

**ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA DE ELEMENTOS
METÁLICOS Y PREDICCIÓN ESTRUCTURAL EN MUESTRAS MINERALES
EMPLEANDO LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR
LÁSER (LIPS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.**

LUIS JESÚS MOTTA PARADA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA DE ELEMENTOS
METÁLICOS Y PREDICCIÓN ESTRUCTURAL EN MUESTRAS MINERALES
EMPLEANDO LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR
LÁSER (LIPS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.**

LUIS JESÚS MOTTA PARADA

**Trabajo de grado para optar al título de
QUÍMICO**

Director:

ENRIQUE MEJÍA OSPINO.

Qco, Ph.D.

Codirector:

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTINEZ.

Qco, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

A mi madre y hermanos por su apoyo incondicional.

A mi familia y amigos..... Gracias.

Luis Jesús.

AGRADECIMIENTOS.

A mi familia por todo el apoyo emocional y económico ofrecido en todas las etapas de mi vida.

A los doctores Enrique Mejía, José Antonio Henao y Rafael Cabanzo por la orientación en el desarrollo de este trabajo de grado.

A mis compañeros de carrera e integrantes del LEAM que de una u otra forma han hecho de mi proceso de formación una experiencia agradable.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	22
1.1 EL PLASMA.....	22
1.2 RADIACIÓN LÁSER.....	22
1.3 DESCRIPCIÓN DEL LÁSER IÓNICO.....	23
1.3.1 Emisión y absorción de la luz.....	23
1.3.2 Inversión de la población	24
1.4 GENERACIÓN DE UN HAZ LÁSER.....	26
1.5 Nd:YAG COMO MEDIO ACTIVO.....	27
1.6 FUNDAMENTOS DE LIPS.....	28
1.6.1 LIPS como técnica de identificación elemental.....	28
1.6.2 Ablación láser y formación del plasma en sólidos.....	28
1.7 EQUIPO DE ANÁLISIS LIPS.....	31
1.7.1 El láser.....	32
1.7.2 Cámara de ablación.....	32
1.7.3 Montaje óptico.....	32
1.7.4 Espectrógrafo y detector	33
1.8 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA.....	33
1.9 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL (LTE).....	34
1.10 QUIMIOMETRÍA.....	36
1.10.1 Calibración multivariable	36
1.10.2 Clasificación de los métodos de calibración multivariable.....	37
1.10.3 Construcción de modelos de calibración multivariable.....	37
1.10.4 Técnicas de pretratamiento de datos.....	38
1.10.5 Métodos basados en reducción de variables.....	41

1.10.6 Análisis por componentes principales (PCA).	41
1.11 MINERALES.	43
1.11.1 Concepto general.	43
1.11.2 Cristalinidad	44
1.11.3 Clasificación mineral	44
1.12 ESTADO DEL ARTE.	49
2. PARTE EXPERIMENTAL.	56
2.1 METODOLOGÍA.	56
2.1.1 Preparación de muestras	57
2.1.2 Montaje experimental.	58
2.1.3 Análisis de la evolución temporal del plasma.	60
2.1.4 Adquisición de datos.	65
2.1.5 Análisis de datos	65
2.1.6 Análisis cualitativo.	65
2.1.7 Determinación de la temperatura del plasma.	66
2.1.8 Determinación de la relación estequiométrica	66
2.1.9 Análisis quimiométrico.	67
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	70
3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.	70
3.2 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA.	73
3.2.1 Cálculo de la temperatura del plasma para $\lambda=1064\text{nm}$	73
3.2.2 Cálculo de la temperatura del plasma para $\lambda=532\text{nm}$	74
3.3 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA.	76
3.4 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO.	80
3.4.1 Pretratamiento de datos.	80
3.4.2 Análisis por componentes principales (PCA).	82
4. CONCLUSIONES.	96
5. RECOMENDACIONES.	97
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	98
7. ANEXOS.	106

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la inversión de la población.....	25
Figura 2. Esquema de un láser.....	26
Figura 3. Niveles de energía para el Nd^{+3}	27
Figura 4. Representación esquemática de los diferentes procesos que ocurren cuando se produce la interacción de la radiación proveniente del láser con la muestra.....	29
Figura 5. Visión esquemática de la evolución temporal del plasma en LIPS.	31
Figura 6. Diagrama esquemático del sistema LIPS a emplear. (L) Láser pulsado de Nd:YAG; (CL) lente de enfoque hecho de cuarzo; (T) Cámara de ablación; (CL) lente de captura hecho de cuarzo; (FOC) fibra óptica; (S) espectrógrafo y detector(AD).....	32
Figura 7. a). Diagrama que ilustra los dos componentes principales PC1 y PC2, para las variables X1 y X2. b). Puntos referidos a los ejes del componente principal (•) indica los puntos de datos, (°) su proyección sobre los ejes).	43
Figura 8. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.	50
Figura 9. Instrumento portátil LIPS (Tracer 2100) desarrollado por Advanced Power Technologies Inc.....	51
Figura 10. Instrumento portátil LIPS desarrollado para aplicaciones <i>in-situ</i>	51
Figura 11. TRACERTM2100 y la cámara donde se muestra el posicionamiento automático multi-muestras.....	52
Figura 12. Equipo móvil LIPS empleado para el estudio <i>in-situ</i> de masas fundidas de minerales a 1600°C.	53
Figura 13. A). Sistema LIPS del laboratorio ARL.B), Sistema LIPS portátil prototipo de Ocean Optics Inc.	55

Figura 14. Esquema de la ruta metodológica.....	56
Figura 15. Elementos empleados para la preparación de las pastillas: a). Troquel y b) Prensa.....	58
Figura 16. Láser Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).	58
Figura 17. Cámara de ablación.....	59
Figura 18. Lente de 10cm de distancia focal.....	59
Figura 19. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD.....	60
Figura 20. Espectros LIPS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo, manteniendo constante el tiempo de integración (centro de cámara en 290.69nm, $\lambda=532\text{nm}$): a) $t_d=0.5\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$. b). $t_d=2.5\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$ y c). $t_d=4.0\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$	61
Figura 21. Espectro LIPS de la muestra 1 obtenido empleando el primer armónico del láser Nd:YAG, entre 200-900nm en atmósfera de aire.	63
Figura 22. Estudio de la evolución temporal del plasma basado en el análisis de las líneas de emisión de la especies Si(I) ($\lambda=288.16\text{nm}$), Ca(I)($\lambda=317.93\text{nm}$) y Zn(I)($\lambda=330.23\text{nm}$): a). Empleando el primer armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) y b). Empleando el segundo armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$).	64
Figura 23. Estudio de la evolución temporal del plasma basado en el análisis de las líneas de emisión de la especies Si(I) ($\lambda=288.16\text{nm}$), Ca(I)($\lambda=317.93\text{nm}$) y Zn(I)($\lambda=330.23\text{nm}$): a). Empleando el primer armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) y b). Empleando el segundo armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$)	64
Figura 24. Espectros LIPS de algunas muestras mineralógicas, donde se resalta la zona espectral en la que se evidencian posibles emisiones moleculares ($\lambda=532\text{nm}$).....	72
Figura 25. Curvas de eficiencia óptica del espectrógrafo Shamrock 500i.....	75
Figura 26. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 1(70%) y el PC2 (20%) para datos espectroscópicos obtenidos con $\lambda=532\text{nm}$	83

Figura 27. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1(70%) y el PC2 (20%) donde se observa la influencia de cada PC sobre las matrices 3, 4, 11 y 12.	85
Figura 28. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2(20%) y el PC4 (3%) donde se identifica el cuarzo como mineral predominante en las mezclas 11 y 12.....	86
Figura 29. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1(70%) y el PC3 (4%) donde se identifica la región de calcita como mineral predominante en las mezclas 3 y 4.	87
Figura 30. Gráfico de la elipse de Hotelling T^2 aplicado a las 12 mezclas mineralógicas: a). PC 1 (70%), PC 3(4%) y b). PC 2 (20%), PC 4 (3%) para $\lambda=532\text{nm}$	88
Figura 31. Gráfico de influencia para las 12 muestras mineralógicas ($\lambda=532\text{nm}$). .	89
Figura 32. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1 (77%) y el PC2 (11%) para datos espectroscópicos obtenidos en $\lambda=1064\text{nm}$	91
Figura 33. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 1(77%) y el PC2 (11%) donde se observa la influencia de cada PC sobre las matrices de cuarzo, corindón y caolinita.....	92
Figura 34. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2 (11%) y el PC 5 (1%) donde se resalta la región para identificar cuarzo con $\lambda=1064\text{nm}$	93
Figura 35. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2(11%) y el PC 6(0.6%) donde se resalta la región para identificar corindón con $\lambda=1064\text{nm}$	93
Figura 36. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 3(7.3%) y el PC 7(0.4%) donde se resalta la región para identificar caolinita con $\lambda=1064\text{nm}$	94
Figura 37. Gráfico de la elipse de Hotelling T^2 aplicado a las 18 mezclas mineralógicas para el conjunto (PC1, PC2) con $\lambda=1064\text{nm}$	94

Figura 38. Gráfico de influencia para las 18 muestras mineralógicas ($\lambda=1064\text{nm}$).

.....95

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis de muestras minerales por DRX tomado como referencia.	57
Tabla 2. Parámetros operacionales del láser Nd:YAG.....	59
Tabla 3. Información sobre las lentes empleadas.....	60
Tabla 4. Especificaciones del espectrógrafo Shamrock empleado en el estudio...60	
Tabla 5. Grupo de líneas de emisión atómica seleccionadas para evaluar la evolución temporal del plasma.....	62
Tabla 6. Composición en %p/p de muestras empleadas en PCA ($\lambda=1064\text{nm}$).....	67
Tabla 7. Composición en %p/p de muestras empleadas en PCA ($\lambda=532\text{nm}$).....	68
Tabla 8. Lista de elementos metálicos identificados en los espectros LIPS de las muestras mineralógicas.	70
Tabla 9. Lista de líneas de emisión atómica empleadas para confirmar la presencia de los metales en el plasma.....	71
Tabla 10. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de la especie Zn (I) usadas para determinar la temperatura del plasma.	73
Tabla 11. Temperatura de la pluma plasmática para el primer armónico del láser Nd: YAG obtenida por el método de las dos líneas.	73
Tabla 12. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de la especie Zn (I) usadas para determinar la temperatura del plasma.	74
Tabla 13. Temperatura de la pluma plasmática para el segundo armónico del láser Nd: YAG obtenida por el método de las dos líneas.	75
Tabla 14. Parámetros espectroscópicos de las especies Al(I),Ca(I), Si(I) y Zn(I) usados en la determinación de los coeficientes K_t	76
Tabla 15. Coeficientes K_t de las especies Al (I), Ca (I), Si (I) y Zn (I) obtenidos con una T.P= 10158.52 ± 543.37 [K] para $\lambda=1064\text{nm}$ y T.P= 6306.55 ± 293.54 [K] con $\lambda=532\text{nm}$	77

Tabla 16. Intensidades obtenidas por LIPS para las cinco matrices mineralógicas mostradas en la tabla 1.....	77
Tabla 17. Relación estequiométrica obtenida por LIPS para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn.....	78
Tabla 18. Relación estequiométrica obtenida por DRX para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn.....	79
Tabla 19. Porcentajes de error obtenidos por LIPS para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn respecto a la técnica de referencia (DRX).....	79
Tabla 20. Varianza total explicada para diferentes métodos de normalización.....	80
Tabla 21. Varianza total explicada para diferentes métodos de normalización.....	81
Tabla 22. Varianza explicada por los primeros 10 componentes principales para las 12 mezclas mineralógicas.	82
Tabla 23. Varianza explicada por los primeros 10 componentes principales para las 18 mezclas mineralógicas.	90

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas sin ningún tratamiento ($\lambda=1064\text{nm}$).....	106
Anexo 2. Espectros LIPS suavizados para las muestras mineralógicas ($\lambda=1064\text{nm}$).....	107
Anexo 3. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas con corrección de la línea base ($\lambda=1064\text{nm}$).	108
Anexo 4. Espectros LIPS normalizados ($\lambda=1064\text{nm}$).....	109
Anexo 5. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas sin ningún tratamiento ($\lambda=532\text{nm}$).....	110
Anexo 6. Espectros LIPS suavizados para las muestras mineralógicas ($\lambda=532\text{nm}$).....	111
Anexo 7. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas con corrección de la línea base ($\lambda=532\text{nm}$).	112
Anexo 8. Espectros LIPS normalizados ($\lambda=532\text{nm}$).....	113

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA DE ELEMENTOS METÁLICOS Y PREDICCIÓN ESTRUCTURAL EN MUESTRAS MINERALES EMPLEANDO LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIPS) Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.*

AUTOR: LUIS JESÚS MOTTA PARADA. **

PALABRAS CLAVES: LIPS, RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA, PCA.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se demostró que las intensidades relativas elementales obtenidas en los espectros de emisión presentan una relación representativa con la relación estequiométrica de los elementos metálicos que conforman la estructura de cada mineral en las mezclas estudiadas. Estos resultados se lograron corroborar empleando como la técnica de referencia la difracción de rayos X (DRX). Además las emisiones específicas y características de los respectivos elementos que conforman cada una de las matrices permitió diferenciar los componentes estructurales en cada una de ellas, mediante el uso del análisis por componentes principales (PCA), a partir de los cual se obtuvieron modelos de predicción cualitativos (en el rango espectral 250-630nm, en una atmosfera de aire, empleando la rejilla de 300 líneas/mm) para los minerales calcita, caolinita, corindón, cuarzo, fluorita y zincita, con lo cual se logró potenciar la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS) no sólo como una técnica de identificación elemental sino también de reconocimiento estructural. La adquisición de los datos espectrales se llevó a cabo empleando un láser Nd:YAG (granate de itrio y aluminio, donde el medio activo es el Nd^{3+}), con tiempos de retardo (t_d) e integración (t_b) definidos en base al estudio de la evolución temporal del plasma, monitoreando las líneas de Ca(II) ($\lambda=317.93\text{nm}$), Si(I) ($\lambda=288.16\text{nm}$) y Zn(I) ($\lambda=330.26\text{nm}$), siendo los valores óptimos de $t_d=0.50\mu\text{s}$, $t_b=3.00\mu\text{s}$ para los datos espectrales obtenidos empleando el primer armónico y $t_d=0.25\mu\text{s}$, $t_b=2.00\mu\text{s}$ para el segundo armónico, utilizando un único pulso láser.

* Trabajo de Grado.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: José Antonio Henao Martínez.

SUMMARY

TITLE: PREDICTION OF ELEMENTAL STOICHIOMETRIC RATIO AND STRUCTURAL COMPOSITION OF MINERAL SAMPLES USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) AND CHEMOMETRIC METHODS*

AUTHOR: LUIS JESÚS MOTTA PARADA. **

KEY WORDS: LIBS, STOICHIOMETRIC RATIO, PCA.

DESCRIPTION: This study showed that the relative intensities obtained elemental emission spectra show a representative relationship with the stoichiometric ratio of metal components that make up the structure of each mineral in the mixtures studied. The results were achieved using the technique corroborate reference X-ray diffraction (DRX). Furthermore specific emissions and characteristics of the respective elements forming each of the matrices allowed to differentiate the structural components in each, using principal component analysis (PCA), from which were obtained from the prediction models qualitative (in the spectral range 250-630nm, in an atmosphere of air, using the grid of 300 lines / mm) for the mineral calcite, kaolinite, corundum, quartz, fluorite and zincite, thus led to enhanced laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) not only as an elemental identification technique but also of structural recognition. The acquiring spectral data was performed using a Nd:YAG (yttrium aluminum garnet, where the active medium is the Nd^{3+}) laser with delay times (t_d) and integration (t_b) defined based on the study of the temporal evolution of the plasma monitor lines of Ca (II) ($\lambda=317.93\text{nm}$), Si (I) ($\lambda=288.16\text{nm}$) and Zn (I) ($\lambda =330.26\text{nm}$), with the optimal values of $t_d=0.50\mu\text{s}$, $t_b=3.00\mu\text{s}$ for the first harmonic and $t_d= 0.25\mu\text{s}$, $t_b= 2.00\mu\text{s}$ for the second harmonic, using a laser pulse.

* Work Degree.

** Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejía Ospino. Codirectress: José Antonio Henao Martínez

INTRODUCCIÓN

La necesidad de avanzar rápidamente en la comprensión de las relaciones estructurales de los elementos que conforman un mineral y sus propiedades, es un tema de interés en industria e investigación química. Lo anterior ha llevado a la búsqueda y el mejoramiento de los métodos instrumentales que brinden resultados rápidos y confiables sobre la topografía, composición química y estructural de los minerales. Como consecuencia, las tendencias generales se han centrado en el desarrollo de métodos analíticos e instrumentales que permitan obtener la mayor cantidad de información detallada y única (patrones de reconocimiento) que faciliten la caracterización completa de este tipo de muestras. El estudio elemental, de composición de fases y estructural de los minerales se ha implementado básicamente por algunas técnicas como la espectroscopia de absorción atómica (AAS), de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP), espectroscopia de plasma generado por acoplamiento inductivo acoplado a espectrometría de masas (ICP-MS) y fluorescencia de rayos X (XRF)^[1-7]. La primera de ellas permite determinar y cuantificar las especies atómicas presentes en el mineral; sin embargo para poder emplear la AAS se hace necesario realizar un tratamiento previo del material con el fin de obtener las especies atómicas en disolución, pues el uso de esta técnica requiere que la muestra se encuentre en estado líquido. Esta disolución previa se lleva a cabo con ayuda de disolventes líquidos (agua, ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico, agua regia (HCl:HNO₃,3:1), álcalis y en algunos casos ácido fluorhídrico) a temperaturas inferiores a los 100°C o mediante el empleo de fundentes sólidos(carbonato de sodio, carbonato de potasio, azufre, sulfato ácido potásico o mezcla de estos compuestos) a temperaturas más elevadas, donde el producto resultante puede ser disuelto en agua o algún ácido para finalmente realizar el análisis elemental^[1,2]. El empleo de estas sustancias requiere de condiciones especiales para poder llevar a cabo el proceso de digestión del mineral (uso de cabinas extractoras, materiales y

condiciones específicas en la infraestructura del laboratorio), pues se trata de compuestos altamente peligrosos. Además el tiempo que tarda cada digestión o disgregación es relativamente largo y la cantidad de muestra requerida es apreciable. Otro problema que presenta la AAS es que se requiere el uso de lámparas de cátodo hueco específicas para cada tipo de elemento químico y en algunos casos sólo es posible llevar a cabo la determinación de un único metal en una toma de datos, aumentando tiempo de análisis.

Por otra parte el empleo de ICP e ICP-MS en el análisis mineralógico requiere del uso de un gas (argón, helio entre otros) para poder generar la llama plasmática con la cual se puede determinar los elementos de interés; igualmente este cumple la función de ser un gas de arrastre de la muestra que se obtiene en el proceso de ablación, haciendo que el empleo de este fluido sea necesario y fundamental para realizar el estudio, lo que puede incrementar los costos del mismo. Generalmente y al igual que AAS se requiere disolver la muestra previamente en algún líquido específico (agua o ácidos), lo que limita el análisis ^[3], pues puede introducirse algún contaminante y desmejorar la calidad del estudio. Además ICP puede presentar problemas en el análisis debido a la influencia del tamaño de partícula obtenida en el proceso de ablación, lo que afecta la eficiencia en la ionización de la muestra al entrar en la antorcha del sistema ICP, provocando el fraccionamiento elemental (cambios en las señales elementales o relaciones isotópicas con el tiempo) lo que limita la precisión y exactitud de esta técnica. Por otra parte en ICP-MS se pueden generar interferencias en la señal del analito por iones poliatómicos indeseables que se pueden observar en el espectro de masas, formados por la disolución de la muestra en un determinado solvente ^[4-6].

El empleo de XRF en el estudio de minerales, requiere triturar las muestras hasta obtener un polvo fino que sucesivamente se homogeniza hasta tener una superficie lisa con el fin de eliminar los defectos de orientación que pueden afectar las señales obtenidas. Además los efectos de la matriz pueden interferir

considerablemente en los resultados. En la industrial generalmente se funde el mineral con el fin de obtener una masa homogénea para mejorar la reproducibilidad de los datos, lo que puede extender el tiempo de análisis ^[7].

