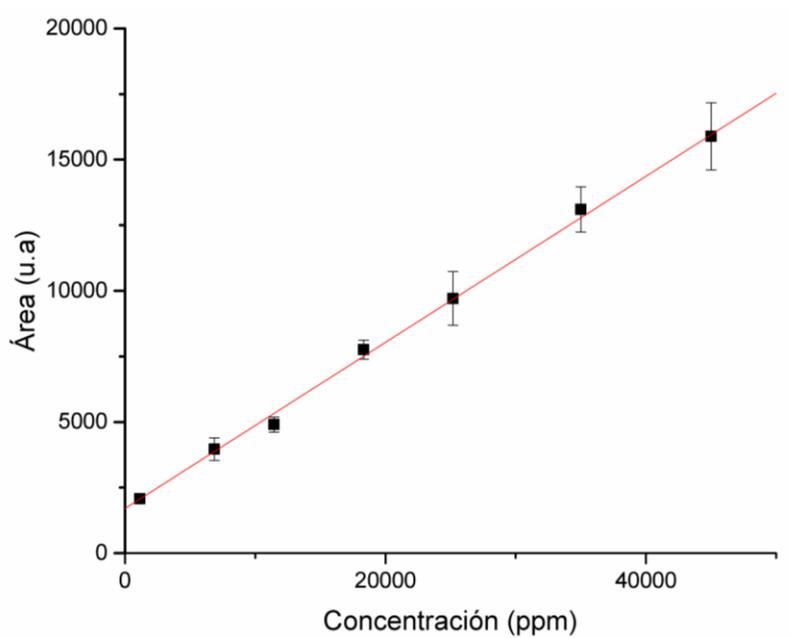
### 5.3 Curvas de calibración

La figura 6 muestra la variación de la intensidad del doblete D del sodio (589 y 589.6nm) con la concentración.

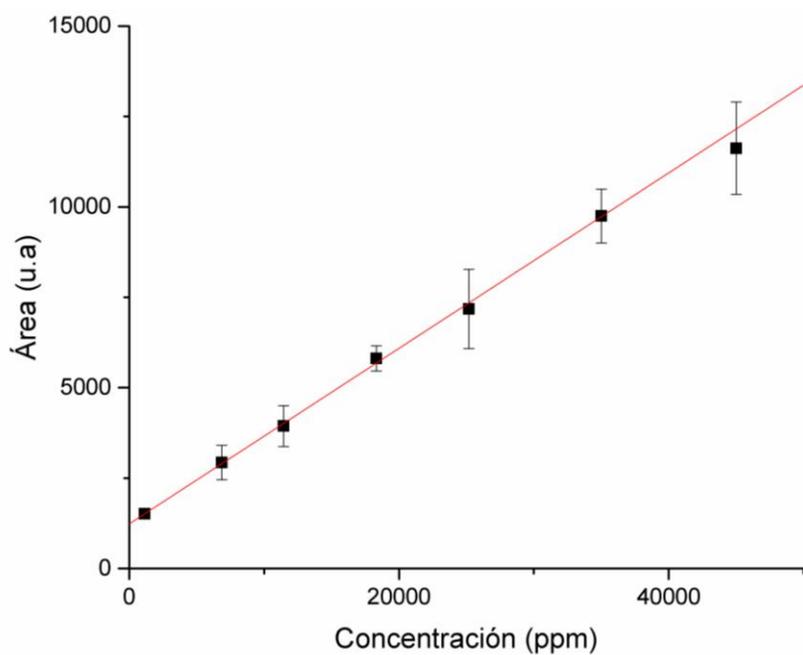


**Figura 6.** Variación de la intensidad del espectro del  $\text{Na}^+$  con la concentración

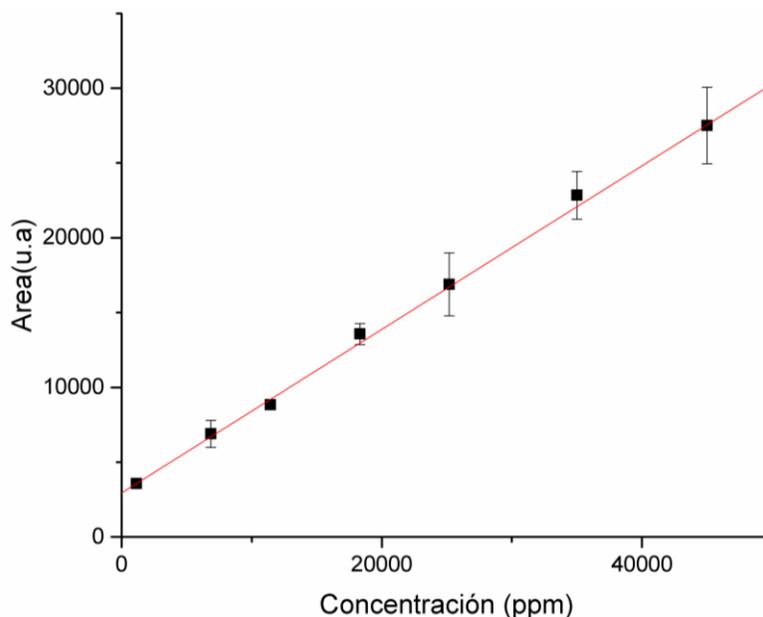
Como señal analítica se tomó el área bajo la curva de cada línea, tomando un total de 20 datos, simétricos con el máximo de la línea y el menor valor de los extremos se tomó como línea de base. El espectro de cada concentración se repitió tres veces, se calculó el área bajo la curva de los picos con el programa Origin tomando las mismas cuentas desde el centro de cada pico para realizar la misma delimitación para cada pico y posteriormente se determinaba el área bajo la curva, se realizó una estadística simple para determinar el promedio y la desviación estándar, la cual se utilizó como barra de error. Después de graficar el área bajo la curva versus concentración, figura 7,8 y 9 correspondientes para línea del pico1, línea del pico 2 y la suma de los dos picos, posteriormente se realizó un ajuste de regresión lineal y los parámetros del ajuste se observan en la tabla 5.



**Figura 7.** Curva de calibración de  $\text{Na}^+$ . Línea 589.0 (barras de error: desviación estándar)



**Figura 8.** Curva de calibración de  $\text{Na}^+$ . Línea 589.6 (barras de error: desviación estándar)



**Figura 9.** Curva de calibración de Na<sup>+</sup>. Suma de las dos líneas 589 y 589.6nm (barras de error: desviación estándar)

**Tabla 5.** Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Na<sup>+</sup>

Parámetros	Pico 1	Pico 2	suma
$r^2$	0.99567	0.99905	0.99669
Pendiente [u.a/mg·L <sup>-1</sup> ]	0.31664	0.24268	0.54671
Intercepto [ua]	1699.35± 49.9	1233,16±13.77	2939.803± 71.14
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	1145 - 45000		
Número de puntos de SLR	8		
Señal de emisión [nm]	589.0	589.6	589.0 y 589.6
Repeticiones por punto (n)	3		

Para las curvas de calibración de los demás elementos, se siguió el mismo procedimiento realizado para el Na, utilizando las líneas: K(766.49 y 769.9nm); Ca(393.37 y 396.8nm) y para el magnesio se utilizaron las líneas Mg(279.55 y 280.26nm). En el anexo entre A1-A9 se muestran las gráficas de la variación de la intensidad de los espectros con la concentración y las curvas de calibración obtenidas para cada elemento. La tabla 6, 7 y 8 muestran los parámetros de ajuste de la regresión lineal para cada elemento.

**Tabla 6.** Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Mg<sup>++</sup>

Parámetros	Pico 1	Pico 2
$r^2$	0.99912	0.99975
Pendiente [u.a/mg·L <sup>-1</sup> ]	0.33584	0.22631
Intercepto [ua]	1354,19 ± 14.1	896,04792±8.38
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	1142 - 14097	
Número de puntos de SLR	5	
Señal de emisión [nm]	Mg I: 279.55	Mg I: 280.26
Repeticiones por punto (n)	3	

**Tabla 7.** Parámetros analíticos de las curvas de calibración de K<sup>+</sup>

Parámetros	Pico 1	Pico 2
$r^2$	0.99868	0.99196
Pendiente [u.a/mg·L <sup>-1</sup> ]	0.31176	0.20508
Intercepto [ua]	40.54 ± 30.6	-3.74±44.3
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	977.4 - 13684	
Número de puntos de SLR	5	
Señal de emisión [nm]	K I: 766.5	K I: 769.9
Repeticiones por punto (n)	3	

**Tabla 8.** Parámetros analíticos de las curvas de calibración de Ca<sup>++</sup>

Parámetros	Pico 1	Pico 2
$r^2$	0.99481	0.99611
Pendiente [u.a/mg·L <sup>-1</sup> ]	0.56495	0.42784
Intercepto [ua]	24.03 ± 164.6	31.88±121.7
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	1122.2 - 18836.7	
Número de puntos de SLR	5	
Señal de emisión [nm]	Ca I: 393.4	Ca I: 396.8
Repeticiones por punto (n)	3	

### 5.3 Cuantificación de Sodio en las muestras de trabajo

Los espectros de las muestras problema se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado en la construcción de las curvas de calibración y su concentración se obtuvo utilizando la ecuación de la curva de calibración. Con el fin de ampliar el número de muestras problema, se prepararon en laboratorio dos soluciones adicionales, Muestra 1 y 2 con concentraciones en el rango de trabajo.

La tabla 9 presenta los valores teóricos (concentración conocida), concentración experimental (concentración medida) y porcentaje de error entre ellas para el sodio (Na).

El menor error se obtuvo de la muestra denominada agua 1 con la línea 589.0 (con error de 0.03%) y el mayor error se dio para la muestra preparada en el laboratorio (Muestra 2) con la línea 589.6 (con error de 11.5%). Para las muestras de aguas de producción 1 y 2 los errores más bajos son 0.03 y 0.1%, con la línea 1 respectivamente. Para la muestra biológica de orina de 24 horas de una persona adulta se obtuvo una cuantificación dentro del rango de concentraciones normal, para las dos líneas y para la suma, los valores obtenidos oscilan entre 3907.6 y 4096.7ppm. En la muestra biológica de suero sanguíneo se tiene un error de 0,84% con la suma de las dos líneas, sin haber realizado preparación previa de la muestra. Finalmente, para las dos soluciones preparadas en el laboratorio 1 y 2, se obtuvieron errores de 0.3 y 11,5% con la línea 2 (589.6nm) respectivamente, evidenciando un menor error a concentraciones mayores de Na, donde contribuyo a la disminución del efecto matriz causado por los diferentes elementos presentes en este tipo de muestras (salmueras), donde el error disminuyó significativamente.

**La Tabla 9.** Determinación de la concentración de Na en diferentes muestras.

Muestra Concentración[ppm]	Teórica	Experimental			%Error		
		589nm	589.6nm	Suma	589nm	589.6nm	Suma
Agua 1	4132	4133.2	4470.8	4364.0	0.03	8.2	5.6
Agua 2	6377	6383.6	6341.6	6498.9	0.1	0.6	2.0
Orina 24-horas	920- 5060	3907.6	4096.7	4068.3	-----	-----	-----
Suero sanguíneo	3229.2	3185.1	3088.1	3202.2	1.37	4.37	0.84
Muestra 1	27480	28193.1	27563.1	28550.4	2.6	0.3	3.9
Muestra 2	2290	2091.0	2026.5	2097.2	8.7	11.5	8.4

#### 5.4 Cuantificación de Mg en las muestras de trabajo

Utilizando el mismo procedimiento del ítem anterior y teniendo en cuenta que las muestras agua 1 y agua 2 tienen concentraciones muy bajas, se prepararon tres soluciones (siguiendo los lineamientos de preparación de muestras), Muestra 3, 4 y 5, cuyas concentraciones fueron calculadas con el mismo procedimiento que el Na y se muestran en la tabla 10. El porcentaje de error está en el rango 0.68– 24.1%, siendo el menor para la muestra 5 (con un error de 0.68% con la línea 1 de 279.55nm) y el mayor para la muestra 3 (error del 24.1%, para la línea 2 de 280.26nm), se obtiene los mayores errores para la máxima concentración (11934.5ppm), y este valor está fuera de rango de concentraciones para este tipo de muestras.