En las últimas décadas se ha centrado el interés en la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS), una espectroscopia de emisión atómica (AES), cuyo objetivo es proporcionar distintos datos espectrales de las especies elementales presentes en un ambiente determinado (composición química y abundancia), a través de la interpretación del plasma generado por la interacción radiación-materia. Dicha interacción permite caracterizar cualquier tipo de material en cualquier estado de agregación (líquido, sólido o gas) a presión atmosférica o vacío, acudiendo a una manipulación mínima o nula de la muestra. Además esta posibilita el estudio directo (*in situ*) en ambientes hostiles, donde por otros métodos sería difícil ejecutar una investigación, obteniéndose de esta forma información en tiempo real, lo que convierte a LIPS en una técnica de análisis altamente versátil.

Por otra parte, el uso de los métodos de análisis multivariable (quimiometría), ha permitido realizar estudios sobre propiedades fisicoquímicas de diverso tipo de muestras, mostrándose como una herramienta potencial en la interpretación y análisis espectral. Una de las técnicas quimiométricas de mayor aplicación en química es el análisis por componentes principales (PCA), el cual permiten obtener modelos para la predicción de diferentes propiedades a partir de los datos espectroscópicos.

Debido a estos desarrollos analíticos y matemáticos, el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) se ha centrado en el estudio de sólidos por LIPS y quimiometría como respuesta a las limitaciones y problemas que suponen las técnicas de análisis espectroscópico que utilizan introducción de

muestra en estado líquido, o procesamiento de muestra extenso, actualmente empleadas en el análisis de matrices mineralógicas (XRF, ICP, ICP-MS, AAS).

En el presente trabajo se realizaron observaciones espectroscópicas directas de la muestra en estado sólido; además de emplearse el análisis por componentes principales (PCA) para adquirir información estructural detallada contenida en los espectros de emisión atómica, a través de la generación de modelos de predicción cualitativa a nivel molecular de los minerales (calcita, caolinita, cuarzo, corindón, fluorita y zincita) constituyentes de las mezclas analizadas, donde la cantidad de muestra requerida para realizar el estudio es reducida ($\approx 0.1\mu\text{g}-1\text{mg}$), lo que convierte a LIPS en un método prácticamente no destructivo^[8]. Estos resultados han permitido potenciar a LIPS como una herramienta completamente eficiente en el estudio de matrices mineralógicas, reduciendo los costos y tiempo de análisis respecto a otros métodos analíticos.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

1.1 EL PLASMA.

El plasma se define como un gas ionizado constituido por partículas cargadas positiva y negativamente el cual es macroscópicamente neutro. El plasma puede producirse por exposición a fotones energéticos (rayos X o ultravioleta) o elevado calentamiento de un gas ordinario a una temperatura tan alta (unos pocos miles de grados Kelvin) que la energía cinética de las moléculas que constituyen el fluido exceden su energía de ionización, seguido de colisiones entre las especies hasta formar una mezcla de iones y electrones ^[9].

1.2 RADIACIÓN LÁSER.

Láser es el acrónimo en inglés de las palabras Light Amplification by Stimulated Emission of radiation. La radiación láser se caracteriza por su monocromaticidad, direccionalidad y coherencia. Estas tres propiedades hacen de un rayo láser una fuente de radiación muy intensa y por esta razón se habla de amplificación de la luz por medio de la emisión estimulada de la radiación ^[9-12].

Monocromaticidad. Monocromático significa de un solo color, en el caso del láser la monocromaticidad se refiere a que la radiación que emite el elemento activo es de una sola longitud de onda ^[9].

Direccionalidad. Las fuentes de la luz corrientes como un bombillo o el sol emiten radiación en todas las direcciones, en un haz láser la radiación son colimadas y viaja en una sección de área transversal reducida ^[9].

Coherencia. Todas las ondas de radiación de un láser entran en interferencia pero lo hacen en fase, este fenómeno es en últimas el que causa la alta intensidad del haz ^[9].

1.3 DESCRIPCIÓN DEL LÁSER IÓNICO.

Antes de entrar a describir los parámetros con los que se caracteriza un haz láser es necesario revisar algunos conceptos de cómo se produce esta radiación y algunas de las teorías que explican este fenómeno ^[9].

1.3.1 Emisión y absorción de la luz. La teoría atómica actual describe al átomo como un sistema neutro compuesto de un núcleo con uno o más electrones girando a su alrededor, estos electrones ocupan cada uno un orbital distinto, los cuales, según la teoría cuántica representan la probabilidad de encontrar al electrón en alguna posición relativa al núcleo. La energía de cada electrón depende del orbital que ocupa, y a su vez la energía total del átomo es decir el nivel de energía depende de la distribución de los electrones en los orbitales disponibles, de esta forma se concibe el átomo como un arreglo de niveles de energía, donde el arreglo con la menor energía es llamado el estado fundamental y los estados de energía superior se denominan estados excitados los cuales se alcanzan a través de fuerzas externas ^[9].

Las transiciones de un estado a otro ocurren cuando el átomo emite o absorbe energía, las transiciones a un nivel mayor pueden ser causadas por la colisión del átomo ya sea con un electrón libre o con un átomo excitado. Las transiciones a un nivel mayor o un nivel menor de energía, pueden ocurrir, por la absorción o emisión de un fotón de luz respectivamente ^[9].

La diferencia de energía entre dos estados cuando hay una transición estimulada por fotones está dada por:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde V es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y E_2 y E_1 son respectivamente las energías del estado final e inicial. A partir de esta ecuación se puede calcular la frecuencia del fotón emitido cuando el átomo pasa de un estado de mayor a uno de menor energía espontáneamente:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (\text{Ec. 2})$$

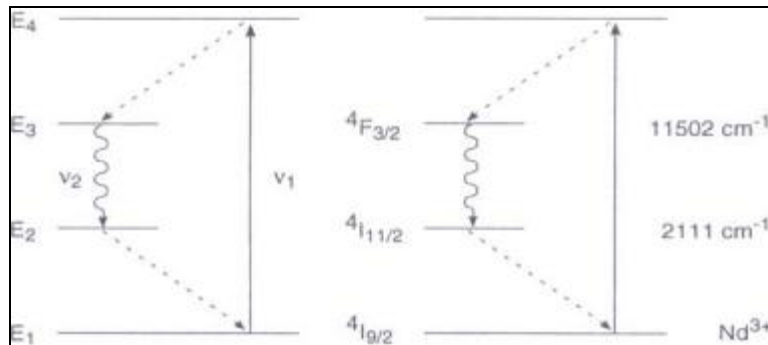
El paso de E_2 a E_1 ($E_2 > E_1$) se puede dar ya sea por transferencia de la energía cinética del átomo excitado a otro o por la emisión de un fotón. El principio de emisión estimulada se basa en la emisión de un fotón de frecuencia ν , al interaccionar un fotón de esta misma frecuencia con un átomo excitado, el resultado final es la emisión de un par de fotones con la misma frecuencia y dirección. El láser es el resultado de la mezcla de los fenómenos de emisión espontánea y estimulada bajo las condiciones adecuadas para producir la amplificación de la luz, a continuación se describen estas condiciones ^[9].

1.3.2 Inversión de la población. La absorción neta de una determinada frecuencia está dada por la diferencia entre las velocidades de absorción V_A y la velocidad de emisión espontánea V_E , a esta frecuencia. V_A es proporcional a N_1 (número de átomos en el estado basal) y a la probabilidad P_1 de que ocurra la transición. V_E es proporcional a N_2 (número de átomos en el estado excitado) y a la probabilidad P_2 de que ocurra la transición. El coeficiente de absorción depende solamente de la diferencia entre N_1 , N_2 , y el flujo de la onda incidente. Cuando un material está en equilibrio térmico, existe una distribución de Boltzman de los niveles de energía y la mayoría de los átomos se encuentran en el estado basal de energía, de esta forma, la velocidad de absorción de todas las frecuencias excede la de emisión y el coeficiente de absorción de una cierta

frecuencia es positivo. Sin embargo, en un sistema que tenga tres o más niveles de energía, y la radiación entre estos niveles cumpla ciertas condiciones descritas a continuación, una transición adicional puede lograr la inversión de la población $N_2 > N_1$ [9,11].

La figura 1 muestra un modelo de cuatro niveles donde se pueden dar transiciones láser. Un fotón de frecuencia ν_1 excita un átomo de E_1 (estado basal) a E_4 , si $P(E_4 \rightarrow E_3)$ (probabilidad de la transición del estado 3 al estado 4) es mayor que $P(E_4 \rightarrow E_1)$, y si E_4 es muy inestable, con un tiempo de vida muy corto, el átomo decae casi instantáneamente al estado E_3 . Ahora, si E_3 es un estado metaestable la población de éste aumentará rápidamente desde E_4 [9].

Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la inversión de la población.

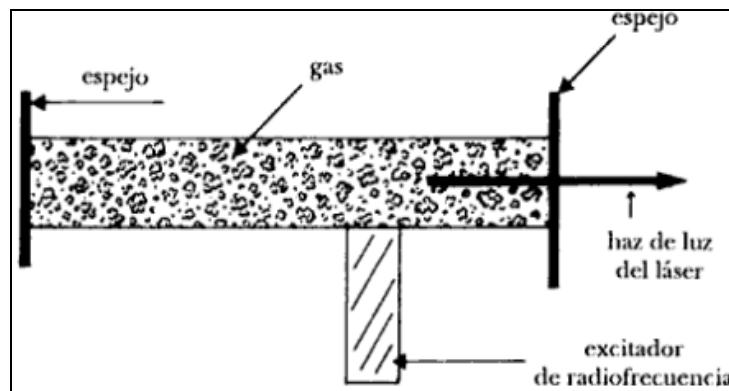


El átomo eventualmente decae del estado E₃ al estado E₂ emitiendo un fotón de frecuencia ν_2 , ahora si E₂ es inestable los átomos decaen rápidamente al estado E₁, manteniéndose así baja la población en E₂ y por tanto decae la velocidad de absorción de ν_2 , y de esta forma la población de E₃ es mayor que la de E₂. Si se cumplen estas condiciones se dice que ha ocurrido una inversión de la población. Bajo estas condiciones el coeficiente de absorción de ν_2 es negativo, luego la luz con frecuencia ν_2 que pase por este medio activo será amplificada y a mayor inversión de la población mayor será el factor de amplificación [9].

1.4 GENERACIÓN DE UN HAZ LÁSER.

En la figura 2 se muestra el esquema de un láser. El tubo contiene el medio activo. Este se escoge de manera que sus niveles de energía proporcionen radiación en la frecuencia de interés. Por ejemplo, se usan gases como la mezcla de helio-neón, dióxido de carbono, etc. La inversión de población, se logra por medio de una descarga de radiofrecuencia, proporcionada por el excitador externo [9,-12].

Figura 2. Esquema de un láser.



Para lograr fotones con la misma fase se hace lo siguiente: en cada extremo del tubo se coloca un espejo, si hay dos fotones que tengan una diferencia de fase no nula, cuando interfieren dan lugar a una radiación de intensidad menor. A medida que se va reflejando, esta radiación va interfiriendo una con otra, también desfasada, hasta que después de cierto tiempo su intensidad es prácticamente nula. Así quedan sólo aquellos fotones que están precisamente en fase^[9].

Una vez que los átomos empiezan a emitir por inducción, la intensidad de la radiación aumenta porque únicamente interfieren fotones que tienen la misma fase. Además, los espejos reflejan la luz de regreso a la muestra con el fin de que la intensidad de radiación presente sea grande y así aumente la probabilidad de la emisión estimulada por otros átomos excitados en la sustancia. De hecho, este es

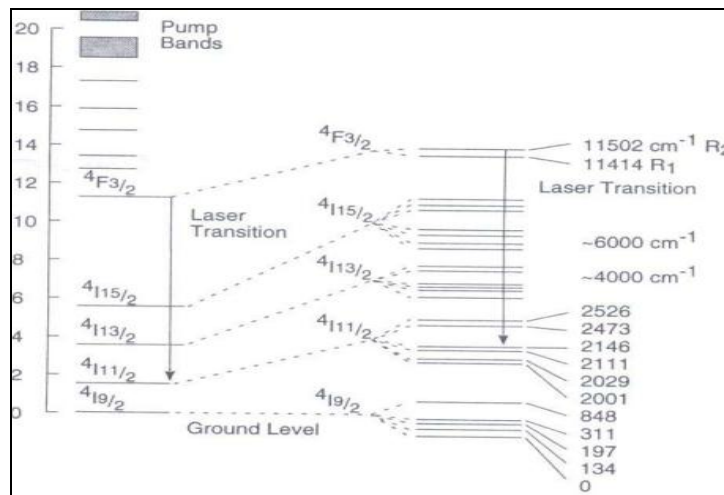
un mecanismo de retroalimentación. De esta manera, la luz así generada alcanza intensidades muy altas [9].

El láser empleado para llevar a cabo nuestro estudio se describe a continuación.

1.5 Nd:YAG COMO MEDIO ACTIVO.

El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio, en la figura 3 se muestra los niveles de energía comparados con los señalados en la figura 1. El medio activo es el Nd^{+3} que es bombardeado ópticamente con una lámpara flash. Los electrones excitados rápidamente caen al nivel $F_{3/2}$ (nivel superior de la transición láser) donde permanece un tiempo relativamente largo (cerca de $230 \mu\text{s}$), siendo el estado $I_{11/2}$ la transición más probable, emitiendo un fotón de 1064nm . Los electrones en el estado $I_{11/2}$ pasan rápidamente al estado fundamental y por lo tanto el número de electrones en este estado es bajo (se cumple que $N_{F_{3/2}} > N_{I_{11/2}}$), logrando fácilmente la inversión de la población [9].

Figura 3. Niveles de energía para el Nd^{+3} .



El láser en si comprende el medio activo y un resonador que emite un pulso láser cada vez que la lámpara se dispara. Sin embargo, la duración del pulso puede ser larga, casi igual que la duración del flash de la lámpara, causando una baja potencia del haz, cuando se adiciona un interruptor (Q-Switch) al resonador para cortar el pulso, la potencia del pico de salida se aumenta drásticamente ^[9].

1.6 FUNDAMENTOS DE LIPS.

1.6.1 LIPS como técnica de identificación elemental. LIPS es un método de espectroscopia de emisión atómica (AES) que se basa en la generación de un plasma debido a la interacción de la radiación proveniente de un láser pulsado y la muestra a través de una serie de procesos (disociación, atomización, excitación y ionización), a partir del cual se realiza un estudio de las emisiones atómicas provenientes del plasma las cuales dan información sobre las especies presentes en el material irradiado. Teniendo en cuenta que dichas transiciones son particulares para cada elemento, este puede ser identificado por medio de sus líneas de emisión más características ^[13].

La Espectroscopia de plasma inducido por láser ha demostrado ser una técnica de análisis potencial en el análisis cualitativo y cuantitativo en la determinación de la composición elemental de sólidos que se encuentran incluso en ambientes hostiles, así como en el estudio de líquidos y gases. Sus más importantes aplicaciones han sido en el avance del control ambiental^[14], exploración planetaria^[15-17], preservación y tratamiento de reliquias culturales^[18], aleaciones^[3], estudio de fármacos y bacterias^[19,20], superficies.^[21], suelos^[22], entre otros ^[23-27].

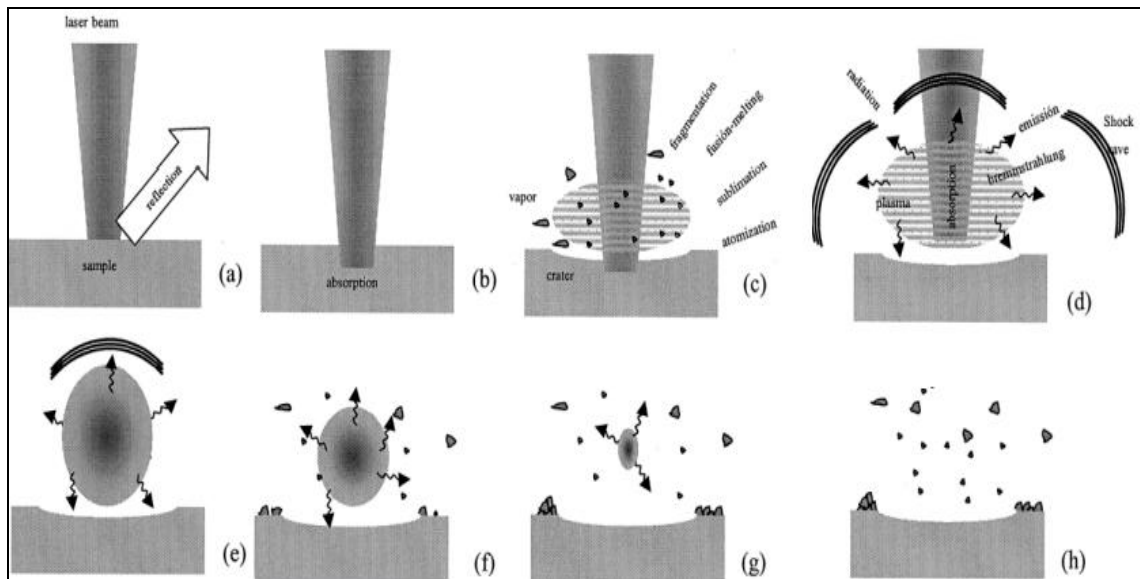
1.6.2 Ablación láser y formación del plasma en sólidos. El empleo de LIPS en el estudio de sólidos se puede considerar como un conjunto de fenómenos complejos que se puede explicar en una serie de pasos básicos. La figura 4

muestra un esquema de los principales procesos que se llevan a cabo durante la interacción radiación-materia.

Los parámetros que definen la eficiencia de la radiación láser y la muestra son:

- *La radiación*: longitud de onda, intensidad, ángulo de incidencia, tiempo de duración del pulso láser, coherencia temporal y espacial.
- *La muestra sólida*: su composición química y estructural.

Figura 4. Representación esquemática de los diferentes procesos que ocurren cuando se produce la interacción de la radiación proveniente del láser con la muestra.



La muestra es ubicada dentro de una cámara de ablación donde la radiación de un láser de alta potencia se focaliza en una zona determinada de la superficie del sólido. El proceso se inicia por la reflexión (figura 4a) o absorción (figura 4b) de la energía proveniente de la radiación (pulsada) por parte del sólido. Esta energía absorbida se convierte rápidamente en calor, dando lugar a la vaporización de la muestra cuando la temperatura local se acerca al punto de ebullición del material. Este valor de temperatura se alcanza dentro de una fracción de tiempo igual a la

duración del pulso del láser, lo que impide que se alcance un tiempo adecuado para dispersar la energía entregada al sólido por la radiación haciendo que antes de que la capa superficial del material se evapore, la presión aumenta por encima valores críticos provocando la eliminación de las partículas de la superficie (ablación), lo que conduce a formación de un vapor, el cual tiende a condensarse en forma de pequeñas gotas las cuales absorben y dispersan el haz del láser (figura 4c), induciéndose un fuerte calentamiento, ionización, una onda de choque y la formación del plasma (figura 4d)^[28].

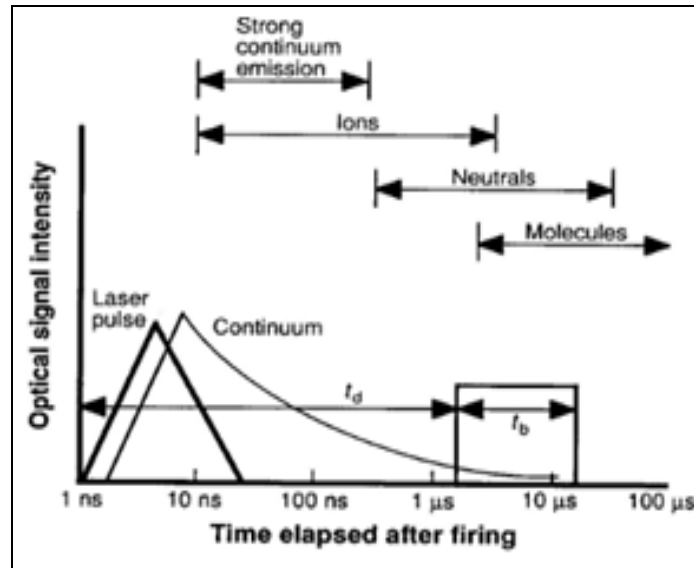
La evolución dinámica de la pluma plasmática se caracteriza por una rápida expansión de los fragmentos generados en la fotoablación (figura 4e). Posteriormente ocurre el enfriamiento del material debido a la formación de agregados poliatómicos y clusters (figura 4f). Después de un periodo de tiempo determinado, el material extirpado se deposita junto con el material fundido alrededor del cráter formado inicialmente sobre la superficie del material (figura 4g), cuya forma y dimensiones (figura 4h) depende básicamente de las propiedades de la muestra y los parámetros del láser empleado (fluencia, longitud de onda, duración del pulso)^[28].