**La Tabla 10.** Determinación de la concentración de Mg<sup>++</sup> en diferentes muestras.

Muestra Concentración[ppm]	Teórica	Experimental		%Error	
		279.55 nm	280.26 nm	279.55 nm	280.26 nm
Muestra 3	11934.5	10424.3	9063.0	12.6	24.1
Muestra 4	7619.6	7103.9	7193.5	6.77	5.6
Muestra 5	3487.7	3463.8	3320.5	0.68	4.8

### 5.5 Cuantificación de K Y Ca

En forma similar a lo sucedido en el magnesio, las muestras para estos analitos fueron preparadas en el laboratorio y sus concentraciones se muestran en las tablas 11 y 12 e identificadas como muestra 6 y muestra 7 para el potasio, muestra 8 y 9 para el calcio. Para el Calcio, se analizó la muestra agua 2 que tiene concentración dentro del rango de trabajo. Como puede verse, el error varía entre 2.2- 43.7% para Potasio y 2.6- 21.4% para el Calcio.

Como una forma de medir concentraciones fuera del rango de trabajo de la curva de concentración, se utilizó el método de adiciones o mezclas. Este procedimiento se realizó para  $K^+$  y  $Ca^{++}$ , debido que estos dos elementos contienen concentraciones menores de rango de trabajo de las curvas de calibración. Las muestras se identificaron como Mezcla 1 para el  $K^+$  y Mezcla 2 para  $Ca^{++}$  y el método de trabajo se describe a continuación.

**La Tabla 11.** Determinación de la concentración de K en diferentes muestras.

Muestra Concentración[ppm]	Teórica	Experimental		%Error	
		766.5 nm	769.9 nm	766.5 nm	769.9 nm
Muestra 6	11729.5	11990.1	12707.5	2.2	8.3
Muestra 7	5473.6	5795.8	6240.9	5.9	14.0
Orina 24-horas	936- 2808	1434.0	1449.7	-----	-----
Mezcla 1	106	---	152.3	---	43.7

**La Tabla 12.** Determinación de la concentración de  $Ca^{++}$  en diferentes muestras.

Muestra Concentración[ppm]	Teórica	Experimental		%Error	
		393.4 nm	396.8 nm	393.4 nm	396.8 nm
Agua 2	1430	1237.1	1124.2	13.5	21.4
Muestra 8	10019.5	9760.1	9622.9	2.6	3.95
Muestra 9	5219,6	5050.3	4813.3	3.24	7.8
Mezcla 2	645	-----	526.8	-----	18.3

El volumen total de la mezcla fue 3mL (se mantiene constante) y las relaciones de volúmenes se presentan en la tabla 13. El Volumen 1, corresponde a la muestra de trabajo agua 2, cuya concentración de potasio ( $K^+$ ) es 106ppm y para calcio ( $Ca^{++}$ ) se preparó una solución de 645ppm, se tomarán como muestras (desconocidas) y se mezclarán con una muestra de concentración de 7037.6 ppm para el potasio siendo este el volumen 2, siendo esta una solución preparada en el laboratorio, siguiendo los procedimientos descritos. Para el calcio la solución preparada para la mezcla es de 10019.5ppm.

**Tabla 13.** Relación de volúmenes utilizados para las mezclas

Volúmenes para mezclas	
Volumen 1	Volumen 2
2,5	0,5
2	1
1,5	1,5
1	2

Por medio de la definición de molaridad y resolviendo el número de moles de soluto (Poulsen, 2010), se tiene:

$$\text{Moles de soluto} = (\text{molaridad}) (\text{litros de solución})$$

Para los analitos, se tiene que:

$$N_1 = C_1V_1 \quad \text{y} \quad N_2 = C_2V_2$$

Para la mezcla se tiene:

$$C_f V_T = C_1 V_1 + C_2 V_2$$

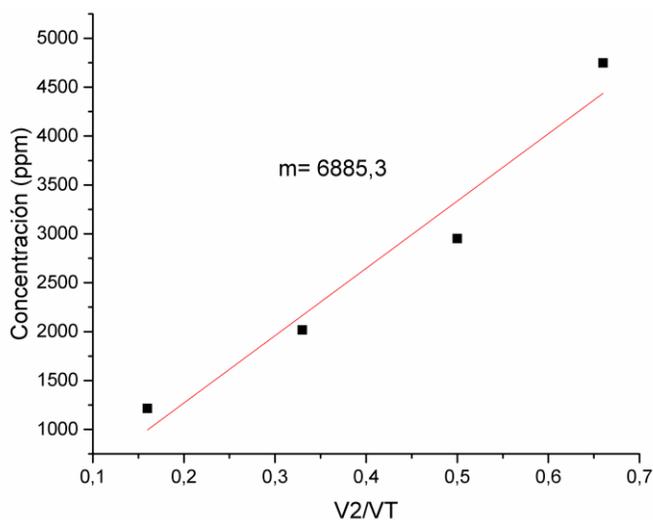
Donde  $C_f$  y  $V_T$  corresponden a los valores de concentración y volumen de la mezcla. Haciendo una pequeña transformación se obtiene la ecuación 25:

$$C_f = \frac{(C_2 - C_1)V_2}{V_T} + C_1 \quad (25)$$

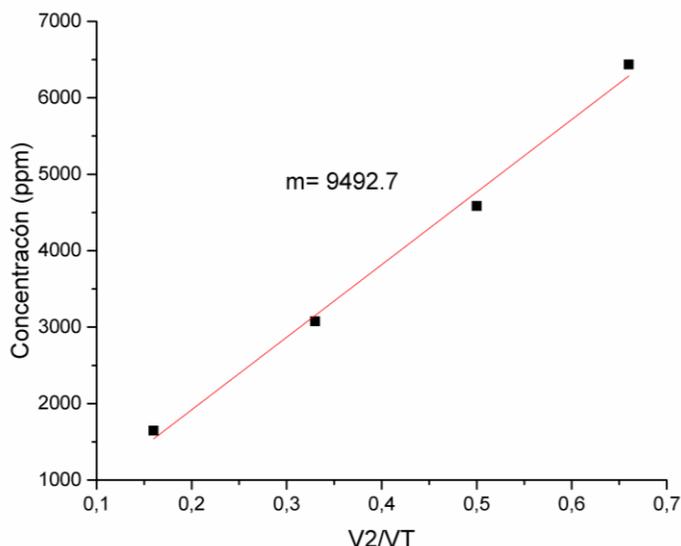
Es decir, haciendo una gráfica de  $C_f$  versus  $(V_2/V_T)$ , se puede obtener la concentración 1.

Para determinar la concentración de la mezcla ( $C_f$ ) se adquiere el espectro de cada mezcla de volúmenes y se utiliza la curva de calibración respectiva.

La figura 10 se muestra la recta obtenida para el Potasio, siguiendo lo descrito anteriormente y se obtuvo una concentración de la mezcla igual a 152.3ppm con error de 43.7%, igualmente para el calcio en la Figura 11 se observa la recta obtenida con el método de adiciones y se obtuvo una concentración de 526.8ppm con error de 18.3%, esto indica que el método de adiciones fue más preciso para el calcio debido a que la concentración a determinar es de 645ppm en comparación con la del Magnesio siendo esta de 106ppm.



**Figura 10.** Curva concentración vs  $V_2/V_T$ , mezcla de soluciones KCl (Cloruro de Potasio), línea 766.5nm.



**Figura 11.** Curva concentración vs  $V_2/V_T$ , mezcla de soluciones  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cloruro de calcio dihidratado, línea 396,8nm)

Para el Potasio el menor error se obtuvo para la muestra 1 con 2,2% y la de mayor error la muestra denominada mezcla 1 con 43,7%, para el Calcio la muestra con menor error es la muestra denominada Muestra 8 con 2,6% de error con la línea 1 de 393,4 nm, la muestra de mayor error es el agua 2 con 21,4% de error con la línea 2 de 396,8 nm. Para las muestras 9 de Ca se obtuvo un menor error de 3,24% con la línea 1 (393,4nm) y para la muestra 8 un error de 3,95% con la línea 2 (396,8nm), para el agua de producción identificada como agua 2 el error fue el mayor para el Calcio para ambas líneas 1 y 2, esto posiblemente debido que esta agua de producción contiene mayores concentraciones de los demás elementos, además el error tan grande de 21,4% del calcio está relacionado con que se encuentra en el límite del rango de trabajo de la curva de calibración siendo la cuantificación de 1430ppm y el límite de rango de trabajo de 1122,2ppm. El análisis a la muestra de orina para la concentración de potasio dio dentro del rango normal de concentraciones para una persona adulta con una muestra de orina de 24 horas (Jensen, Susana & Martínez, 2011), siendo este la mayor concentración de 1449,7ppm.

Para las dos mezclas denominadas mezcla 1 y 2 se ve una gran diferencia en la cuantificación donde la mezcla 1 obtuvo un error mayor de 43.7%, siendo esta mezcla entre el agua de producción agua 2 con una concentración de 106ppm de potasio ( $K^+$ ), esto posiblemente fue de los factores para que el error aumentara tanto, primero la baja concentración de 106ppm estando alejado del límite del rango de trabajo de la curva de calibración de 977.4ppm. Y para la mezcla 2 siendo esta mezcla de soluciones preparadas en el laboratorio y una concentración final de 645ppm, esta mezcla con un error de 18.3% este error más bajo se debe a que la mezcla no contiene más elementos que afecten a la señal emisora y que la concentración esta más cerca al límite del rango de trabajo de la curva de calibración de 1122.2ppm

## 6. Conclusiones

La técnica de ionización y generación de spray en papel IPS permitió obtener flujos estables de microgotas después de 30 s de suministrar la muestra líquida en la punta papel-bronce con una distancia de 5mm, siendo esto muy importante porque se logró eliminar la mayoría de las dificultades que la técnica tiene LIBS en el momento de la interacción pulso láser-muestra líquida.

El acople de las dos técnicas LIBS-IPS, y la metodología propuesta para realizar análisis cuantitativo de muestras líquidas a altas concentraciones, dieron resultados muy favorables ya que en la mayoría de los análisis cuantitativos el error está en un rango de 2 a 10%, y resaltando que las muestras no tuvieron ningún tipo de filtrado y reducción de su concentración antes de su análisis.

El elemento con mejores predicciones de concentración fue el  $\text{Na}^+$ , esto debido a que este elemento es el que presenta mayor concentración tanto en el agua de producción como en orina y suero sanguíneo, demostrando que la técnica LIBS-IPS es altamente eficiente para análisis cuantitativos de altas concentraciones de hasta 45000ppm.

Se evidenció que para bajas concentraciones la técnica IPS-LIBS tiene dificultades para detectar señal, por lo que se realizaron mezclas que se encontraban en el rango de trabajo, con el fin de cuantificar concentraciones por debajo del rango de trabajo para el Ca y K, siendo este procedimiento eficiente con errores menores al 44%.

La sencillez de las dos técnicas indica que es posible con más investigaciones la fabricación de un dispositivo portátil con la capacidad de realizar mediciones in situ, de los elementos de interés para su análisis cuantitativo y cualitativo con alta precisión.