Se debe considerar que durante la interacción láser-materia, la densidad electrónica en el plasma es particularmente elevada, y bajo estas circunstancias, los espectros se caracterizan por emisiones continuas no específicas ocasionadas por las interacciones de los electrones con los iones generados en un *proceso de recombinación* (formación de especies neutras y moleculares) donde las líneas iónicas y atómicas se superponen^[29].

La figura 5 muestra esquemáticamente la variación temporal del plasma donde se observa que la radiación continua (luz blanca) puede interferir en la detección de las bandas producidas por las especies atómicas de interés. Por esta razón, las mediciones hechas en LIPS suelen llevarse a cabo utilizando un *tiempo de*

retardo t_d , que es el tiempo que hay entre la formación del plasma y el inicio de la formación de la luz del plasma. Luego se realiza el registro de la radiación en un tiempo conocido como *tiempo de integración* t_b , donde aún se pueden encontrar las emisiones atómicas de las especies presentes en el plasma. De esta manera las emisiones continuas no específicas pueden reducirse del espectro mejorándose la resolución [29].

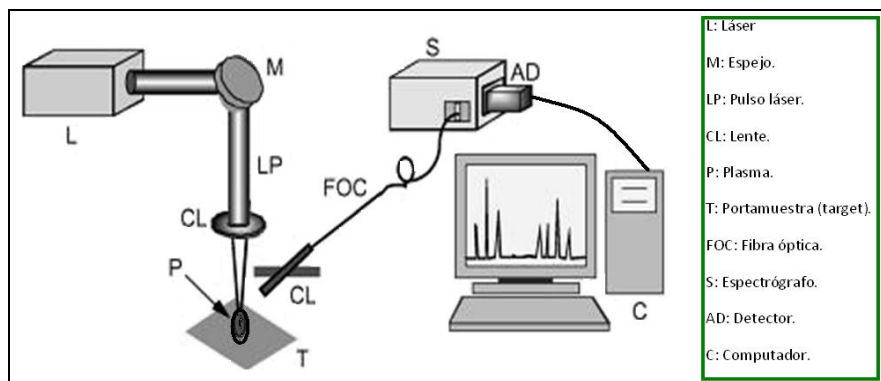
Figura 5. Visión esquemática de la evolución temporal del plasma en LIPS.



1.7 EQUIPO DE ANÁLISIS LIPS.

En la figura 6 se observa un esquema general del montaje a emplear para el análisis de las muestras minerales.

Figura 6. Diagrama esquemático del sistema LIPS a emplear. (L) Láser pulsado de Nd:YAG; (CL) lente de enfoque hecho de cuarzo; (T) Cámara de ablación; (CL) lente de captura hecho de cuarzo; (FOC) fibra óptica; (S) espectrógrafo y detector(AD).



1.7.1 El láser. Como fuente de excitación se emplea un láser pulsado de Nd:YAG (Quanta Ray, SpectraPhysics, Indi) (L) perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido.

1.7.2 Cámara de ablación. Es un contenedor fabricado en aluminio conformado por tres ventanas de cuarzo (T) que permiten el paso de la radiación y la observación radial del plasma.

La cámara posee un tornillo al cual se ajusta el porta muestra, lo que permite ubicar la muestra de frente al haz láser. Acoplado al tornillo se encuentra un motor que permite rotar la muestra y un sistema de traslación horizontal, que evita fragmentaciones del material, con lo cual se logra irradiar todo el material y aumentar la reproducibilidad del experimento.

1.7.3 Montaje óptico: Lentes y fibra óptica. El haz láser se hace incidir sobre la muestra empleando una lente de enfoque, fabricado de cuarzo de una determinada distancia focal. Igualmente se emplea una segunda lente (de captura) para recolectar la radiación para ser focalizada hacia la fibra óptica.

1.7.4 Espectrógrafo y detector. El espectrógrafo utilizado es el Shamrock 500 i (producido por Andor Technology), acoplado a un detector ICCD (por sus siglas en inglés, Intensified charge-coupled device).

1.8 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA.

Las mediciones de las intensidades de las líneas de emisión procedentes del plasma inducido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material (ecuación 3) y los coeficientes de las concentraciones atómicas en las especies del plasma (ecuación 4). Con una densidad de potencia superior a 0.3GW/cm² (de un nanosegundo por pulso de láser), el proceso en su mayoría no térmico (la vaporización no afecta las propiedades térmicas del producto), hace que se pueda considerar que para el caso de estudio, la composición elemental del plasma refleja la composición del material analizado, según las siguientes ecuaciones:

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

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{K_{t,a} N_b}{K_{t,b} N_a} \quad (\text{Ec. 4})$$

En donde λ es la longitud de onda (en metros) de la línea de emisión, f_{ik} la fuerza de transición del oscilador (adimensional), g_i la degeneración (adimensional) del nivel de energía más bajo, E_i y E_k las energías (en eV) de los niveles superiores e inferiores de energía, respectivamente, K es la constante de Boltzmann (en eV*K⁻¹), T la temperatura absoluta (K), $Z(T)$ la función de partición (adimensional), e la carga elemental (en C), ϵ_0 la permitividad en el vacío (Fm⁻¹), m la masa del electrón (en Kg) y c es la velocidad de la luz en el vacío en (ms⁻¹). I_a e I_b son las integrales de la intensidad de las líneas espectrales emitidas por el elemento a y b,

respectivamente, en condiciones ópticamente favorables; N_a y N_b son el número de la densidad de las especies emisoras.^[32]

A fin de calcular los coeficientes estequiométricos $K_{t,a}$ y $K_{t,b}$ para determinar la relación estequiométrica de cada elemento metálico que conforma las muestras en estudio es necesario conocer, en primera instancia, la temperatura del plasma^[32]. La relación de N_b/N_a es equivalente a la relación estequiométrica entre los elementos a y b (b/a).

1.9 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL (LTE).

Debido a que el plasma es un sistema no homogéneo, es muy difícil conseguir condiciones de equilibrio total. Por esta razón se pueden tomar zonas donde se asume existe un equilibrio total, y se dice que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (LTE), lo que es una aproximación usada para modelar los plasmas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones^[33]:

- todas las temperaturas (excitación, ionización y disociación) de todas las especies deben ser iguales.
- La energía cinética de todas las partículas que presenten una temperatura común, debe ser descrita por distribuciones de Maxwell sin importar la carga o masa neta.
- Las velocidades de excitación-deexcitación e ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, donde las diferencias en las formas directas y reversas de dichas velocidades representan calentamiento de Joule y procesos radiativos.

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

$$I_{\lambda} = FC_s \frac{A_{ki} g_k}{Z_s(T)} e^{-\left(\frac{E_k}{KT}\right)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde A_{ki} corresponde a la probabilidad de la transición del estado k (nivel superior) al estado i (nivel inferior), g_k es el peso estadístico del nivel superior de la transición, E_k es la energía del nivel superior, T es la temperatura, K es la constante de Boltzmann, $Z_s(T)$ es la función de partición de las especies, F es un factor experimental y C_s es la concentración de la especie^[34,35].

Reordenando la ecuación 5:

$$\ln \frac{\lambda I_{\lambda}}{A_{ki} g_k} = -\frac{1}{KT} E_k + \ln \frac{C_s F}{Z_s(T)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Si se emplean solo dos líneas de emisión de un mismo elemento (ej: líneas α y β) para determinar la temperatura del plasma, y se reemplazan los respectivos parámetros requeridos de termodinámica estadística en la ecuación 6 se tendrá un sistema de ecuaciones con dos incógnitas, que al ser resuelta brinda la siguiente expresión matemática^[36]:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \left(\frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\alpha}} \right) \left(\frac{(A_{ki,\alpha})(g_{k,\alpha})}{(A_{ki,\beta})(g_{k,\beta})} \right) e^{-\left(\frac{E_{k,\alpha} - E_{k,\beta}}{KT}\right)} \quad (\text{Ec. 7})$$

Reordenando la ecuación 7, se tiene que la temperatura del plasma se encuentra definida como:

$$T = \frac{(E_{k,\beta} - E_{k,\alpha})}{\ln \left(\frac{(I_{\alpha} \lambda_{\alpha})(A_{ki,\beta})(g_{k,\beta})}{(I_{\beta} \lambda_{\beta})(A_{ki,\alpha})(g_{k,\alpha})} \right) K} \quad (\text{Ec. 8})$$

Este procedimiento se conoce como el *Método de las dos líneas* [36].

1.10 QUIMIOMETRÍA.

El desarrollo histórico de la Quimiometría, como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, se da por la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante el uso de la estadística univariada tradicional. Sus primeras aplicaciones se lograron en el área de la química analítica a finales de la década de 1960 con el fin de analizar datos dependientes de más de una variable simultáneamente. En la mayoría de los estudios se requiere emplear varias o todas las variables espectrales con el fin de obtener información suficiente para el desarrollo de un procedimiento analítico dado (análisis multivariado) [37].

1.10.1 Calibración multivariable. La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x” de manera que se cumpla la ecuación 9:

$$y = g(x) \quad (\text{Ec. 9})$$

La variable “y” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que presenta una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “x” contiene información relevante de la muestra determinada por el número de variables en la matriz “x” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “y” y “x”. La forma de la función $g(x)$ dependerá del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajustar los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos [37].

1.10.2 Clasificación de los métodos de calibración multivariable. Aunque no existe un criterio unificado de los métodos de calibración multivariable, el más empleado es el propuesto por Martens y Naes. Este se basa en los siguientes aspectos fundamentales:

-Según la relación entre las variables dependientes e independientes: basada en un modelo lineal o no lineal.

-Según la forma de encontrar la relación entre las variables: pueden ser métodos directos, donde los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos en forma individual, o métodos indirectos, donde dichos parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de las mezclas de los componentes.

-Según la variable que se defina como dependiente o independiente: si la calibración sigue el criterio directamente relacionado con la ley de Beer, donde la señal analítica actúa como variable dependiente y la concentración como variable independiente se tendrá un método de calibración directa. En caso contrario se tendrá un método de calibración inversa ^[37].

1.10.3 Construcción de modelos de calibración multivariable. La construcción de modelos de calibración multivariable puede desarrollarse de la siguiente manera:

- *Selección de muestras para la calibración:* se debe contar con muestras altamente representativas que contengan la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.
- *Caracterización de muestras de calibración:* la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual será altamente confiable.

- *Toma de espectros:* incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.
- *Cálculo del modelamiento matemático:* se debe realizar pretratamiento a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.
- *Validación del modelo de calibración:* esta se desarrolla aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente con los valores de referencia. Si se emplean muestras diferentes a las utilizadas en la calibración del modelo se tiene el *método de validación externa*. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de *validación cruzada*.
- *Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas:* en esta etapa final el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño ^[37].

1.10.4 Técnicas de pretratamiento de datos. Para la aplicación de los métodos quimiométricos en el análisis de los datos, se requiere del pretratamiento de estos, el cual es una etapa fundamental antes de llevar a cabo cualquier otro cálculo. En este se busca minimizar contribuciones de variables físicas que incorporan información relevante en los espectros, de manera que se puedan construir modelos más simples y robustos ^[30]. Algunos de los pretratamientos más comunes y utilizados son: Suavizado espectral, normalización, corrección de la línea base, centralización y derivación ^[3- 39].

1.10.4.1 Suavizado espectral: Se aplica en aquellos casos en donde la relación señal/ruido es pequeña, y por medio de algoritmos matemáticos aplicados al espectro se reduce el ruido suavizando la señal. Los métodos de suavizado empleados habitualmente son los basados en filtros de Savitzky Golay y transformadas de Fourier ^[38].

1.10.4.2 Normalización: Se emplea para ajustar los datos aproximadamente a la misma escala, y puede ser por:

- *Normalización por rangos:* en esta transformación se normaliza un espectro X_i calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.

- *La media de normalización:* este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos. Es equivalente a la sustitución de las variables originales por un perfil centrado alrededor de 1: sólo los valores relativos de las variables que se utilizan para describir la muestra, y la información correspondiente a su nivel absoluto se ha abandonado. Esto se indica en el caso concreto cuando todas las variables se miden en la misma unidad, y sus valores se supone que es proporcional a un factor que no puede ser directamente tomado en cuenta en el análisis ^[37,38].

- *Máxima Normalización:* esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media.

Las propiedades de un máximo de muestras normalizadas:

-Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1.

- Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1.
- Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.

1.10.4.3 Corrección de línea base: La corrección de la línea base es un tipo de pretratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal. Existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir. Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales ^[37,38].

1.10.4.4 Centralización: La centralización evita que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo. Consiste en calcular el valor medio de cada variable (X_m) del conjunto de calibración (de cada columna de la matriz), y restar este valor a cada punto ($X_{i,m}$):

$$X'_{i,m} = X_{i,m} - X_m \quad (\text{Ec. 10})$$

Siendo $X'_{i,m}$ el dato centrado, $X_{i,m}$ el dato de la fila i y la columna m antes del centrado, X_m media de la columna m ($X_m = \sum X_{i,m} / I$). La propiedad fundamental de los datos centrados es que el valor medio de cada una de las variables es igual a cero ^[37,38].

1.10.4.5 Derivación: La derivada tiene como función extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal y esta puede ser de diferente orden:

-Derivadas (primera y segunda).

La diferenciación o cálculo de derivadas permite acentuar las diferencias existentes en los datos espectrales. Tanto la primera como la segunda derivada

se utilizan a menudo para el tratamiento de los datos. Los primeros algoritmos de diferenciación son el de Savitzky-Golay y el de Norris. El primero de ellos permite calcular derivadas de primer orden o mayor incluyendo un factor de suavizado que determina el número de variables adyacentes que se usarán en la estimación de la aproximación polinómica utilizada en la derivación. El algoritmo de Norris, a diferencia del anterior, sólo permite el cálculo de derivadas de primer orden ^[37].

Una de las desventajas del uso de las derivadas es que disminuyen el valor de la relación señal/ruido, por lo que se recomienda realizar un suavizado de la señal antes de la diferenciación de los datos. Igualmente puede ser que los modelos de calibración obtenidos mediante datos espectrales tratados con primera y segunda derivada, son menos robustos frente a cambios instrumentales, como por ejemplo derivas de la longitud de onda, que ocurren a lo largo del tiempo, por lo que habría que revisar las calibraciones ^[37].

1.10.5 Métodos basados en reducción de variables. Estos se métodos se fundamentan en base a la información contenida en las variables de la señal que pueden estar contenidas en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. El proceso de calibración se lleva a cabo, no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados. Los métodos basados en la reducción de variables son: el análisis por componentes principales (PCA), y el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) ^[37,42].

1.10.6 Análisis por componentes principales (PCA). Es una técnica empleada para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación y no es un procedimiento de utilidad cuando las variables no están correlacionadas.

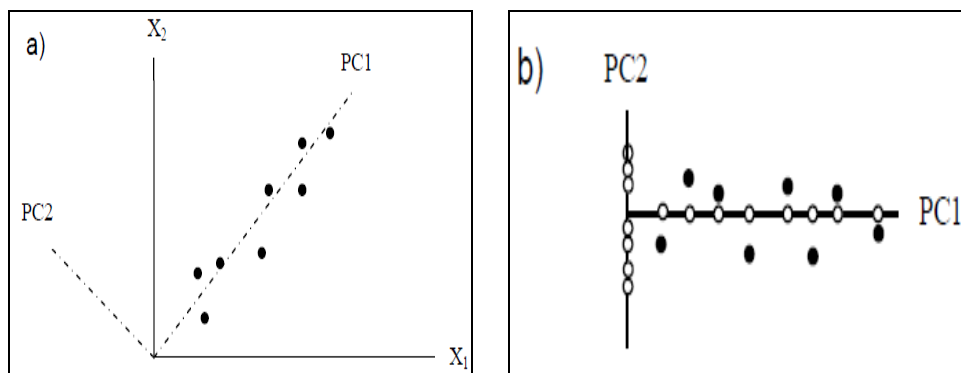
La idea de PCA es encontrar componentes principales PC_1, PC_2, \dots, PC_n que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, \dots, X^n que describen cada muestras, es decir:

$$\mathbf{PC1} = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\mathbf{PC2} = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \quad (\text{Ec. 12})$$

PC_1 , PC_2 ,...,y PC_n serían combinaciones lineales de X_1, X_2, \dots, X_n , de las intensidades de las señales LIPS a las longitudes de onda proporcionadas. Los coeficientes a_{11}, a_{12} , etc., se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentren correlacionadas unas con otras. La generación de un nuevo conjunto de variables de esta forma puede parecer un ejercicio con muy poco sentido puesto que se obtiene n nuevas variables en lugar de las n originales, y en consecuencia no habrá reducción del conjunto de datos. Sin embargo, los componentes principales se eligen de modo que el primer componente principal ($PC1$), el cual contiene la mayor parte de la variación presente en el conjunto de datos, mientras que el segundo componente principal ($PC2$) recoge la siguiente fracción de la variación y así sucesivamente. Por consiguiente, cuando haya correlación significativa el número de componentes principales (PCs) útiles será mucho menor que las variables originales empleadas. En la figura 7 se muestra el método cuando sólo hay dos variables y, por tanto, sólo dos componentes principales. En la figura 8a los componentes principales se muestran por medio de líneas discontinuas, donde se observa que los PCs forman ángulos rectos entre sí, propiedad conocida como ortogonalidad. La figura 8b muestra los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre $PC1$ y $PC2$ ^[40].

Figura 7. a). Diagrama que ilustra los dos componentes principales PC1 y PC2, para las variables X_1 y X_2 . b). Puntos referidos a los ejes del componente principal (\bullet) indica los puntos de datos, (\circ) su proyección sobre los ejes).



La figura 7 muestra que el PCA es equivalente a una rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentre en dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes. Con un número superior a dos variables, no resulta posible ilustrar el método gráficamente pero de nuevo se puede pensar en el PCA como una rotación de los ejes de tal forma que PC1 se encuentre en la dirección de máxima variación, PC2 en dirección de la siguiente mayor variación y así sucesivamente. Generalmente PC1 y PC2 contienen la mayor parte de la variación del conjunto de datos, lo que permite hacer su representación en sólo dos dimensiones en lugar de las n originales ^[37,41].

1.11 MINERALES.

1.11.1 Concepto general. Un mineral es un elemento o compuestos químico que normalmente cristaliza y que se ha formado como resultado de una serie de procesos geológicos. Esta definición incluye la gran mayoría de sustancias que son generalmente aceptadas como minerales. Sin embargo hay algunas sustancias que no se ajustan totalmente a estos requisitos, por lo que se debe tener en cuenta que existe una línea divisora entre los minerales y los que no lo son, y que excepciones a esta definición existen en la naturaleza ^[43].

1.11.2 Cristalinidad. El término “cristalino” es comúnmente utilizado en mineralogía, para definir el grado de ordenamiento atómico periódico que pueda generar un patrón de difracción al incidir dicho compuesto con una longitud de onda adecuada (rayos X); sin embargo en la naturaleza existen algunas sustancias que no son cristalina (amorfos y metacit), debido a que no difractan los rayos X o electrones, lo que dificulta o imposibilita la caracterización de dichos materiales. Mediante el empleo de técnicas espectroscópicas adecuadas es posible realizar la determinación estructural de los compuestos amorfos ^[44].