## **7. Recomendaciones**

La técnica desarrollada demostró ser muy eficiente para la cuantificación de la concentración a altas concentraciones de más de 1000ppm y hasta 45000ppm, sin ninguna preparación de la muestra, pero se plantea la posibilidad de mejorar esa cuantificación para concentraciones menores a 1000 ppm con una fuente de mayor voltaje siendo posiblemente un mayor arrastre de los iones de interés a la punta y generando un microfluido más estable.

Utilizando dos fuentes una negativa y otra positiva se podría lograr el arrastre de aniones como el cloro para su identificación y cuantificación.

**Bibliografía**

- Aguilar, A. H. 2017 "Characterization and Analysis of Paper Spray Ionization of Organic Compounds". *Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yale University, 17 Hillhouse Ave., New Haven, CT 06511, USA, DOI: 10.1007/s13361-017-1826-5*
- Agurto, E., 2012 "Mejoras en el tratamiento de agua de inyección para campos maduros de petróleo usando microburbujas de gas natural". Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería de Petróleo gas Natural y Petroquímica, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima.
- Arenas. A., Gutierrez. N., Cabanzo. R., & Mejia. E, (2012) " A methodology for synthesis of reduced graphene oxide membranes for desalination of produced water" *Journal of Physics:series 1159 (2019) 012005, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia*
- Aras. N., Yesiller. S. U., Ates. A & Yalcin. S, (2012) "Ultrasonic nebulization-sample introduction system for quantitative analysis of liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy" *İzmir Institute of Technology, Faculty of Science, Chemistry Department, Turkey. doi:10.1016/j.sab.2012.06.017*
- Álvarez, A, C., Murrillo, F., Acevedo, R, L, (2014) "Evaluación analítica para la determinación de arsénico y selenio en aguas por espectroscopía de absorción atómica, Vol. 31, No.1, pp. 10-14.
- Bailey, A.G., 1988. "Electrostatic Spraying of Liquids", *Research Studies Pre*, 1 edition
- Ball, I. 2012. "Produced Water Treatment: Yesterday, Today and Tomorrow", *Oil and Gas Facilities*. 1 (1): 29-30

- Baudelet, M. y Smith, B. W. (2013). "The first years of laser-induced breakdown spectroscopy". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(5), 624-629.
- Bauer, H. E., Leis, F. y Niemax, K. (1998). "Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13), 1815-1825.
- Cahoon, M Erica & Almirall, R Jose, 2012. " Quantitative Analysis of Liquids from Aerosols and Microdrops Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy". *Department of Chemistry and Biochemistry and International Forensic Research Institute, Florida International University*
- Carranza, J. E. y Hahn, D. W. (2002). Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4), 779-790.
- Chen, C.H. (2011)"Electrohydrodynamic stability," in *Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems*"(Ed. A. Ramos), Springer, pp. 177-220
- Cherney, L.T. (1999)"Struscture of taylor cone-joets: limit of low flow rates" *Journal of Fluid Mechanics*. 378, pp. 167-196
- Choi J, Kim Y-J, Lee S, Son SU, Ko HS, Nguyen VD, Byun D (2008) "Drop-on-demand printing of conductive ink by electrostatic field induced inkjet head" *Appl Phys Lett* 93:193508
- Clopeau, M, Prunet-Foch B. 1989. "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode", *Journal of Electrostatics*, 22(2):135-159.
- Collins, A. G. 1975. "Geochemistry of Oilfield Water", *Elsevier Scientific Publishing Company*.  
New York
- Cremers, D. A. (1987). "The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy". *Applied Spectroscopy*, 41(4), 572-579.

- Creemers, D.A.; Radziemski, L.J. and Loree, T.R. 1984. "Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark". *Appl. Spectrosc*, 38 (5): 721-729
- Cristoforetti, G, De Giacomo, A, Dell'Aglio, M, Legnaioli, S, Tognoni, E, V. Palleschi, V, and Omenetto, N. "Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the mcwhirter criterion," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, 2010.
- DuPont, R. L. Drugged Driving Research: A White Paper; Office of National Drug Control Policy, Drugged Driving, National Institute on Drug Abuse: Bethesda, MD, March, 2011. Retrieved from [http:// www.whitehouse.gov/sites/default/files/ondcp/issues-content/ drugged-driving/nida\\_dd\\_paper.pdf](http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/ondcp/issues-content/drugged-driving/nida_dd_paper.pdf).
- Duraisamy N, Muhammad NM, Kim H-C, Jo J-D, Choi K-H (2012) "Fabrication of TiO<sub>2</sub> thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing. *Thin Solid Films*" 520:5070–5074
- Ecopetrol, 2016. Reporte integrado de gestión sostenible, 2015. Bogotá
- Fernández, M. J (2007) "The fluid dynamics of Taylor cones. *Annu Rev Fluid Mech* " 39:217–243
- Garcimuño, M., Díaz. P & Diego M. (2013) "Determinación de sodio en agua mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser" *Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), VOL. XXIV N° 47 (219 - 230)*
- Griem, H. (1974) "Spectral line broadening by plasmas, acad," Press, New York.
- Järvinen, S. T., Saari, S., Keskinen, J. y Toivonen, J. (2014). "Detection of Ni, Pb, and Zn in water using electrodynamic single-particle levitation and laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B*, 99(9), 9-14.
- Jensen, A., Susana, M., Martínez, P "Sodio urinario como marcador bioquímico de la ingesta