1.11.3 Clasificación mineral. La composición química ha sido la base de la clasificación de los minerales desde la mitad del siglo XIX. De acuerdo con este esquema los minerales se dividen en clases, según el anión o grupo aniónico dominante ^[45]:

- Elementos nativos.
- Sulfuros.
- Sulfosales.
- Óxidos (simples y múltiples) e hidróxidos.
- Haluros.
- Carbonatos.
- Nitratos.
- Boratos.
- Fosfatos.
- Sulfatos.
- Volframatos.
- Silicatos.

A continuación se cita la descripción de los minerales de interés en este trabajo de investigación:

1.11.3.1 Caolinita- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: Perteneciente al grupo de los minerales arcillosos (silicatos aluminicos hidratados), de color blanco, aunque puede presentar variedad de colores debido a la presencia de impurezas.

-Composición:

La caolinita muestra pocas variaciones en su composición. Para $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Al_2O_3 39.5%, SiO_2 46.5% y H_2O 14.0%.

-Yacimiento:

Es el principal constituyente del caolín o de la arcilla. Es un mineral de origen supergénico, que se produce por la meteorización o alteración hidrotérmica de los silicatos de aluminio, particularmente feldespatos. Como uno de los productos comunes de la descomposición de las rocas se halla en suelos y transportado por el agua se deposita, mezclado con cuarzo y otros minerales en lagos, en forma de leche de arcilla.

-Usos:

La arcilla es una de las sustancias naturales de mayor importancia industrial, con la cual se fabrican muchos y variados artículos, como ladrillos, baldosas, tuberías de saneamiento, alfarería, etc. La arcilla de mayor pureza, conocida con el nombre de caolín o tierra de porcelana, tiene muchas aplicaciones además de la fabricación de vajillas y lozas, siendo la más importante como carga del papel, pero también se emplea en la industria del caucho y para la fabricación de refractarios ^[45].

1.11.3.2 Calcita- CaCO_3 : Al igual que la siderita, la calcita conforma el grupo de los carbonatos. La forma de sus cristales es variado y se han descrito más de 300 formas distintas de ellos. Su color puede variar de blanco a incoloro, pero puede tener diversos tonos grisáceos, rojizos, verdosos, azulados y amarillentos. Sin embargo la calcita pura, tiene un color entre pardo y negro.

-Composición:

Generalmente presentan una composición con CaO 56% y CO₂ 44%. El Mn²⁺, Fe²⁺ y Mg pueden sustituir al calcio. Las calcitas pueden contener hasta un 2% en peso de MgO.

-Yacimiento:

Aparece como enormes y extensas masas de rocas sedimentarias, en las cuales la calcita es el mineral más importante; siendo el único mineral presente en ciertas calizas. Las calizas metamórficas cristalinas se conocen con el nombre de *mármol*.

La *creta* es un depósito pulverulento de carbonato cálcico, de grano fino, siendo además un constituyente importante de las areniscas calcáreas.

-Usos:

La calcita se usa fundamentalmente para la fabricación de cementos y cal ^[45].

1.11.3.3 Fluorita-CaF₂: La fluorita es un pertenece al grupo de los minerales de haluros de hábito cubico. El color varía ampliamente, siendo el más común verde claro, amarillo, verde azulado o púrpura. El color en ciertas fluoritas, se debe a la presencia de un hidrocarburo, y su nombre se debe fundamentalmente a que algunas variedades de fluorita presentan el fenómeno de fluorescencia ^[45].

-Composición:

Ca 51.3%, F 48.7%. Las tierras raras, en especial itrio y cesio, pueden sustituir al calcio.

-Yacimiento:

Se encuentra generalmente en filones hidrotermales, en los que puede ser el mineral principal o la ganga junto a menas metálicas, especialmente de plomo y

plata. Es común en dolomitas y calizas, y también como mineral accesorio menor en diversas rocas ígneas y pegmatitas. Aparece asociado a minerales como calcita, yeso, cuarzo, galena, blenda, turmalina y dolomita.

-Usos:

La fluorita se utiliza especialmente en la industria química (más del 50%), sobre todo en la obtención de ácido fluorhídrico, y como fundente en la producción de acero. Otros usos son la manufactura del vidrio y fibra de vidrio ^[45].

1.11.3.4 Zincita-ZnO: La zincita pertenece al grupo de los minerales de óxido. Sus cristales presentan un aspecto aplanado o granular con colores rojo fuerte o amarillo naranja.

-composición:

Zn 80.3%, O 19.7%. Es frecuente encontrar Mn^{2+} , que probablemente es el responsable de la coloración del mineral, puesto que el ZnO químicamente puro es blanco.

-Yacimiento:

La zincita está confinada casi exclusivamente en los depósitos de zinc de Franklin New Jersey, donde está asociada a la franklinita $((Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4)$ y willemita (Zn_2SiO_4) a menudo en mezclas muy íntimas ^[45].

1.11.3.5 Corindón- Al_2O_3 : Los cristales son normalmente tabulares, prismáticos o bipiramidales hexagonales cónicas que pueden ser transparentes o traslúcidos. El *rubí* es la gema roja del corindón y el *zafiro* es la gema de cualquier otro color del corindón.

-Composición:

Al 52.9%, O 47.1%. Los rubíes contienen trazas de Cr(ppm) como agente colorante y los zafiros son azules por las pequeñas trazas de hierro y titanio.

-Yacimiento:

El corindón es un mineral accesorio común de las rocas metamórficas, como calizas cristalinas, esquistos micáceos y gneis. También es un constituyente primario de ciertas rocas ígneas (no saturadas) y normalmente con deficiencia en sílice. Frecuentemente se encuentra en cristales y cantos rodeados de suelos dentríticos y arenas donde ha se preserva gracias a su dureza e inercia química. El corindón artificial se fabrica a escala industrial a partir de las bauxitas. Este material sintético, junto con otros abrasivos manufacturados, ha desplazado el corindón natural de la industria de los abrasivos.

Los rubíes y zafiros sintéticos, coloreados con pequeñas cantidades de cromo y titanio, se han fabricado desde 1902 por el proceso Verneuil, según el cual se sintetizan por fusión del polvo de alúmina en una llama oxhídrica y al enfriarse se forman "bolas" de monocristales ^[45].

- Usos:

Como gema y abrasivo.

1.11.3.6 Cuarzo-SiO₂: Generalmente es un mineral incoloro o blanco, pero frecuentemente coloreado por diversas impurezas, perteneciente al grupo de los silicatos.

-Composición y estructura:

Entre los minerales, el cuarzo es el más próximo a un compuesto químico puro y tiene propiedades físicas constantes. Si 46.7%, O 53.3%. Existe una gran variedad

de formas del cuarzo a las que se les ha aplicado diversos nombres, siendo las más importantes las variedades cristalinas bastas y criptocristalinas ^[45].

1.12 ESTADO DEL ARTE.

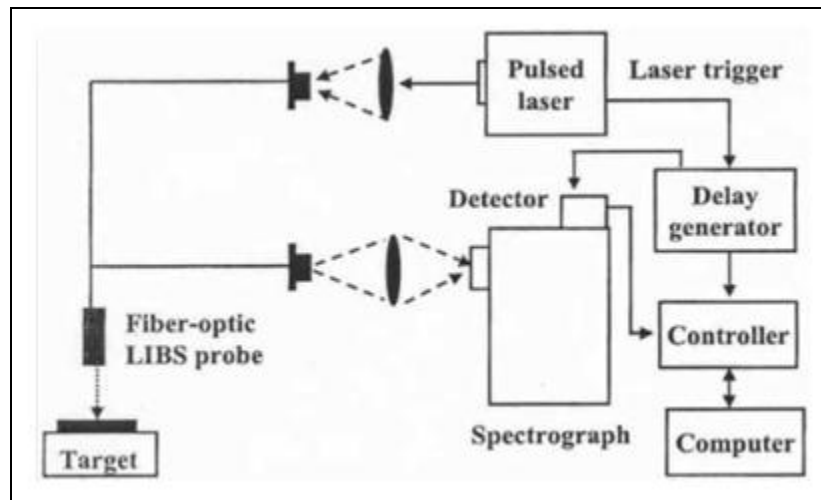
En 1960 se inicia la “era láser” con la publicación hecha por Theodore Maiman, en la cual se presentó el primer máser (Amplificador de Microondas por Emisión de Radiación Estimulada) obtenido a partir de un cristal de rubí y que se constituyó como el primer láser construido ^[46,47].

En 1970 se fabricaron los primeros láseres pulsados y se llevó a cabo estudios que comparaban los resultados de los procesos de láseres pulsados con los de tipo continuo en análisis espectral ^[48].

En la década de los ochenta se produjo el interés en las aplicaciones espectroquímicas, ampliando el análisis a vapores y gases peligrosos en el aire, así como de líquidos tanto en la superficie como en el seno de su volumen ^[33].

En 1987 se llevó a cabo uno de los primeros estudios de sólidos con el fin de clasificar diversos metales a distancias inferiores a 3m (3). En años posteriores el interés se centró en la realización de estudios a distancias mayores con base a la necesidad de analizar grandes terrenos o zonas de elevadas temperaturas que pudiesen afectar los componentes instrumentales o donde no era posible el acceso de un operador (2). Esto gracias a la integración de la fibra óptica a los sistemas LIPS (ver figura 8) ^[49].

Figura 8. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.



LIPS fue clasificada como una técnica de teledetección indirecta, debido a la efectividad que esta presentó en mediciones realizadas en ambientes abiertos en donde las muestras se encontraban a varios metros del equipo LIPS, obteniéndose resultados óptimos ^[50].

En 1992, se realizó el primer estudio de muestras geológicas al aire libre, empleando un equipo de laboratorio ubicado sobre un carro móvil a 2.5m de altura de una toba volcánica haciendo diferentes mediciones empleando una energía láser de 320mJ, donde la distancia máxima de observación fue 24m. Una segunda prueba de campo realizada este mismo año empleando un láser de Nd:YAG permitió realizar el registro de rocas seleccionadas a 10m de distancia ^[50]. En 1995 se estudió la composición elemental de rocas lunares obtenidas en la misión del Apolo 11, empleándose una energía láser de 500mJ, donde se logró detectar Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P y Cr, elementos de interés para los geólogos lunares ^[50].

En 1999, se empleó el mismo sistema LIPS con una energía moderada (40-100mJ) para caracterizar muestras de suelos a presiones reducidas y en una

atmosfera marciana simulada (5.7 Torr en ambiente de CO₂) a 19m de distancia con el fin de mostrar la viabilidad de la técnica en exploración planetaria [50,51 ,52]. Desde el año 2000, se han venido fabricando sistemas portátiles de análisis elemental LIPS (ver figura 9) hasta los sistemas más compactos para aplicaciones *in situ* (ver figura 10), lo que ha permitido en rápido desarrollo y uso de esta técnica [49].

Figura 9. Instrumento portátil LIPS (Tracer 2100) desarrollado por Advanced Power Technologies Inc.



Figura 10. Instrumento portátil LIPS desarrollado para aplicaciones *in-situ*.



En 2001 se publicaron los resultados de un estudio llevado a cabo por la Asociación Nacional de Mineralogía de los Estados Unidos con el fin de desarrollar un método de análisis para realizar la cuantificación automática en tiempo real de

minerales de fosfato (cuyas concentraciones de P_2O_5 , CaO , $MgOSiO_2$ y Al_2O_3 eran conocidas) empleando un láser comercial (TRACERTM2100), a nivel de laboratorio e *in situ* con el objetivo de desarrollar tecnologías para la explotación y caracterización de los recursos naturales. En este estudio se llevó a cabo la calibración y posterior estudio de las múltiples muestras, con una desviación estándar relativa de 2.4% para la mayoría de los elementos presentes en cada matriz (P, Ca, Mg, Al y Si), con una mínima preparación de muestra (pastillas), mostrando ser una técnica altamente efectiva para el análisis en línea en los procesos de explotación minera [53]. En la figura 11 se muestra el láser empleado en este estudio.

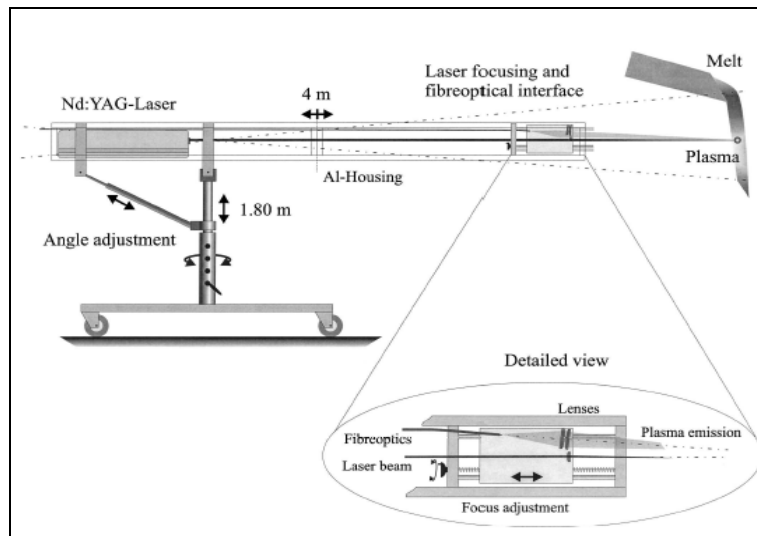
Figura 11. TRACERTM2100 y la cámara donde se muestra el posicionamiento automático multi-muestras.



En 2002 se publicó el resultado de un estudio llevado a cabo a nivel industrial empleando un sistema LIPS móvil para analizar procesos en línea de material rocoso fundido a $1600^{\circ}C$ (*in situ*) destinado a la producción de lana de vidrio. Los parámetros definidos fueron los siguientes: fluencia de $6.5GW/cm^2$, una duración en la toma de datos de 1.3ms, con una duración de pulso láser de 1ms empleando un detector ICCD. Se identificaron los elementos más importantes de la masa fundida (Ti, Si, Mn, Mg, Ca, Na y Al) donde los tiempos de análisis fueron en periodos de 60 segundos. Los resultados obtenidos se compararon con los arrojados por XRF como referencia. Los datos obtenidos mostraron una amplia

resolución temporal de LIPS respecto a XRF y los métodos de análisis manual, que permitió describir los procesos dinámicos de la masa fundida y que definen propiedades de importancia en la producción industrial (efectos reológicos) [54]. En la figura 12 se muestra el montaje empleado en este estudio.

Figura 12. Equipo móvil LIPS empleado para el estudio *in-situ* de masas fundidas de minerales a 1600°C.



La combinación de LIPS con espectroscopia Raman se demostró en 2002 por Sharma et al. Para el análisis de minerales, con el fin de realizar la identificación elemental y determinación de la composición molecular empleado un sólo instrumento a una distancia entre 4.5m y 66m, empleando el segundo armónico de un Nd:YAG (532nm), pulsado a 20Hz, a ángulos ente 135° y 180°. Este mismo año Hubble y sus colaboradores llevaron a cabo una modificación del sistema Raman para recoger datos de muestras mineralógicas a una distancia de 10m. En este estudio se emplearon dos fuentes de Nd:YAG, en el cual una de ellos funcionaba a 1064nm y pulso con energía de 200mJ, mientras que la segunda fuente emitía luz a una longitud de onda de 532nm con una energía de 28mJ, esto con el fin de mejorar los resultados obtenidos por espectroscopia Raman. Los espectros LIPS de magnesita, calcita, dolomita y coral rosado se utilizaron para

determinar la proporción de Ca y Mg en las muestras, mientras que los espectros Raman de dolomita, magnesita y calcita demuestran la característica banda de los iones CO_3^{2-} , contrario al espectro Raman del coral rosado, lo que permitió discriminar las respectivas muestras, mostrándose la efectividad de la unión de las dos técnicas ^[50,55].

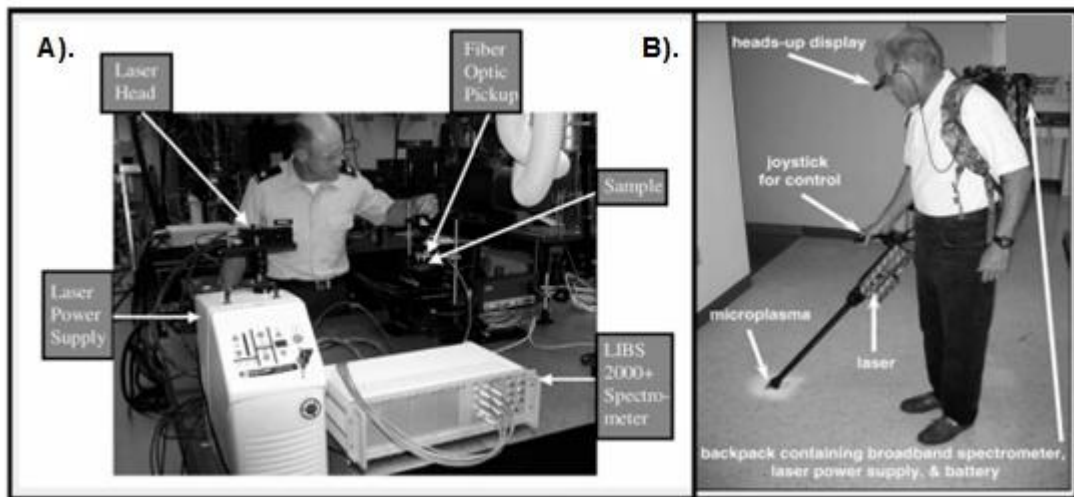
Con el objetivo de instalar un sistema LIPS en un sistema móvil para realizar la detección de muestras geológicas de la superficie de Marte, en 2004 dos laboratorios diferentes dedicados al estudio de rocas y metales lleva a cabo el estudio en una atmósfera simulado de la superficie de Marte a distancias entre 3m y 12m, empleando una energía láser de 31mJ, donde se logró identificar elementos como Si, Cr y Mg con límites detección entre 7 y 74ppm. Este estudio demostró igualmente que en las condiciones de Marte es posible realizar la detección de elementos como Cl y S, lo cuales son esenciales para el estudio de la geoquímica de la superficie de este planeta, a través del interpretación de las líneas iónicas en las regiones espectrales con un detector ICCD ^[50].

En diciembre de 2004 la NASA creó un equipo de teledetección llamado ChemCam empleado por el Laboratorio móvil de ciencia de Marte (MSL), programado para ser enviado en 2009 a Marte con el fin de proporcionar información elemental y caracterización de las rocas del planeta rojo a distancia entre 2-9m de la fuente láser ^[49].

En 2005, el laboratorio Móvil de ciencia de Marte presentó el diseño de un espectrógrafo y sistema de teledetección muy compacto (OceanOptics HR2000), el cual fue considerado como una de las futuras herramientas de un equipo LIPS que permita mejorar la calidad de los espectros que se obtiene bajo las condiciones de Marte. El HR2000 mostró una amplia cobertura espectral y una resolución suficiente para detectar elementos de interés geológico ^[49].

En 2006 se publicó la creación de un sensor para aplicaciones en estudios geoquímicos, mineralógicos en tiempo real con el objetivo es analizar todos aquellos elementos que emiten entre 200 y 980nm, a través del estudio del microplasma generado por la interacción radiación-mineral con una resolución de 0.1nm ^[55]. El sistema se muestra en la figura 13.

Figura 13. A). Sistema LIPS del laboratorio ARL.B), Sistema LIPS portátil prototipo de Ocean Optics Inc.



Para el 2011 la Agencia Espacial Europea tiene preparada una misión planetaria para realizar estudio de la composición de roca espacial empleando un instrumento en el cual se encuentre acoplado un equipo de espectroscopia Raman y LIPS debido a la complementariedad que han presentado estas dos técnicas en estudio de reconocimiento mineral ^[50].

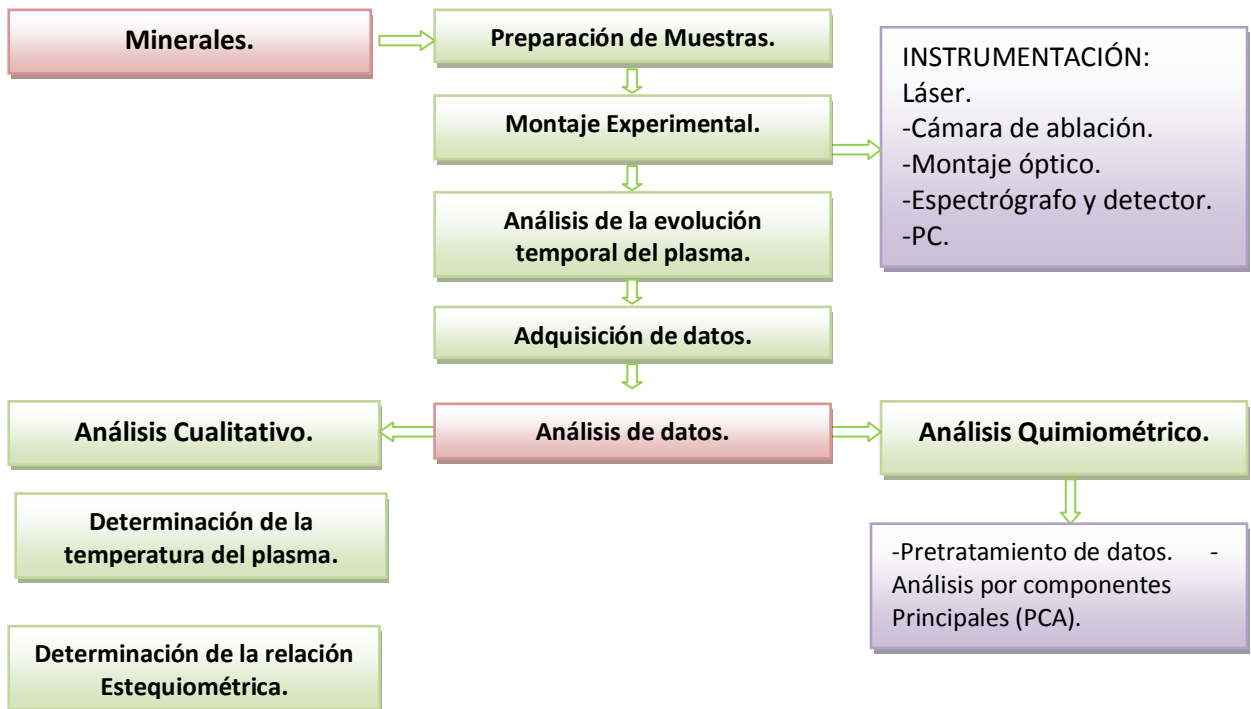
2. PARTE EXPERIMENTAL.

En el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) se han llevado a cabo una serie de estudios empleando la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS) debido a las características particulares que presenta esta técnica analítica. Algunas aplicaciones han sido, el estudio de carbones colombianos, productos de la industria petrolera (asfáltenos y crudos), soluciones acuosas, aleaciones entre otras.

En este trabajo se centra la atención en el estudio y análisis de matrices mineralógicas, como un grupo de muestras de interés para el análisis químico estructural.

2.1 METODOLOGÍA.

Figura 14. Esquema de la ruta metodológica.



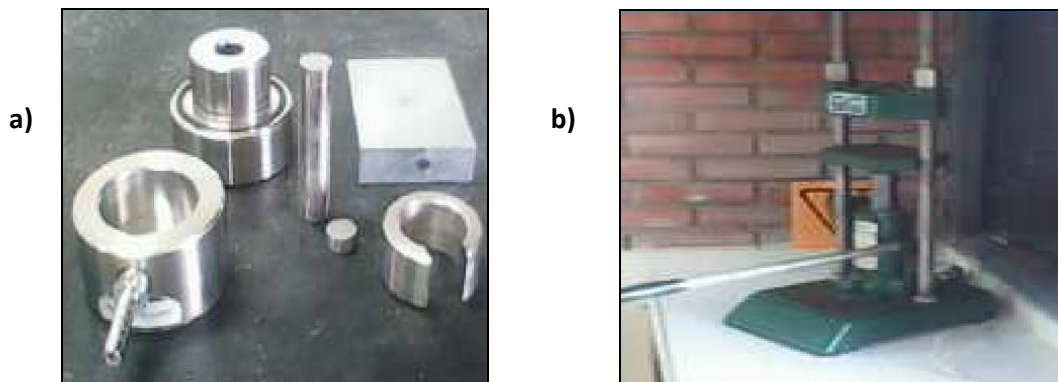
2.1.1 Preparación de muestras. Un total de 11 muestras minerales suministradas por el Centro de Investigación en Química Estructural fueron empleadas, junto con los datos cualitativos y cuantitativos (% en peso) de cada una de las fases presentes, los cuales se obtuvieron empleando la técnica de Difracción de Rayos-X (Ver tabla 1). Las muestras fueron entregadas en forma de polvo (tamaño de partícula de 25 μm).

Tabla 1. Análisis de muestras minerales por DRX tomado como referencia.

Muestra	Caolinita (%)	Cuarzo (%)	Calcita (%)	Fluorita (%)	Zincita (%)	Corindón (%)	Material Amorfo (%)
1	20.00	15.00	5.00	10.00	30.00	20.00	0.00
2	10.00	1.00	20.00	0.50	28.50	20.00	20.00
3	15.00	0.50	15.00	1.00	18.50	20.00	30.00
4	5.00	18.50	1.00	15.00	0.50	20.00	40.00
5	12.00	30.00	0.50	26.50	1.00	20.00	10.00
6	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
9	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
11	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00

Se llevó a cabo la realización de pastillas de un diámetro aproximado de 2mm (0.3gramos de muestra) empleando un troquel de acero inoxidable (figura 15) aplicando una presión de 8000lbs/in² por un período de 2 minutos para lograr que las muestras se compactaran, con el fin de obtener un material homogéneo, resistente y de tamaño apto para ser fácilmente ubicado en el porta muestra.

Figura 15. Elementos empleados para la preparación de las pastillas: a). Troquel y b) Prensa.



Un conjunto de 6 mezclas más se elaboraron para realizar el análisis quimiométrico a partir de diferentes combinaciones de las 11 muestras suministradas.

2.1.2 Montaje experimental.

2.1.2.1 El láser

Figura 16. Láser Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).



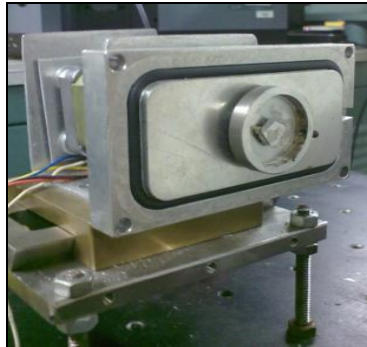
Los parámetros de operación del láser se reportan en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros operacionales del láser Nd:YAG.

Parámetro	Valor del parámetro.
Longitud de onda	1064[nm] y 532[nm]
Frecuencia	10[Hz]
Ancho temporal	10[ns]

2.1.2.2 Cámara de ablación.

Figura 17. Cámara de ablación.



Para este estudio se hicieron las mediciones en aire.

2.1.2.3 Montaje óptico: Lentes y fibra óptica.

Figura 18. Lente de 10cm de distancia focal.



La distancia focal de las lentes esféricas empleadas se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Información sobre las lentes empleadas.

Armónico del láser Nd:YAG [nm]	Distancia focal del lente de enfoque (cm).	Distancia focal del lente de captura (cm).
1064	10	10
532	20	10

2.1.2.4 Espectrógrafo: El espectrógrafo utilizado es el *Shamrock 500i* (Andor Technology), acoplado a un detector ICCD (por sus siglas en inglés, Intensified charge-coupled device).

Figura 19. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD.



Tabla 4. Especificaciones del espectrógrafo Shamrock empleado en el estudio.

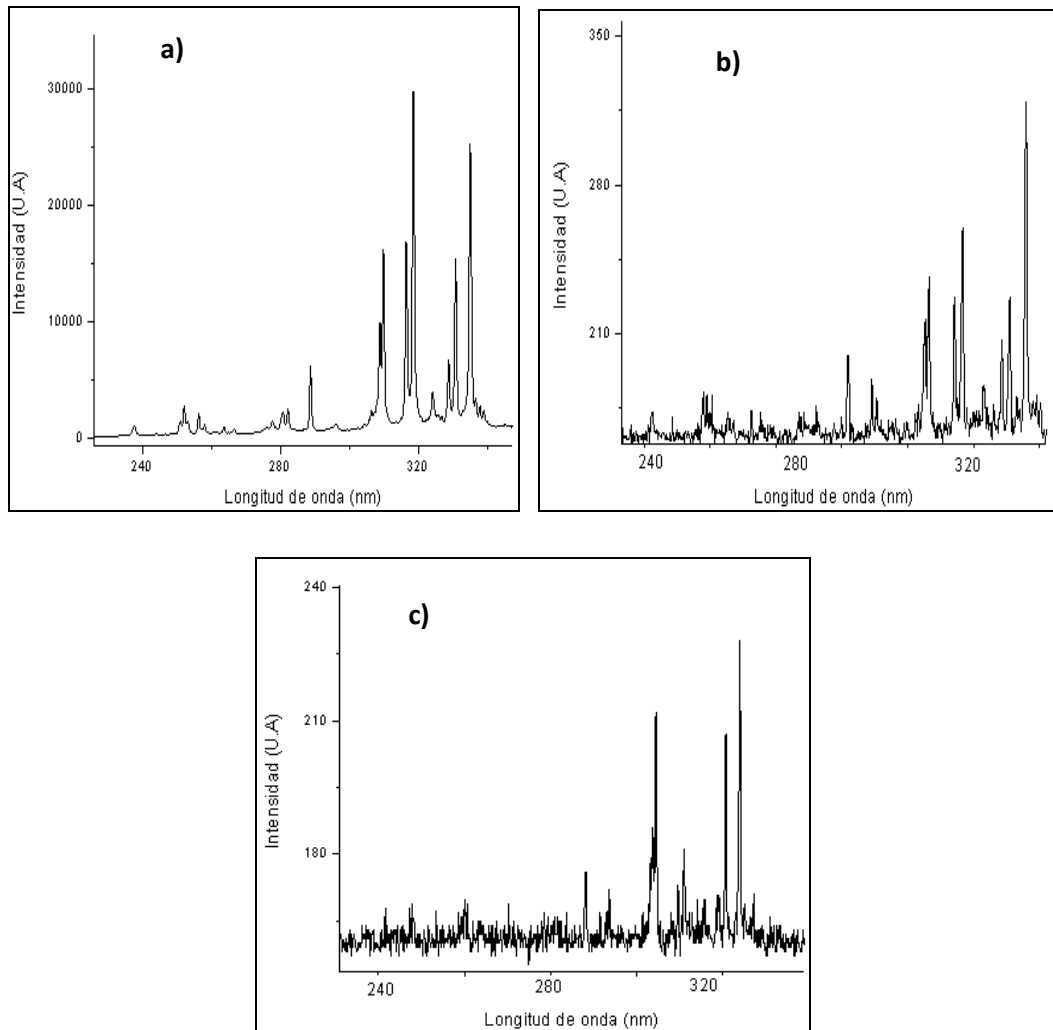
Parámetro.	Especificación.
Ranura/mm.	300 y 1200
d(ancho de la ranura).	$8,33 \cdot 10^{-4}$ mm
F(distancia focal).	50cm
Número de pixeles.	1024
Tamaño del pixel.	25 μ m
Intervalo espectral.	200-900nm

2.1.3 Análisis de la evolución temporal del plasma. El análisis de la evolución temporal del plasma para el conjunto de armónicos se llevó a cabo con el fin de determinar los parámetros temporales adecuados (tiempo de retardo t_d y tiempo de integración t_b) para realizar la posterior toma de datos espectroscópicos, pues

de la elección de estos parámetros analíticos depende la calidad de los espectros LIPS, requeridos para ejecutar los análisis posteriores (determinación de la relación estequiométrica de los elementos metálicos y análisis quimiométrico). En la figura 20 se observan tres espectros LIPS obtenidos a tres valores diferentes de tiempo de retardo, manteniendo constante el tiempo de integración, donde se puede observar una variación notable de la relación señal/ruido.

Figura 20. Espectros LIPS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo, manteniendo constante el tiempo de integración (centro de cámara en 290.69nm, $\lambda=532\text{nm}$):

a) $t_d=0.5\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$. b). $t_d=2.5\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$ y c). $t_d=4.0\mu\text{s}$ y $t_b=1.0\mu\text{s}$.



Para realizar el estudio de la evolución temporal del plasma, se llevó a cabo inicialmente un análisis exploratorio con el fin de seleccionar un grupo específico de líneas de emisión atómica que permitieran estudiar la pluma plasmática generada por la interacción radiación láser-materia. Se escogió la muestra 1 (tabla 1) como una mezcla representativa del grupo de muestras suministradas. Los parámetros de tiempo de retardo (t_d) e integración (t_b) empleados para ejecutar el análisis cualitativo, se seleccionaron con base en el intervalo óptimo recomendado para matrices sólidas ($t_d=1.1\mu s$ y $t_b=5\mu s$) [29].

La región del espectro donde se seleccionaron las líneas de interés, corresponde a la ventana espectral con centro de cámara en 290.69nm, debido a que en dicha zona se identificaron líneas de emisión correspondientes a diferentes elementos metálicos constituyentes de los minerales de estudio (Si, Al, Ca y Zn). Las líneas seleccionadas se muestran en la tabla 5.

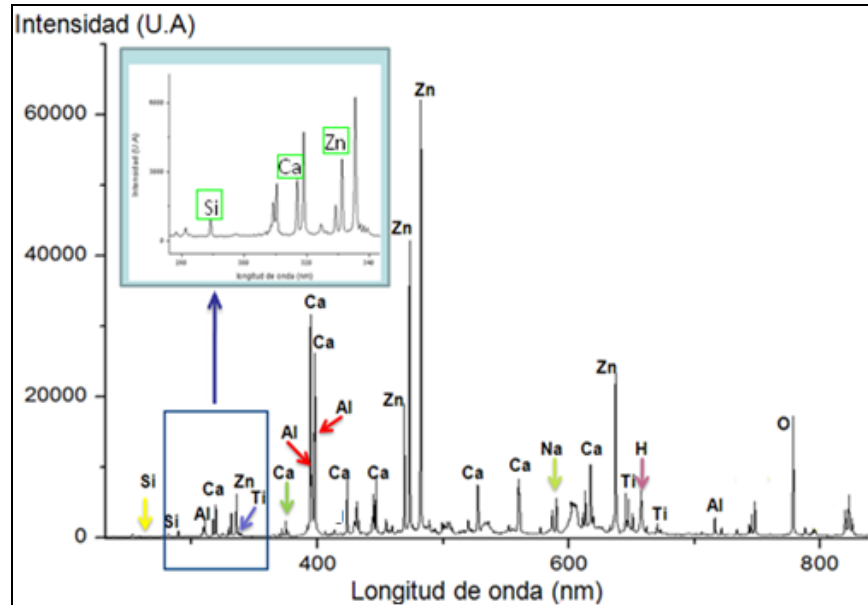
Tabla 5. Grupo de líneas de emisión atómica seleccionadas para evaluar la evolución temporal del plasma.

Especie Atómica	Longitud de onda(nm)
Si(I)	288.16
Ca(II)	317.93
Zn(I)	330.23

Las señales se escogieron teniendo en cuenta su grado de resolución, con el fin de reducir errores relacionados con la determinación del área de las respectivas líneas, fundamentales para determinar la evolución temporal del plasma, por esta razón se descartaron las líneas de Al, debido al solapamiento de sus señales identificadas en la respectiva ventana espectral.

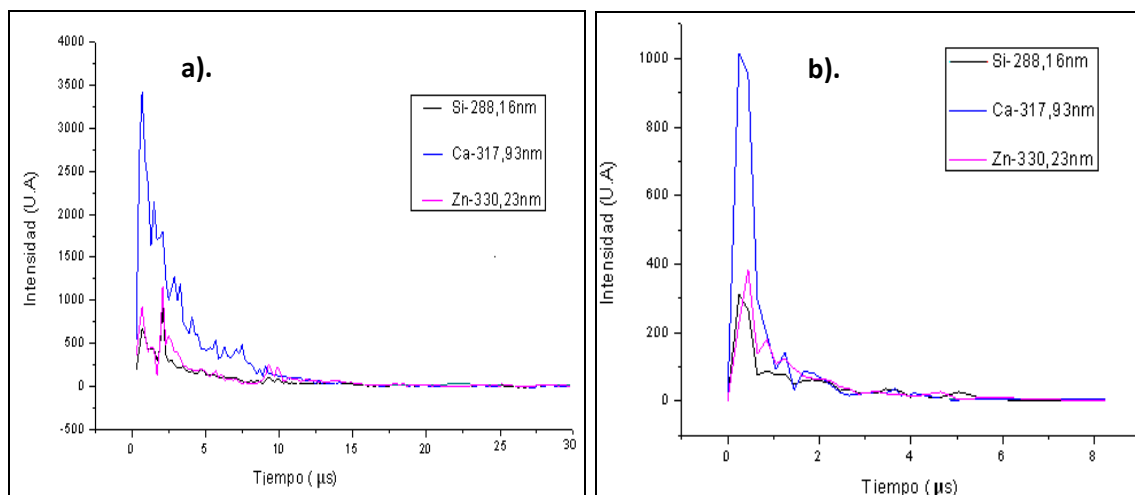
A continuación se observa el espectro LIPS obtenido para la muestra 1 con la respectiva identificación de las líneas de emisión atómicas, donde se resalta la región espectral monitoreada (figura 21).

Figura 21. Espectro LIPS de la muestra 1 obtenido empleando el primer armónico del láser Nd:YAG, entre 200-900nm en atmósfera de aire.



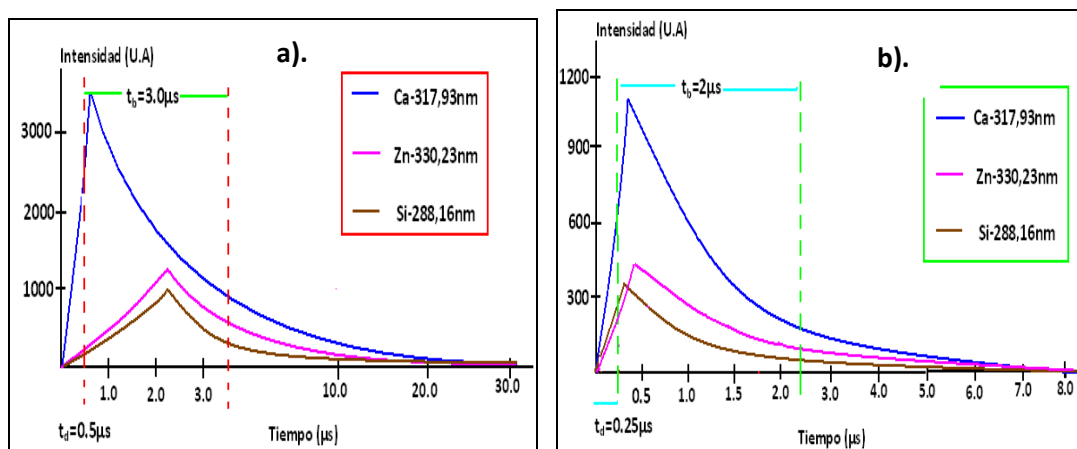
El monitoreo de las tres señales, se llevó a cabo variando el tiempo de retardo, iniciando las mediciones con un valor mínimo de $t_d = 0.25\mu s$ (este es el menor tiempo de retardo que se puede usar para el espectrógrafo shamrock 500i) y con incrementos sucesivos de $0.20\mu s$. Este último tiempo (de incremento) corresponde al tiempo de integración t_b escogido, el cual se mantuvo constante durante el análisis. El monitoreo se llevó a cabo hasta obtener una ausencia total de las señales atómicas en el espectro LIPS (ruido del ambiente). Para cada tiempo de retardo, se tomaron tres espectros a partir de los cuales se obtuvo la intensidad promedio de cada señal. En la figura 22 se muestra la variación de la intensidad del grupo de líneas con el tiempo para el primer y segundo armónico.

Figura 22. Estudio de la evolución temporal del plasma basado en el análisis de las líneas de emisión de la especie Si(I) ($\lambda=288.16\text{nm}$), Ca(I)($\lambda=317.93\text{nm}$) y Zn(I)($\lambda=330.23\text{nm}$): a). Empleando el primer armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) y b). Empleando el segundo armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$).



Un esquema general de la evolución temporal del plasma se muestra a continuación (figura 23), donde se observan los valores de tiempo de integración y de retardo óptimos escogidos a partir de la información contenida en la figura 22.