- estimada de sal en niños y adolescentes”, Incorporada al Chemical Abstract Service. Código bibliográfico: ABCLDL, *Acta Bioquím Clín Latinoam* 2011; 45 (2): 279-85.
- Lechler.,H,2018“generación de un spray convencional”, recuperado de <http://www.lechler.com/es/tecnologia-basica-de-boquillas/rociar-el-personaje>
- López, E. K, Mejía, E & Cabanzo, R. 2007. "Implementación de un Montaje Experimental para la técnica LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) Basado en el Espectrómetro hr4000 (De Ocean Optics)". *Universidad Industrial de Santander, Escuela de Física, A. A.* 678
- Kunze, H. J. 2009. “Introduction to plasma spectroscopy” Springer Science & Business Media, vol. 56.
- Manrique, A., Fernando, E., & Penagos, V. (2018) “Effect of the use of production water of petroleum industry in agricultural and livestock activities”, *Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria*, pp. 403-420. <https://doi.org/10.21930/rcta.vol19num2art:1016>
- Mancilla, R., Mesa, H., 2012. “Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo petrolero”. Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería Físico-Químicas, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Miziolek, A Palleschi, V and Schechter, I. 2006. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications". *Cambridge University Press. New York*
- Multari, R. A., Cremers, D. A. y Bostian, M. L. (2012). "Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the differentiation of pathogens and viruses on substrates". *Applied Optics*, 51(7), B57-B64.
- Nguyen TK, Nguyen VD, Seong B, Hoang N, Park J, Byun D (2014) “Control and improvement of jet stability by monitoring liquid meniscus in electrospray and electrohydrodynamic jet” *J Aerosol Sci* 71:29–39Pardo

Organización Mundial de la Salud, Relación del agua, el saneamiento y la higiene con la salud

[Internet]. Disponible en: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/facts2004/es/](http://www.who.int/water_sanitation_health/facts2004/es/).

Consultado en noviembre del 2015.

Pardo, D. S., Rojas, T. D., Rondan, F., & Almasa. M. E., "Biodegradación de fenol en aguas

tratadas de la industria petrolera para re-uso en cultivos agrícolas". *Revista de Biología*

*Tropical* Vol. 65 (2): 685-699. Universidad Nacional de Colombia

Ping, Z. Z., Ning, L. X., & Jun, Z. Y. (2014). "Ambient Ionization-Paper Spray Ionization and Its Application" *School*

*of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China.* pp

42(1), 145–152

Phipps, C. R., Luk i anchuk, B. S. (2007), *Laser ablation and its applications* (Springer, New York,

N.Y.,).

Poulsen, T. (2010). *Introduction to Chemistry*, p 125-126. Editorial Createspace

Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, C. and Gonzalez, J." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*"

19, 9, 1084 (2004).

Spy, R. D., Sebastiaan Frans Teunissen, F. S., Ren, Y., Zheng Ouyang, Z. (2014) "Paper Spray

and Extraction Spray Mass Spectrometry for the Direct and Simultaneous Quantification of

Eight Drugs of Abuse in Whole Blood" [dx.doi.org/10.1021/ac5016408](https://doi.org/10.1021/ac5016408), 86, 7712–7718

Subramani A & Jacangelo J. G. 2015 Emerging desalination technologies for water

treatment: A critical review *Water Research* **75** 164–187

Taylor, G., 1974 "Disintegration of water droplet in electric field" *Proceedings of the Royal Society*

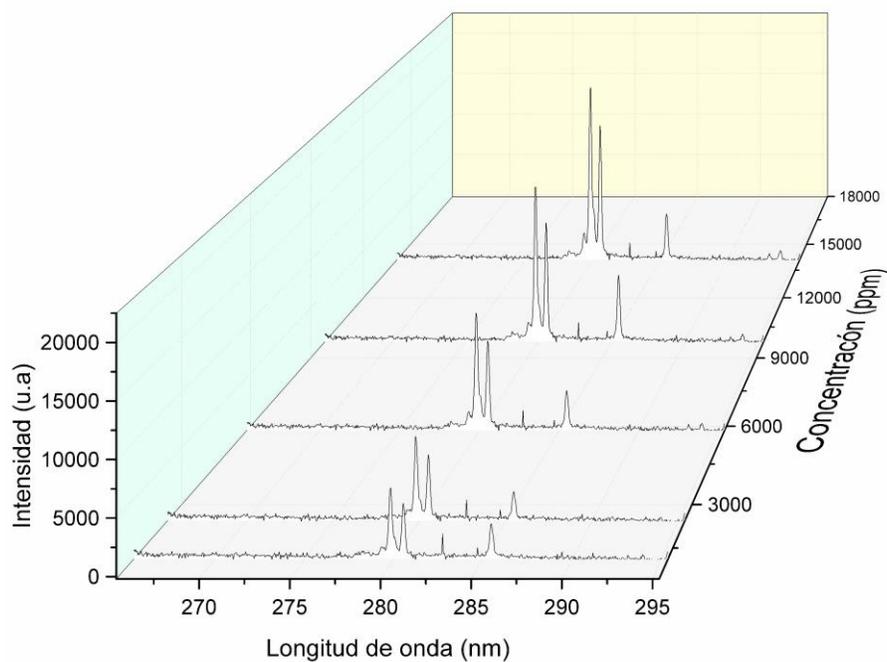
*of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 280(138):383-397

treatment: A critical review *Water Research* **75** 164–187

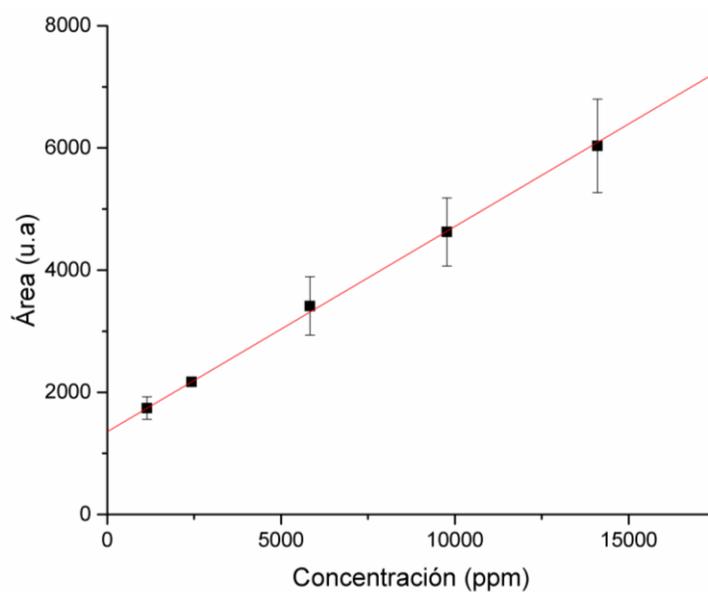
- Thomson, B.A., Iribarne, J. V., (1979) "Field-induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric-pressure" *Journal of Chemical Physics*, 71(11): 4451-4463
- Tunarosa, F., (2013) "Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos en agua de formación mediante espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS). Universidad Industrial de Santander, Santander- Colombia
- Zelany, J., (1914) " The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatics method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3(2):69-91
- Zeng, J. Z. (2011). " Non-Linear Electrohydrodynamics in Microfluidic Devices" *Hewlett-Packard Laboratories, Hewlett-Packard Company, 1501 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94304, USA.*
- Zhi-Ping, Z., Xiao-Ning, L., Ya-Jun, Z. (2014), "Ambient Ionization-Paper Spray Ionization and Its Application" School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China, 42(1), 145–152.