Figura 23. Estudio de la evolución temporal del plasma basado en el análisis de las líneas de emisión de la especie Si(I) ($\lambda=288.16\text{nm}$), Ca(I)($\lambda=317.93\text{nm}$) y Zn(I)($\lambda=330.23\text{nm}$): a). Empleando el primer armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) y b). Empleando el segundo armónico del Láser Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$).



Como se observa en la figura 23, el tiempo de vida del plasma es de aproximadamente $30.05\mu\text{s}$ empleando el primer armónico, mientras que para el segundo armónico la duración del plasma es de aproximadamente $8.25\mu\text{s}$. La diferencia entre los respectivos tiempos de vida para cada armónico, se debe fundamentalmente a la temperatura que se alcanza en cada sistema debido a la absorción inversa Bremsstrahlung (ver sección 3.2).

2.1.4 Adquisición de datos. La adquisición de los espectros de emisión elemental se llevó a cabo empleando el software Andor Solis. El total de espectros adquiridos fue de 639 para la ejecución de la totalidad de las etapas del proyecto.

2.1.5 Análisis de datos. Una vez adquirido la totalidad de los espectros se realizó un análisis cualitativo de todas las muestras mineralógicas suministradas, con el fin de identificar las especies atómicas que constituyen la estructura de cada matriz.

El uso posterior de los datos espectroscópicos fue llevado a cabo en las dos etapas de interés de este trabajo: 1) determinar la relación estequiométrica de los elementos metálicos de cada matriz mineralógica y 2) el análisis quimiométrico.

2.1.6 Análisis cualitativo. Empleando un software comercial, se procesaron los datos espectroscópicos para obtener los espectros LIPS.

En esta etapa, se asignaron las correspondientes líneas de emisión de todas las especies atómicas observadas. Esta identificación se realizó comparando las longitudes de onda y relación cualitativa de intensidades de cada señal para cada elemento, con los valores reportados en la base de datos de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology)^[57]. El número de líneas para realizar la prueba confirmatoria de cada especie fueron tres, pues la

probabilidad de que tres señales de emisión atómica concuerden para dos elementos es muy baja o nula ^[33].

2.1.7 Determinación de la temperatura del plasma. Para realizar la determinación de la relación estequiométrica de los elementos (metálicos) en las muestras de interés, es necesario calcular previamente la temperatura del plasma generado por el haz láser en la correspondiente longitud de onda y energía por pulso láser empleado, asegurando previamente las condiciones ópticas y de equilibrio termodinámico local (LTE).

Por tanto los parámetros espectroscópicos determinados durante el procedimiento fueron:

- Intensidad de las líneas de emisión seleccionadas según las longitudes de ondas observadas experimentalmente.
- Los valores teóricos de los coeficientes de probabilidad (A_{ki} , g_k) y de energía (E_i y E_k) de cada línea de emisión.

2.1.8 Determinación de la relación estequiométrica. La relación estequiométrica se determinó a partir de la intensidad de una línea de emisión promedio para cada elemento metálico (I_λ), y el valor de los respectivos coeficientes estequiométricos (K_i) con base en la ecuación 4.

Los coeficientes $K_{t,x}$ se determinaron empleando la ecuación 3, una vez conocida la temperatura del plasma.

2.1.9 Análisis quimiométrico. Con los datos espectroscópicos adquiridos a partir de los espectros LIPS, se realizó el análisis quimiométrico empleando un software comercial.

2.1.9.1 Muestras.

2.1.9.1.1 Muestras empleadas para ejecutar PCA en $\lambda=1064\text{nm}$: El total de muestras empleadas en el análisis por componentes principales (PCA) son 18 muestras, las cuales se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Composición en %p/p de muestras empleadas en PCA ($\lambda=1064\text{nm}$).

Muestra	Caolinita	Cuarzo	Calcita	Fluorita	Zincita	Corindón
1	1.9	1.4	0.5	0.9	93.4	1.9
2	6.6	4.9	1.6	3.3	76.9	6.6
3	0.4	0.8	97.0	0.0	1.1	0.7
4	2.7	5.6	78.7	0.1	7.6	5.3
5	0.9	3.0	0.0	94.5	0.1	1.5
6	3.2	10.6	0.1	80.6	0.3	5.3
7	93.8	1.1	0.4	0.7	2.2	1.5
8	78.5	4.0	1.3	2.7	8.1	5.4
9	0.3	3.9	0.1	1.0	0.0	94.7
10	1.3	15.3	0.3	3.9	0.1	79.0
11	0.9	95.6	0.0	1.9	0.1	1.5
12	4.3	78.6	0.2	9.5	0.4	7.1
13	0.0	0.0	100	0.0	0.0	0.0
14	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
16	0.0	100	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	0.0	0.0	100	0.0	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	100	0.0

2.1.9.1.2 Muestras empleadas para ejecutar PCA en $\lambda=532\text{nm}$. *El total de muestras empleadas en el análisis por componentes principales se muestran en la tabla 7.*

Tabla 7. Composición en %p/p de muestras empleadas en PCA ($\lambda=532\text{nm}$).

Muestra	Caolinita	Cuarzo	Calcita	Fluorita	Zincita	Corindón
1	1.9	1.4	0.5	0.9	93.4	1.9
2	6.6	4.9	1.6	3.3	76.9	6.6
3	0.4	0.8	97.0	0.0	1.1	0.7
4	2.7	5.6	78.7	0.1	7.6	5.3
5	0.9	3.0	0.0	94.5	0.1	1.5
6	4.9	16.4	0.2	69.8	0.4	8.2
7	93.8	1.1	0.4	0.7	2.2	1.5
8	78.5	4.0	1.3	2.7	8.1	5.4
9	0.3	3.9	0.1	1.0	0.0	94.7
10	1.3	15.3	0.3	3.9	0.1	79.0
11	0.9	95.6	0.0	1.9	0.1	1.5
12	4.3	78.6	0.2	9.5	0.4	7.1

2.1.9.3 Pretratamiento de datos: El pretratamiento realizado a los datos espectroscópicos consistió en tres etapas:

- ✚ Alisamiento.
- ✚ Corrección de la línea base.
- ✚ Normalización.

2.1.9.4 Análisis por componentes principales (PCA): Se realizó una descomposición por componentes principales (PC) al conjunto total de intensidades espectrales, corregido por el pretratamiento seleccionado. La discriminación se hizo por el contenido del mineral en mayor concentración en

cada una de las respectivas matrices mineralógicas para los datos obtenidos por el primer y segundo armónico del láser Nd:YAG, empleando la rejilla de 300 líneas/mm con un único pulso láser.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.

En la tabla 8 se reportan los elementos metálicos encontrados en cada matriz mineralógica (tabla 1) a partir de la identificación de las señales de emisión en los espectros LIPS.

Tabla 8. Lista de elementos metálicos identificados en los espectros LIPS de las muestras mineralógicas.

Muestra	Al	Ca	Mn	Na	Si	Ti	Zn
1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Calcita		✓	✓				
Caolinita	✓	✓		✓	✓		
Corindón	✓			✓		✓	
Cuarzo					✓		
Fluorita		✓					
Zincita		✓	✓				✓

La presencia de titanio en las mezclas 1-5 se debe a la contribución del patrón de corindón, ya que generalmente en este mineral se puede encontrar trazas de este metal ^[45], el cual se identificó en el espectro de emisión atómica del Al₂O₃.

La identificación de manganeso en las mezclas 1-5 proviene de la contaminación natural de los patrones de calcita y zincita (muestra 6 y 12), puesto que el Mn²⁺

puede sustituir el calcio en la calcita; además el Mn^{2+} se puede encontrar igualmente en la zincita, el cual influye en el color característico de este mineral [45]. La presencia de sodio en algunas de las mezclas, se debe a una posible contaminación natural.

En la tabla 9 se muestran tres líneas de emisión confirmatorias para los elementos reportados en la tabla 9 respecto a los datos espectroscópicos dados por la NIST [57].

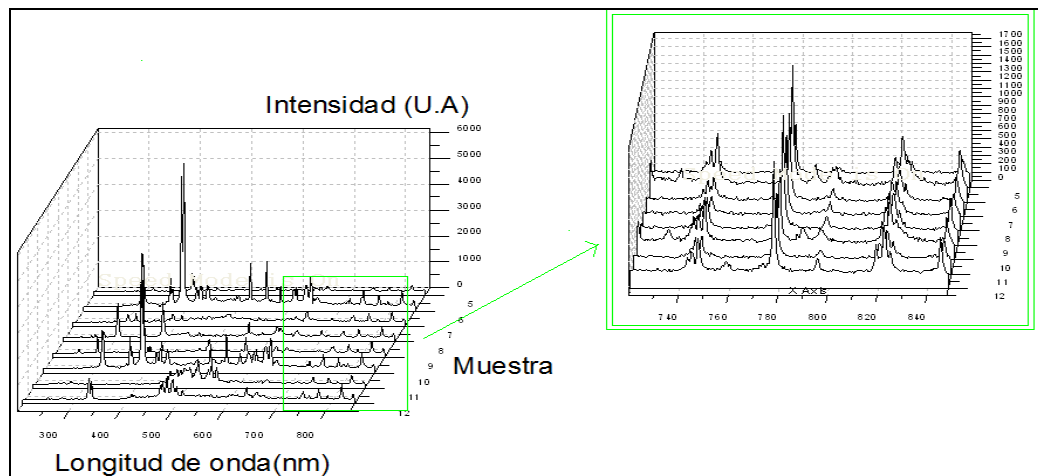
Tabla 9. Lista de líneas de emisión atómica empleadas para confirmar la presencia de los metales en el plasma.

Elemento	Especie	Longitud de onda	Longitud de onda	% Error
		experimental (nm)	reportada por la NIST (nm)	
Al	(I)	308.63	308.22	0.15
	(I)	309.67	309.27	0.13
	(I)	395.72	394.40	0.33
Ca	(I)	442.99	442.54	0.10
	(I)	443.94	443.50	0.09
	(I)	445.89	445.48	0.09
Mn	(II)	257.54	257.61	0.03
	(I)	279.64	279.48	0.06
	(I)	280.47	280.11	0.13
Na	(I)	589.40	589.00	0.07
	(I)	590.00	589.59	0.07
	---	---	---	---
Si	(I)	251.04	250.69	0.14
	(I)	251.73	251.61	0.05
	(I)	288.70	288.16	0.19
Ti	(I)	498.56	498.17	0.08
	(I)	499.49	499.11	0.08
	(I)	500.36	500.72	0.07
Zn	(I)	328.67	328.23	0.14
	(I)	330.72	330.26	0.14
	(I)	334.96	334.50	0.14

Como se observa en la tabla 11 las líneas de emisión confirmatorias corresponden casi en su totalidad a señales de las especies neutras (número 1 en romano). En general los porcentajes de error del conjunto de señales son inferiores al 0.2%, lo que corrobora la identificación de este grupo de elementos metálicos en las matrices mineralógicas estudiadas.

En los espectros de LIPS del conjunto de muestras, se observó igualmente un grupo de señales correspondientes a especies moleculares (emisiones mayores de 720nm, a excepción de las señales del triplete del oxígeno alrededor de 777nm), comunes en todos los espectros, con ligeras variaciones en sus intensidades como se observa en la figura 24 (región seleccionada).

Figura 24. Espectros LIPS de algunas muestras mineralógicas, donde se resalta la zona espectral en la que se evidencian posibles emisiones moleculares ($\lambda=532\text{nm}$).



En general, estas líneas no necesariamente hacen parte de las especies atómicas constituyentes de los minerales, pues estos agregados (diatómicos o poliatómicos) se pueden haber formado por presencia de las especies moleculares del ambiente, en procesos de recombinación o por medio de otra serie de mecanismos que contribuyen a la formación del plasma como la absorción inversa Bremsstrahlung (IB), la fotoionización (PI) y la fotoionización multifotón (MPI) [33].

La estructura de los agregados formados no se identificó debido a la complejidad de los procesos que se pueden llevar a cabo en la formación del plasma.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA.

3.2.1 Cálculo de la temperatura del plasma para $\lambda=1064\text{nm}$. Se emplearon las líneas de emisión de la especie Zn (I) en $\lambda_1=330.49\text{nm}$, $\lambda_2=468.05\text{nm}$ y $\lambda_3=480.97\text{nm}$ obtenidas en los espectros LIPS de las muestras 1 y 2 reportadas en la tabla 1, utilizando el método de las dos líneas para los conjuntos (λ_1, λ_2) y (λ_1, λ_3) . Los parámetros espectroscópicos utilizados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de la especie Zn (I) usadas para determinar la temperatura del plasma.

λ [nm]	I_λ [U.A]	E_k [eV]	$A_{ki}[\text{s}^{-1}]$	g_k
480.97	126.58	6.654963	$7.004 \cdot 10^7$	3
468.05	30.41	6.654963	$1.553 \cdot 10^7$	3
330.49	46.69	7.782859	$5.956 \cdot 10^7$	3

Los datos mostrados anteriormente se reemplazan en la ecuación 8, y finalmente se determina la temperatura del plasma (tabla 11).

Tabla 11. Temperatura de la pluma plasmática para el primer armónico del láser Nd: YAG obtenida por el método de las dos líneas.

Muestra mineralógica	Conjunto de líneas	Temperatura del plasma [K]
1	(λ_1, λ_2)	10359.49
	(λ_1, λ_3)	10813.11
2	(λ_1, λ_2)	9694.66
	(λ_1, λ_3)	9766.81
Promedio		10158.52 ± 543.37

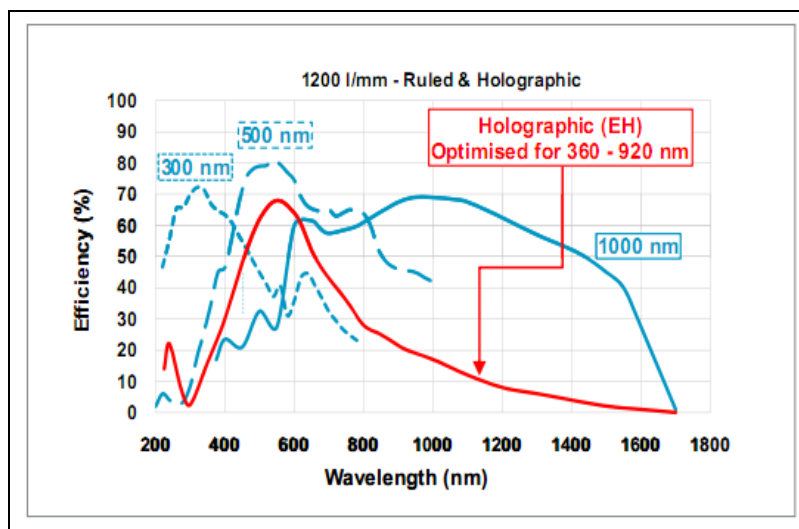
3.2.2 Cálculo de la temperatura del plasma para $\lambda=532\text{nm}$. En este caso se varía una de líneas de emisión de la especie Zn (I), debido a una mejor resolución de la nueva señal. Las líneas empleadas son $\lambda_1=330.49\text{nm}$, $\lambda_2=472.50\text{nm}$ y $\lambda_3=480.97\text{nm}$ adquiridas en los espectros LIPS de las muestras 2 y 3 reportadas en la tabla 1, utilizando el método de las dos líneas para los conjuntos (λ_1, λ_2) y (λ_1, λ_3) . Los parámetros espectroscópicos empleados se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de la especie Zn (I) usadas para determinar la temperatura del plasma.

λ [nm]	I_λ [U.A]	E_k [eV]	A_{ki} [s^{-1}]	g_k
480.97	29.52	6.654963	$7.004 \cdot 10^7$	3
472.50	17.46	6.654963	$4.576 \cdot 10^7$	3
330.49	4.86	7.782859	$5.956 \cdot 10^7$	3

Es importante resaltar que las intensidades I_λ reportadas en las tablas 10 y 12 corresponde al valor promedio de las áreas de las señales de emisión obtenidas por triplicado y corregidas respecto a la eficiencia de la rejilla de 1200l/mm según el diagrama aportado por los fabricantes del espectrógrafo Shamrock 500i (figura 25, línea punteada con máximo en 500nm) ^[59]. En general todas las intensidades empleadas y reportadas en cálculos posteriores se corrigieron para eliminar el efecto de la rejilla.

Figura 25. Curvas de eficiencia óptica del espectrógrafo Shamrock 500i.



Los datos de la tabla 12 se reemplazan en la ecuación 8, y finalmente se calcula la temperatura del plasma (tabla 13).

Tabla 13. Temperatura de la pluma plasmática para el segundo armónico del láser Nd: YAG obtenida por el método de las dos líneas.

Muestra mineralógica	Conjunto de líneas	Temperatura del plasma [K]
2	(λ_1, λ_2)	6287.39
	(λ_1, λ_3)	5950.17
3	(λ_1, λ_2)	6668.41
	(λ_1, λ_3)	6320.22
Promedio		6306.55± 293.54

Los resultados obtenidos para la temperatura del plasma empleando el primer y segundo armónico del láser Nd:YAG concuerdan con las observaciones hechas durante el análisis de la evolución temporal de la pluma plasmática. En el primer armónico la longitud de onda empleada es mayor, lo que indica que la componente del campo eléctrico para esta radiación electromagnética es más

efectiva, ya que la cantidad de electrones libres que se pueden acelerar para originar el proceso Bremsstrahlung, en comparación con $\lambda=532\text{nm}$ es mayor. Un incremento en el número de electrones acelerados enriquecen el plasma, pues aumenta el número de especies cargadas producto de colisiones electrón-átomo y electrón-ion, lo que ocasiona un ascenso de la temperatura de la pluma plasmática por el calor liberado y los fotones emitidos durante las interacciones mencionadas anteriormente. Este proceso (Bremsstrahlung) conduce a diferencias en el tiempo de vida del plasma para cada uno de los armónicos utilizados, cuyo valor dependerá directamente de la temperatura que se alcance, pues cuanto mayor sea el número de especies aceleradas que alimenten el sistema, el tiempo de vida de las misma será más prolongado, producto del exceso de energía cinética, lo que explica los resultados obtenidos experimentalmente. [13, 29]

3.3 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA.

La relación estequiométrica se determina para las especies metálicas predominantes en los respectivos minerales: Aluminio, calcio, silicio y zinc.

Una vez se conoce la temperatura del plasma, se puede calcular los coeficientes estequiométricos de los elementos a analizar, con base en la ecuación 3. Los parámetros espectroscópicos empleados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Parámetros espectroscópicos de las especies Al(I),Ca(I), Si(I) y Zn(I) usados en la determinación de los coeficientes K_r .

Especie metálica	λ [nm]	Z(T)		g_i	$f_{i k}$	E_k (eV)	E_i (eV)
		$\lambda=1064\text{nm}$	$\lambda=532\text{nm}$				
Al (I)	309.27	7.16	5.95	2	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.013	4.022
Ca (I)	422.00	6.06	1.53	1	1.75	0.00	2.933
Si (I)	288.16	11.45	9.92	5	$1.62 \cdot 10^{-1}$	0.781	5.083
Zn (I)	334.59	1.12	1.10	5	$4.5 \cdot 10^{-3}$	4.078	7.783

El conjunto de datos mostrados en la tabla 18 se reemplazan en la ecuación 3, y de esta manera se calculan los coeficientes estequiométricos K_t (Tabla 15).

Tabla 15. Coeficientes K_t de las especies Al (I), Ca (I), Si (I) y Zn (I) obtenidos con una $T.P=10158.52 \pm 543.37$ [K] para $\lambda=1064$ nm y $T.P=6306.55 \pm 293.54$ [K] con $\lambda=532$ nm.

Especie metálica	λ [nm]	K_t (10^{-30} [m ³])	
		$\lambda=1064$ nm	$\lambda=532$ nm
Al (I)	309.27	7.80	9.39
Ca (I)	422.00	1.18	0.13
Si (I)	288.16	21.06	14.19
Zn (I)	334.59	1.85	0.01

Las intensidades de las especies metálicas para las cinco mezclas mineralógicas (tabla 1) obtenidas por LIPS para el par de armónicos se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Intensidades obtenidas por LIPS para las cinco matrices mineralógicas mostradas en la tabla 1.

Especie Metálica	λ [nm]	Muestra [U.A]				
		1	2	3	4	5
Ca	1064	32.88	15.51	9.98	15.90	16.80
	532	5.74	5.13	1.59	6.02	8.61
Al	1064	721.82	203.33	165.14	224.03	151.84
	532	1187.86	865.94	365.98	880.10	869.10
Si	1064	1745.13	505.56	547.64	1421.95	644.66
	532	1221.30	1060.90	697.99	3707.14	2180.47
Zn	1064	11.36	3.66	1.77	0.08	0.09
	532	1.06	0.82	0.20	0.02	0.03

Con los datos mostrados en las tablas 17 y 18, y al ser sustituidos en la ecuación 4 es posible calcular finalmente la relación estequiométrica de las especies que constituyen las cinco mezclas minerales (tabla 17).

Tabla 17. Relación estequiométrica obtenida por LIPS para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn.

Relación Estequiométrica	λ [nm]	Muestra				
		1	2	3	4	5
Ca / Si	1064	0.34	0.55	0.32	0.19	0.46
	532	0.52	0.53	0.25	0.18	0.43
Ca / Zn	1064	0.46	0.66	0.89	31.24	29.35
	532	0.46	0.53	0.68	25.80	24.60
Ca / Al	1064	0.30	0.50	0.40	0.46	0.73
	532	0.35	0.43	0.31	0.49	0.72
Si / Zn	1064	1.35	1.21	2.72	156.27	63.00
	532	0.90	1.01	2.72	144.99	56.85
Si / Al	1064	0.89	0.92	1.23	2.35	1.57
	532	0.68	0.85	1.23	2.78	1.66
Zn / Al	1064	0.66	0.76	0.45	0.02	0.02
	532	0.75	0.80	0.46	0.02	0.03

Los datos de referencia determinados a partir de las concentraciones por DRX para la relación estequiométrica de los metales analizados se registran en la tabla 18.

Tabla 18. Relación estequiométrica obtenida por DRX para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn.

Relación Estequiométrica	Muestra				
	1	2	3	4	5
Ca / Si	0.44	0.48	0.26	0.20	0.45
Ca / Zn	0.48	0.59	0.72	32.89	28.02
Ca / Al	0.32	0.44	0.32	0.47	0.71
Si / Zn	1.09	1.22	2.73	164.55	62.07
Si / Al	0.73	0.91	1.22	2.35	1.57
Zn / Al	0.67	0.75	0.45	0.01	0.02

La relación estequiométrica calculada por DRX confirma que LIPS es una técnica analítica que permite realizar un análisis semicuantitativo confiable de las especies metálicas en mezclas mineralógicas, gracias a la concordancia existente entre los resultados obtenidos por los dos métodos, a pesar de que en algunos casos el porcentaje de error es superior al 10% (tabla 19).

Tabla 19. Porcentajes de error obtenidos por LIPS para los elementos metálicos Al, Ca, Si y Zn respecto a la técnica de referencia (DRX).

Relación Estequiométrica	λ [nm]	Muestra [%]				
		1	2	3	4	5
Ca / Si	1064	22.73	14.58	23.08	5.00	2.22
	532	18.18	10.42	3.85	10.00	4.44
Ca / Zn	1064	4.17	11.86	23.61	5.02	4.75
	532	4.17	10.17	5.55	21.56	12.20
Ca / Al	1064	6.25	15.25	25.00	2.13	2.82
	532	9.38	2.27	3.12	4.25	1.41
Si / Zn	1064	23.85	0.82	0.37	5.03	1.50
	532	17.43	17.21	0.37	11.89	8.40
Si / Al	1064	21.92	1.10	0.82	0.00	0.00
	532	11.94	6.67	2.22	18.29	5.73
Zn / Al	1064	1.49	1.33	0.00	1.00	0.00
	532	11.94	6.67	2.22	100	50.00

3.4 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO.

3.4.1 Pretratamiento de datos.

3.4.1.1 Pretratamiento de los datos espectroscópicos obtenidos empleando el primer armónico del láser Nd:YAG: Inicialmente se partió de 18 espectros (12 mezclas y 6 patrones) sin ningún pretratamiento (Anexo 1).

La primera etapa del pretratamiento de los datos espectroscópicos, consistió en aplicar un suavizado a los espectros mediante el método Savitzky Golay (Anexo 2). Este procedimiento se aplicó para eliminar el ruido (aportes no relevantes) que presentaba el conjunto de datos espectroscópicos. Seguidamente se aplicó la corrección de la línea base con el fin de eliminar la señal de ruido que pudiera aportar la línea base a cada uno de los respectivos espectros (Anexo 3).

En la etapa final del tratamiento de la información espectral, se llevó a cabo un análisis exploratorio con el fin de determinar el método de normalización con el cual se obtenía el menor número de componentes principales (PCs), que brindarán la mayor varianza total explicada de los datos espectroscópicos (tabla 20).

Tabla 20. Varianza total explicada para diferentes métodos de normalización.

Método de Normalización	Número de PCs	Varianza explicada acumulada (%)
Máxima	5	92.49
Media	4	97.10
Rangos	5	92.49

Como se observa en la tabla 20, la mayor varianza total explicada un mayor porcentaje empleando la media normalización con 4 PCs, por lo que este fue el pretratamiento final aplicado al conjunto de espectros. La apariencia final de los espectros LIPS pretratados se muestra en el anexo 4.

3.4.1.2 Pretratamiento de los datos espectroscópicos obtenidos empleando el segundo armónico del láser Nd:YAG: Inicialmente se partió de 12 espectros sin ningún pretratamiento y se aplicó el mismo tratamiento que para los datos espectroscópicos utilizado para el primer armónico (Anexos 5-7).

En la etapa final del tratamiento de la información espectral, se llevó a cabo un análisis exploratorio con el fin de determinar el método de normalización con el cual se obtenía el menor número de componentes principales (PCs), que brindarán la mayor varianza total explicada de los datos espectroscópicos (tabla 21).

Tabla 21. Varianza total explicada para diferentes métodos de normalización.

Método de Normalización	Número de PCs	Varianza explicada acumulada (%)
Máxima	4	97.40
Media	5	87.57
Rangos	4	97.40

Como se observa en la tabla 21, la mayor varianza total explicada presenta el mismo porcentaje tanto con la normalización por rangos como con la máxima normalización para 4 PCs. Estos resultados mostraron la viabilidad de emplear cualquiera de los dos métodos de normalización mencionados anteriormente como el pretratamiento final más adecuado. En este caso el método seleccionado fue la

máxima normalización. La apariencia final de los espectros LIPS pretratados se muestra en anexo 8.

A continuación se describen los resultados obtenidos en el análisis por componentes principales (PCA).

3.4.2 Análisis por componentes principales (PCA).

3.4.2.1 PCA para datos espectroscópicos obtenidos empleando el segundo armónico del láser Nd:YAG: Inicialmente se llevó a cabo la descomposición en componentes principales de los espectros LIPS de las mezclas mineralógicas pretratados anteriormente. La finalidad del PCA es el de definir el número de componentes principales necesarios (reducir el número de variables) para construir los modelos de predicción y el procedimiento de validación para cada componente estructural.

El total de variables empleadas en el PCA por espectro fue de 3760 puntos en la región espectral comprendida entre 250-630nm. En la tabla 22 se registra la varianza (explicada y acumulada) para los primeros 10 componentes principales.

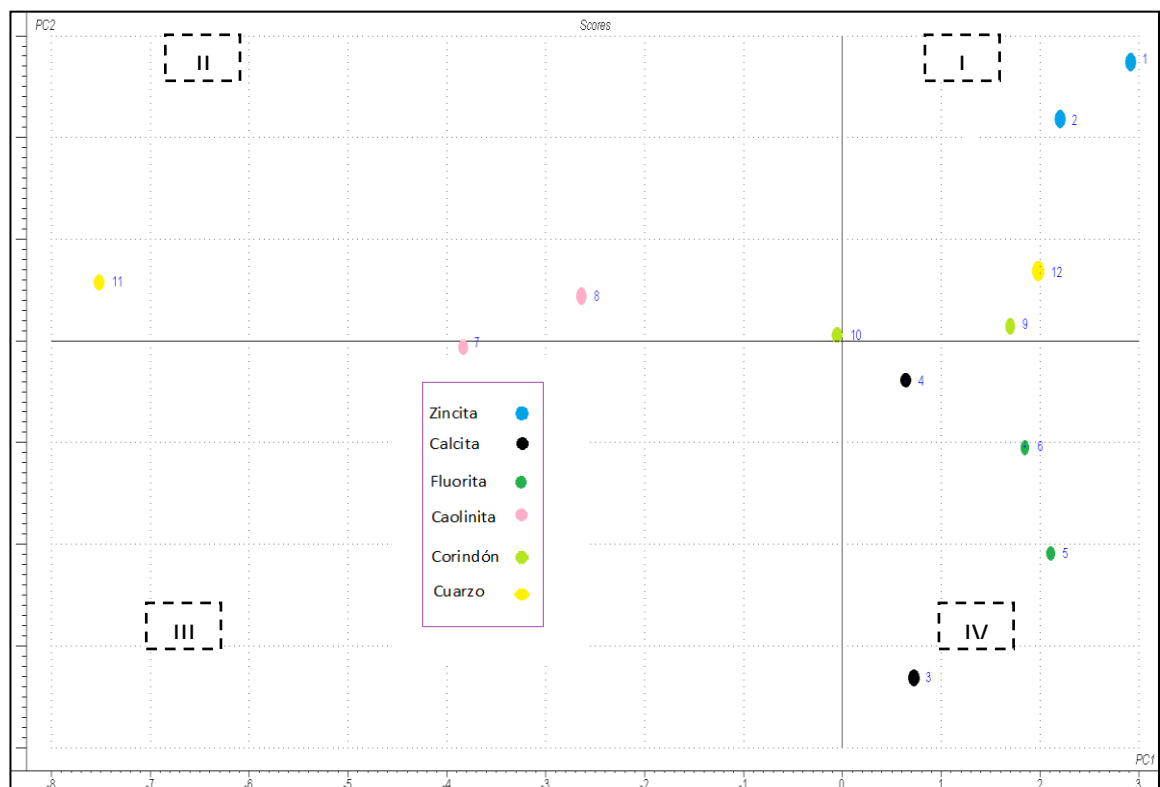
Tabla 22. Varianza explicada por los primeros 10 componentes principales para las 12 mezclas mineralógicas.

Componente Principal	Varianza Explicada (%)	Varianza Explicada Acumulada (%)
PC 1	70.4	70.4
PC 2	19.7	90.1
PC 3	4.4	94.6
PC 4	2.8	97.4
PC 5	1.0	98.4
PC 6	0.7	99.1
PC 7	0.4	99.6
PC 8	0.2	99.8
PC 9	0.1	99.9
PC 10	0.1	99.7

Como se observa en la tabla 22, a partir del PC 4 la varianza explicada es igual o menor del 1%, lo que indica que 4 es el número óptimo de componentes principales que se de emplear para la construcción de los modelos de predicción para los datos espectroscópicos obtenidos empleando el segundo armónico del láser Nd: YAG. Seguidamente se hizo un análisis exploratorio de PCs con el fin de observar la mejor discriminación de cada conjunto de minerales por regiones. El PCA se realizó para los PCs 1, 2, 3 y 4. Las parejas analizadas fueron (PC1, PC2), (PC1, PC3), (PC1, PC4), (PC2, PC3) y (PC2, PC4).

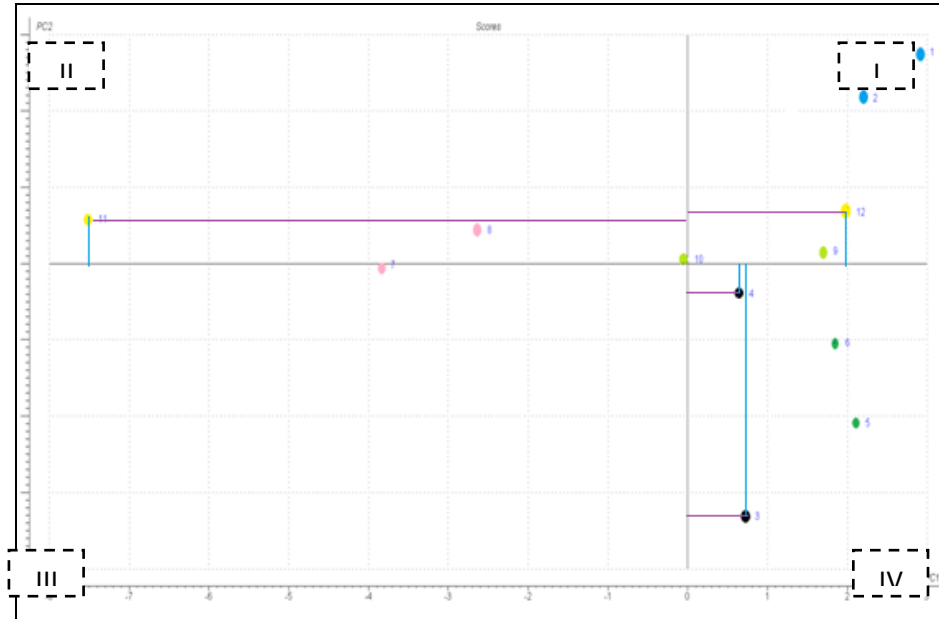
La representación gráfica de los dos primeros componentes principales (PC1, PC2) se muestra en la figura 26.

Figura 26. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 1(70%) y el PC2 (20%) para datos espectroscópicos obtenidos con $\lambda=532\text{nm}$.



En la figura 26 se observa una distribución en los cuatro cuadrantes del conjunto de muestras analizadas, donde en el primer cuadrante aparece el grupo de muestras que son explicadas de forma positiva por el PC1 y PC2 (muestras 1, 2, 9 y 12). En el segundo cuadrante se ubican las muestras 8, 10 y 11, las cuales se explican de modo positivo por el PC2 pero negativa por el PC1. En el tercer cuadrante aparece la matriz mineralógica 7 la cual es explicada de una forma negativa por los dos PCs. Finalmente en el cuarto cuadrante se ubican las muestras 3, 4, 5 y 6, las cuales son explicadas positivamente por el PC1 y negativamente por el PC2. Del gráfico de puntuaciones (PC1, PC2) no se logra obtener una buena discriminación de las mezclas según el mineral que se encuentra en mayor proporción, como es el caso de las matrices 11 y 12 (puntos de color amarillo), donde el mineral en mayor concentración es el cuarzo, ubicándose en medio de las otras muestras sin una cercanía suficiente que permita distinguirlas del resto de mezclas. De igual forma las mezclas 3 y 4 (puntos de color negro), se encuentran muy distantes entre sí y no es posible definir una zona donde se pueda corroborar la presencia de la calcita como mineral predominante; sin embargo el gráfico de puntuaciones (PC1, PC2) permite estudiar la incidencia de cada PC sobre las respectivas mezclas 3, 4, 11 y 12 (figura 27).

Figura 27. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1(70%) y el PC2 (20%) donde se observa la influencia de cada PC sobre las matrices 3, 4, 11 y 12.

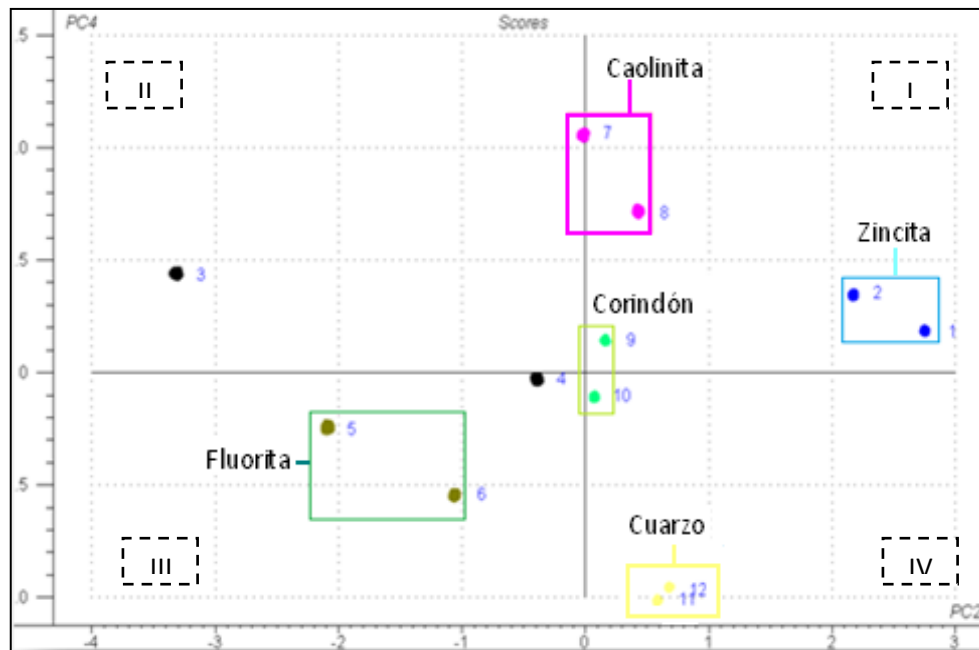


Como se observa en la figura 27, la influencia de PC1 sobre las matrices 11 y 12 es prácticamente el mismo, pues su distancia al eje X (PC1) de estas muestras se diferencia en menos de una unidad (Distancia muestra 11 (PC1) = 0.58; Distancia muestra 12 (PC1) = 0.67), lo que indica que este componente principal no es adecuado para realizar la discriminación del cuarzo como mineral predominante en una mezcla mineralógica. Por otra parte, PC 2 diferencia adecuadamente las mezclas 11 y 12 (Distancia muestra 11 (PC2) = 7.5; Distancia muestra 12 (PC2) = 2.0) en más de cinco unidades, lo que indica que este componente permite discriminar el cuarzo del otro conjunto de minerales, pero en conjunto con otro PC.

Para la muestras 3 y 4 la incidencia de PC1 es de gran importancia, ya que este componente principal discrimina adecuadamente estas dos matrices ((Distancia muestra 3 (PC1) = 0.4; Distancia muestra 4 (PC1) = 3.3); mientras que PC2 no es un eje adecuado para diferenciar la calcita.

Las pruebas realizadas para el conjunto de parejas de PCs mostraron que el gráfico de puntuaciones (PC2, PC4) permite aislar las muestras 11 y 12 de manera efectiva del conjunto de mezclas (figura 28), lo que corrobora la influencia de PC2 en la correcta identificación del cuarzo en las matrices mineralógicas empleando el segundo armónico del láser Nd:YAG. Además el gráfico de puntuaciones (PC2, PC4) mejora la discriminación de los minerales zincita (1,2), fluorita (5,6), caolinita (7,8) y corindón (9,10).

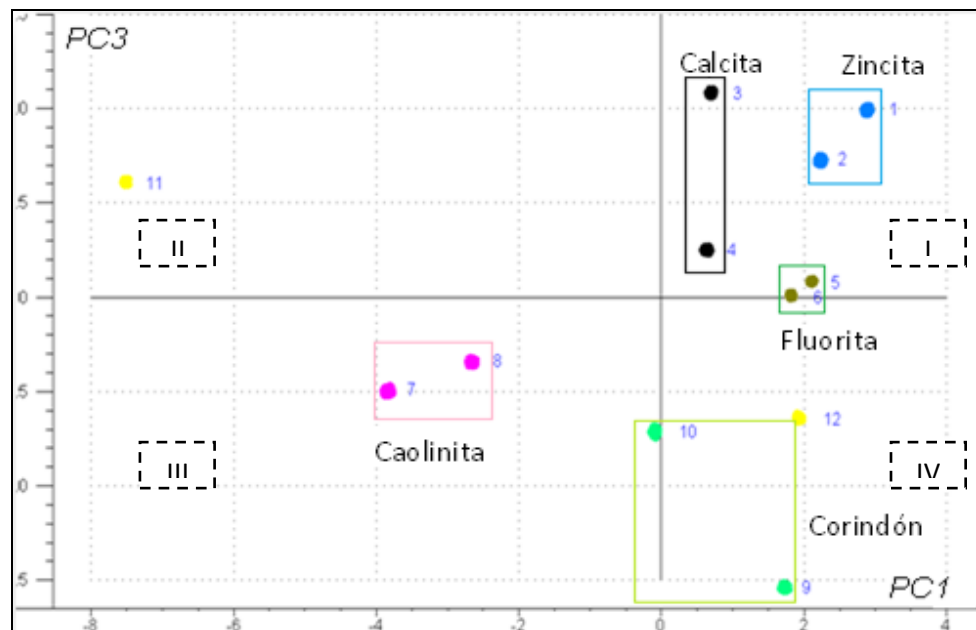
Figura 28. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2(20%) y el PC4 (3%) donde se identifica el cuarzo como mineral predominante en las mezclas 11 y 12.