## Anexos

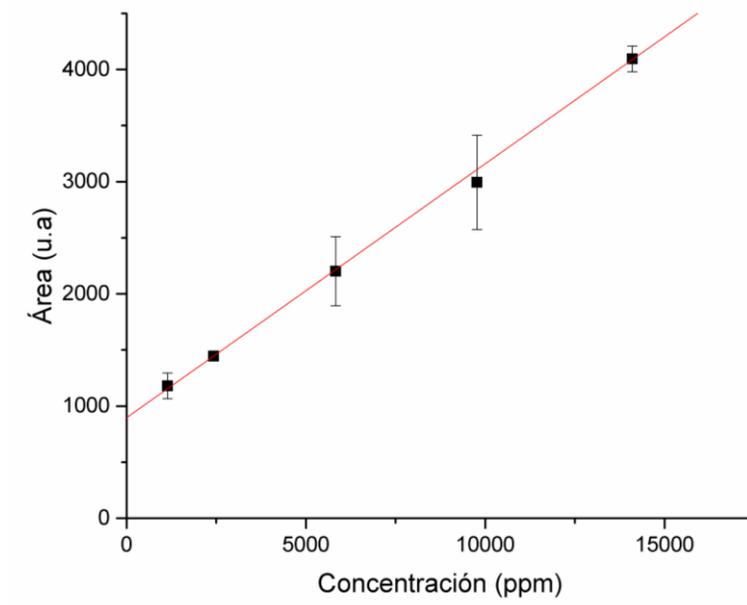
### Anexo A.1 Variación de la intensidad del espectro del $Mg^{++}$ con la concentración

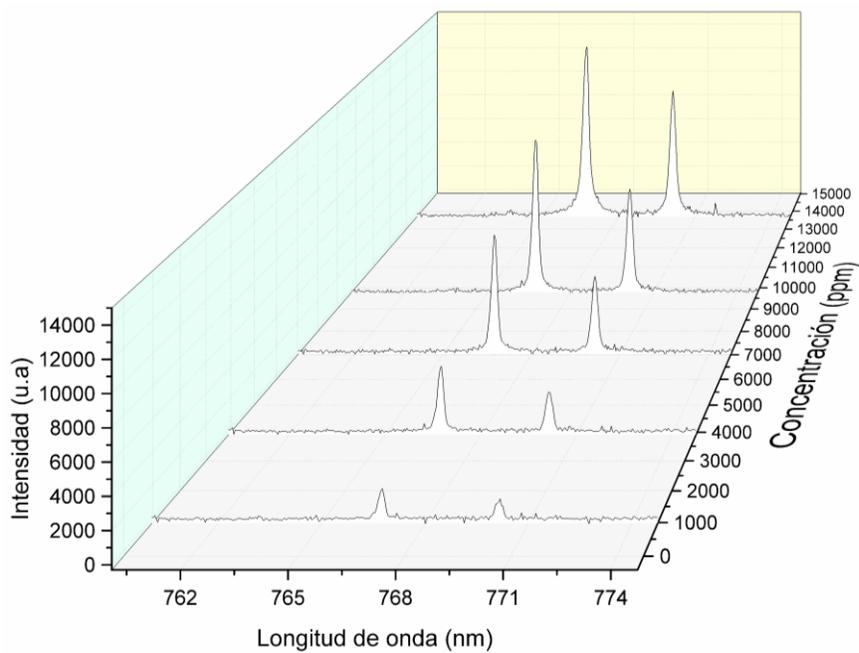
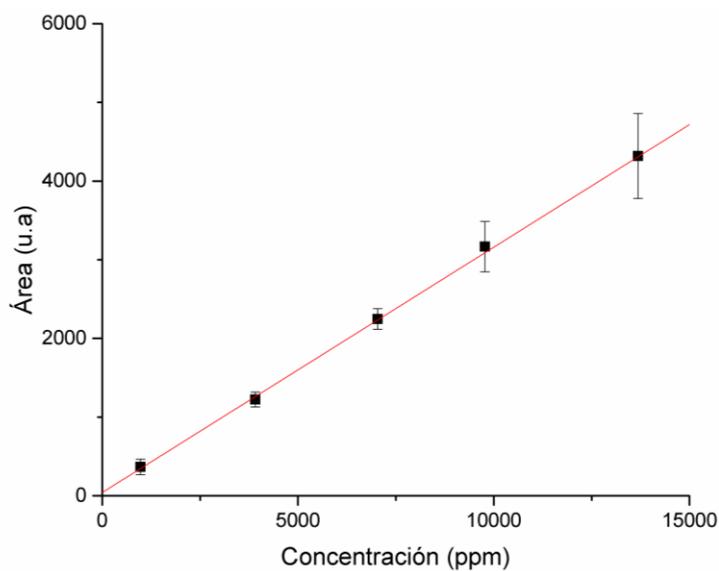


### Anexo A.2 Curva de calibración de Mg. línea 279.55nm (barras de error: desviación estándar)

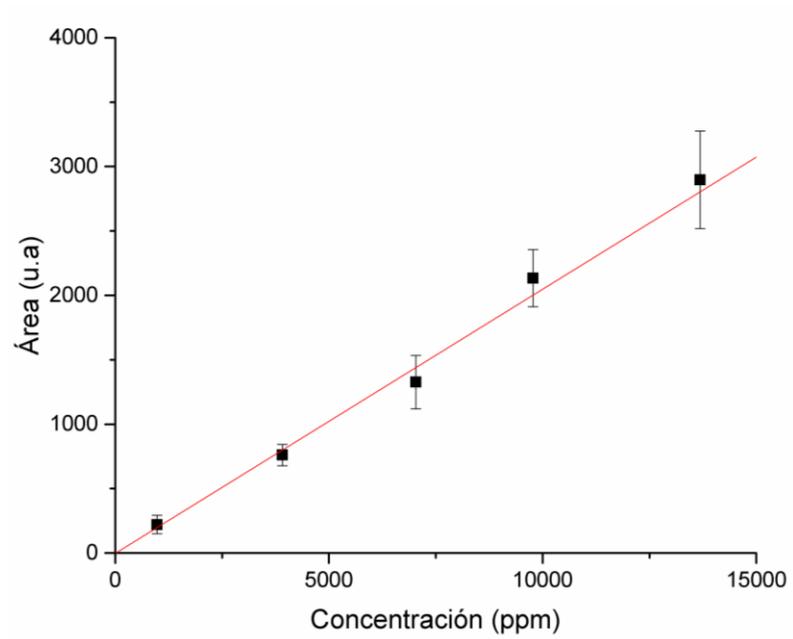


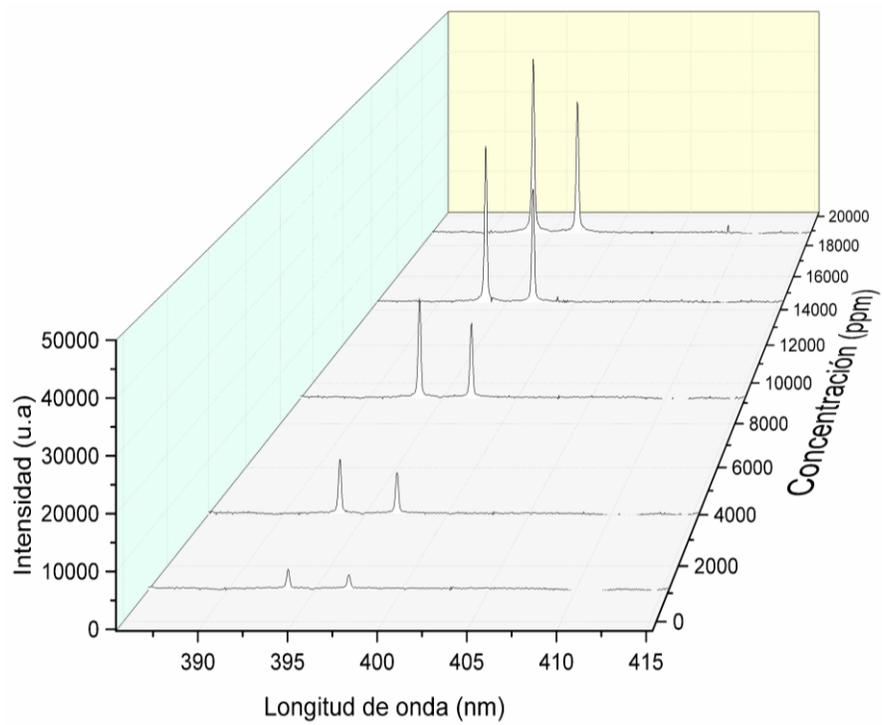
**Anexo A.3 Curva de calibración de Mg. línea 280.26nm (barras de error: desviación estándar)**



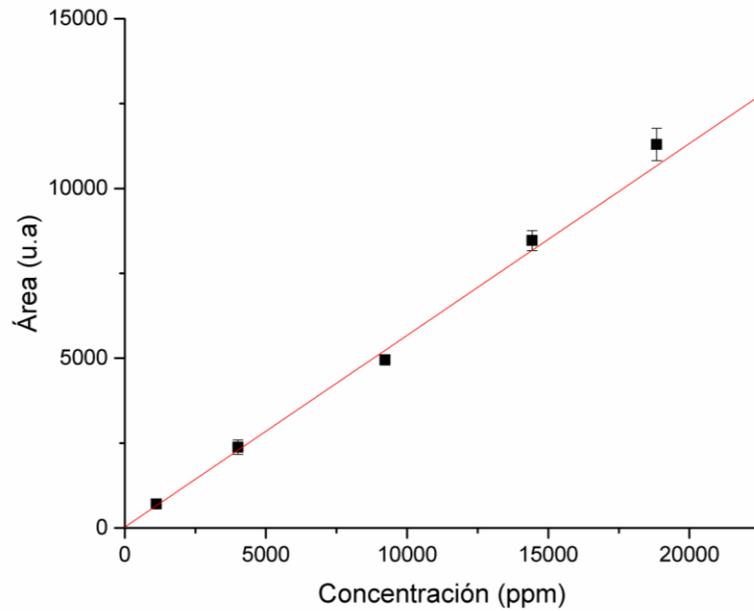
**Anexo A.4 Variación de la intensidad del espectro del  $K^+$  con la concentración****Anexo A.5 Curva de calibración de K. línea 766.5 nm (barras de error: desviación estándar)**

**Anexo A.6 Curva de calibración de K. línea 769.9 nm (barras de error: desviación estándar)**



**Anexo A.7. Variación de la intensidad del espectro del  $\text{Ca}^{++}$  con la concentración**

**Anexo A.8. Curva de calibración de  $\text{Ca}^{++}$ . Línea 393.4nm (barras de error: desviación estándar)**



**Anexo A.9 Curva de calibración de  $\text{Ca}^{++}$ . Línea 396.8nm (barras de error: desviación estándar)**