En la figura 28, se observa que las matrices en las que el mineral predominante es calcita (3 y 4) no se discriminan adecuadamente del resto de muestras, esto se debe a que PC2 no es un componente adecuado que permita realizar el análisis cualitativo de este mineral, tal como lo mostró el gráfico de puntuaciones (PC1,PC2).

Como se demostró anteriormente, PC1 incide positivamente en la identificación de calcita. Efectivamente las pruebas realizadas para el conjunto (PC1, PC3) permitieron mejorar la discriminación de las mezclas 3 y 4 (figura 29).

Figura 29. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1(70%) y el PC3 (4%) donde se identifica la región de calcita como mineral predominante en las mezclas 3 y 4.



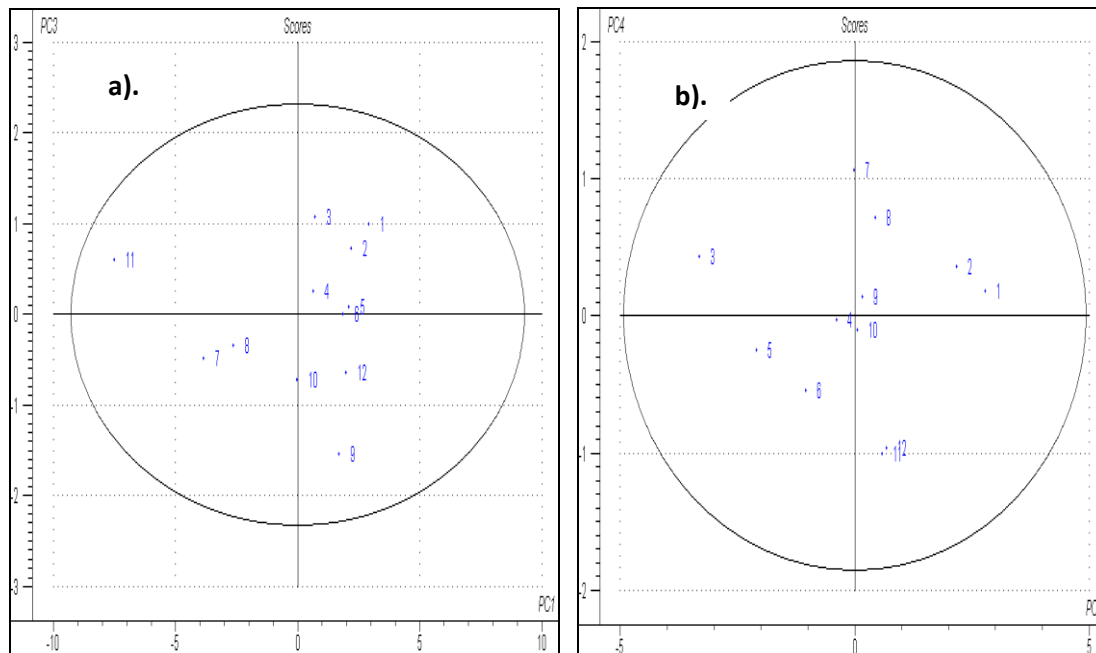
El gráfico de puntuaciones (PC1, PC3) permite discriminar efectivamente los minerales zincita (1,2), corindón (9, 10) y caolinita (7,8).

Otros conjuntos de PCs no arrojaron zonas claras en las que se pudiese realizar una identificación de los minerales en estudio ((PC1, PC4) y (PC2, PC3)).

El grado de distribución de las muestras a través del par de PCs en el gráfico de puntuaciones, se debe a las semejanzas y diferencias estructurales o químicas de cada una de las matrices. En este caso, las diferencias se basan fundamentalmente en la variación de concentración en la cual se encuentran cada uno de los minerales que conforman las respectivas muestras. Mediante la elipse

de confianza de Hotelling T^2 (figura 30) se logró hacer un análisis más detallado sobre la distribución del grupo de muestras estudiadas respecto a la propiedad evaluada.

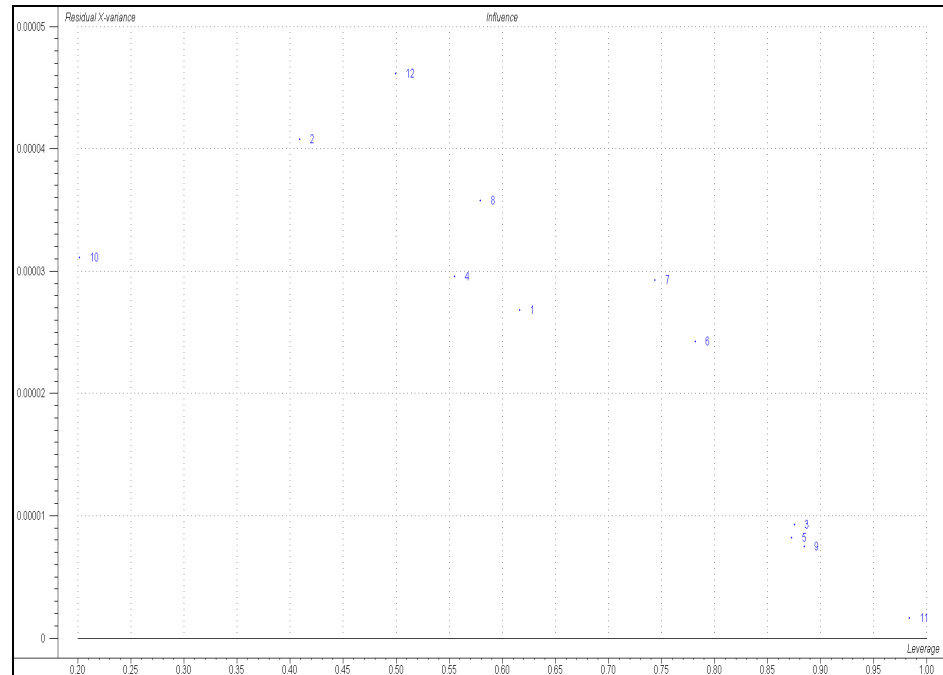
Figura 30. Gráfico de la elipse de Hotelling T^2 aplicado a las 12 mezclas mineralógicas: a). PC 1 (70%), PC 3(4%) y b). PC 2 (20%), PC 4 (3%) para $\lambda=532\text{nm}$.



En el gráfico del estadístico de Hotelling T^2 , todas las muestras se encuentran dentro de la elipse para las respectivas parejas de PCs, lo cual indica que ninguna matriz mineralógica empleada en el análisis por componentes principales es atípica.

Mediante el gráfico de influencia (figura 31), se determinaron las mezclas y por tanto el mineral que presenta una mayor influencia en el modelo de predicción.

Figura 31. Gráfico de influencia para las 12 muestras mineralógicas ($\lambda=532\text{nm}$).



Como se observa en el gráfico de influencia, la muestra que tiene la mayor incidencia sobre el modelo matemático de predicción es la matriz 11 (mayor *leverage* y la menor varianza residual), seguido de las mezclas 3, 5 y 9. Las muestras menos influyentes según la figura 13, son las mezclas 2 y 12, las cuales presenta la mayor varianza residual y un *leverage* inferior de 0.5.

3.4.2.2 PCA para datos espectroscópicos obtenidos empleando el primer armónico del láser Nd:YAG: Inicialmente se llevó a cabo la descomposición en componentes principales de los espectros LIPS obtenidos a $\lambda=1064\text{nm}$ y pretratados anteriormente.

El total de variables empleadas en el PCA por espectro fue de 2214 puntos en el rango espectral comprendido entre 250-630nm. En la tabla 23 se registra la varianza (explicada y acumulada) para los primeros 10 componentes principales.

Tabla 23. Varianza explicada por los primeros 10 componentes principales para las 18 mezclas mineralógicas.

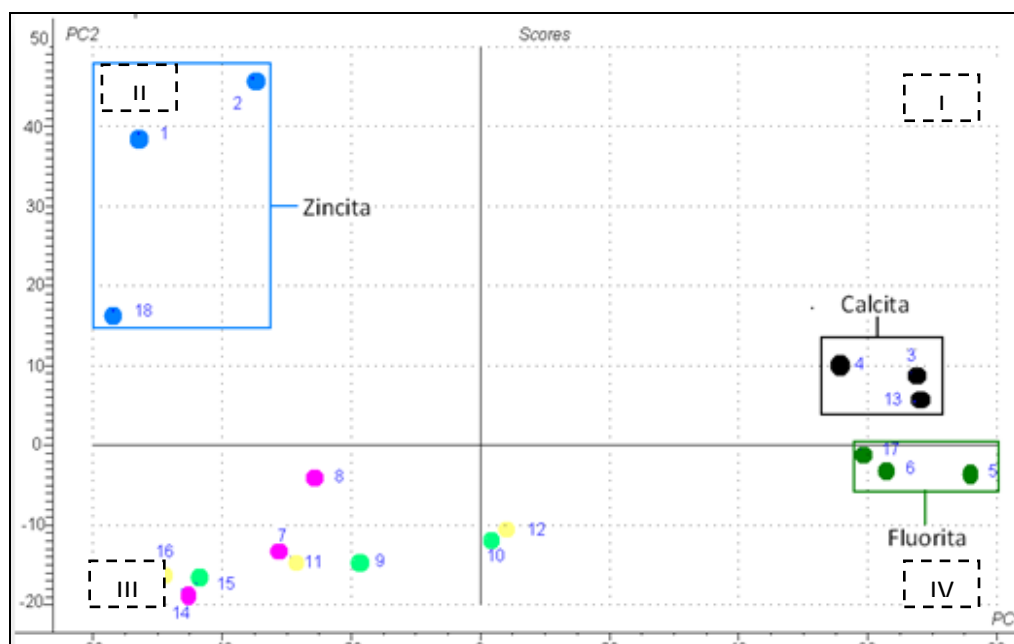
Componente Principal	Varianza explicada (%)	Varianza explicada Acumulada (%)
PC 1	77.2	77.2
PC 2	11.0	88.2
PC 3	7.3	95.5
PC 4	1.6	97.1
PC 5	1.1	98.2
PC 6	0.6	98.8
PC 7	0.4	99.4
PC 8	0.2	99.6
PC 9	0.2	99.7
PC 10	0.1	99.8

Como se observa en la tabla 27, a partir del PC5 la varianza explicada incrementa en menos del 1%, lo que indica que 5 es el número óptimo de componentes principales que se de emplear para la construcción de los modelos de predicción para los datos espectroscópicos obtenidos empleando el primer armónico del láser Nd: YAG.

Las parejas de PCs empleados para determinar las regiones que permiten realizar el análisis cualitativo de los minerales analizados fueron:(PC1, PC2), (PC2, PC5), (PC2, PC6), (PC3, PC4) y (PC 3, PC7).

La representación gráfica de los dos primeros componentes principales (PC1, PC2) se muestra en la figura 32.

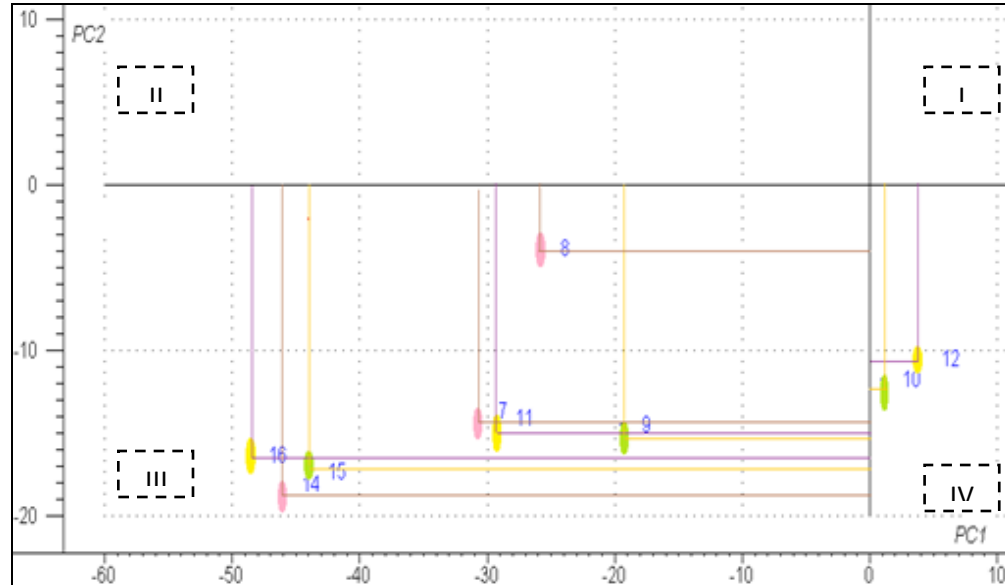
Figura 32. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC1 (77%) y el PC2 (11%) para datos espectroscópicos obtenidos en $\lambda=1064\text{nm}$.



El gráfico de puntuaciones (PC1, PC2) permite discriminar las mezclas donde el mineral presente en mayor concentración es zincita (puntos de color azul) ubicándose en el segundo cuadrante, así mismo fluorita (puntos verdes) en el cuarto cuadrante y calcita (puntos negros) en el primer cuadrante. La cercanía de las muestras de calcita y fluorita en el gráfico de puntuaciones se deben principalmente a que estos dos minerales contiene calcio como metal característico de su estructura química y el modelo los aisló del resto de muestras en función de las señales de emisión elemental de este metal.

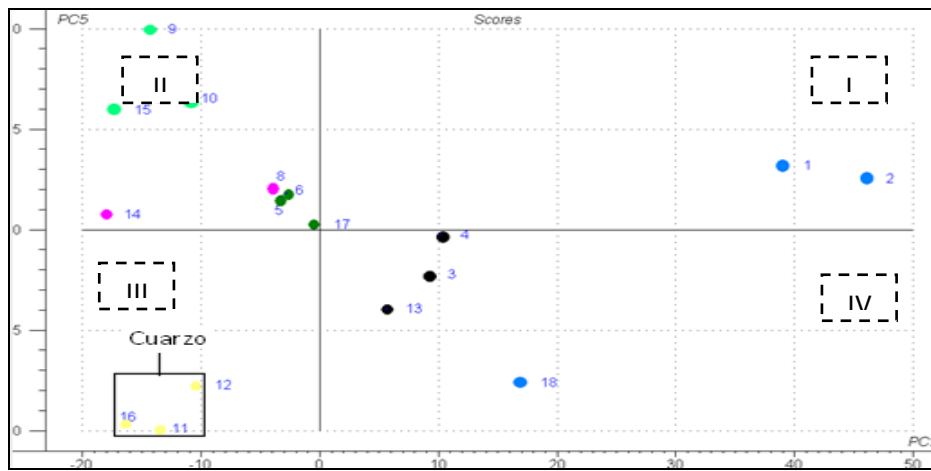
Las matrices de cuarzo, corindón y caolinita no se agrupan efectivamente en zonas que permitan realizar una identificación de estos minerales; sin embargo el gráfico de puntuaciones (PC1, PC2) permite estudiar la incidencia de cada PC sobre las mezclas no discriminadas con el fin de seleccionar el par de PCs adecuado para este fin (figura 33).

Figura 33. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 1(77%) y el PC2 (11%) donde se observa la influencia de cada PC sobre las matrices de cuarzo, corindón y caolinita.



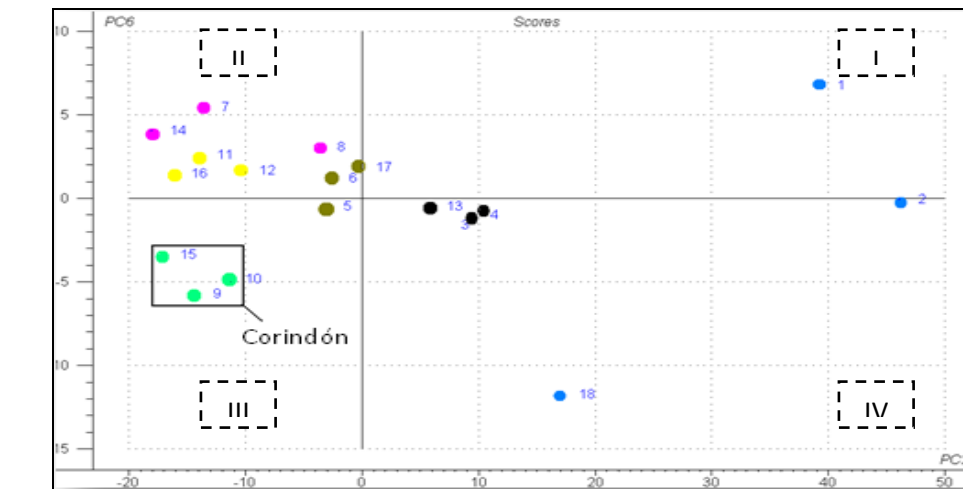
Como se observa en la figura 33 las matrices donde el mineral en mayor concentración es el cuarzo (punto de color amarillo) distan efectivamente a través de PC2 (Distancia muestra 11 (PC2) = 29.4; distancia muestra 12 (PC2)= 3.9; distancia muestra 16 (PC2) = 48.7), con diferencias que van desde 9.9 hasta 44.8, mientras que PC1 no separa adecuadamente este grupo de matrices, con una deficiente discriminación que cubren un intervalo desde 2.2 a 5.8 (Distancia muestra 11 (PC1) = 14.1; distancia muestra 12 (PC1)= 10.5; distancia muestra 16 (PC1) =16.3). El conjunto de componentes principales que permite aislar adecuadamente las muestras de cuarzo es el par (PC2, PC5), (figura 34), lo que corrobora los resultados arrojados por el gráfico de puntuaciones analizado anteriormente (figura 33).

Figura 34. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2 (11%) y el PC 5 (1%) donde se resalta la región para identificar cuarzo con $\lambda=1064\text{nm}$.



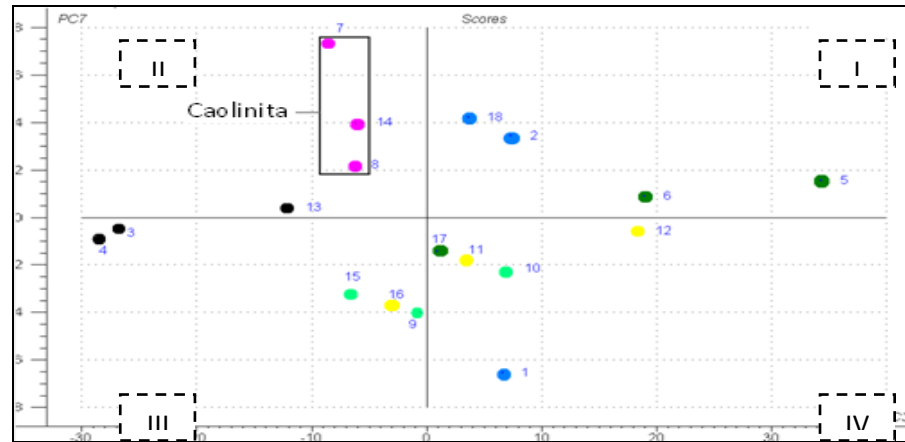
La influencia del PC 2 permite discriminar las mezclas de corindón las cuales distan en más de 18 unidades como se observa en la figura 33 (distancia muestra 9 (PC2) =19.5; distancia muestra 10 (PC2)= 0.9; y distancia muestra 15 (PC2)=44.1). El análisis de las diferentes parejas de PCs muestra que el conjunto (PC2, PC6) ofrece una región en el tercer cuadrante del plano cartesiano que permite determinar la presencia de corindón en las matrices mineralógicas (figura 35).

Figura 35. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 2(11%) y el PC 6(0.6%) donde se resalta la región para identificar corindón con $\lambda=1064\text{nm}$.



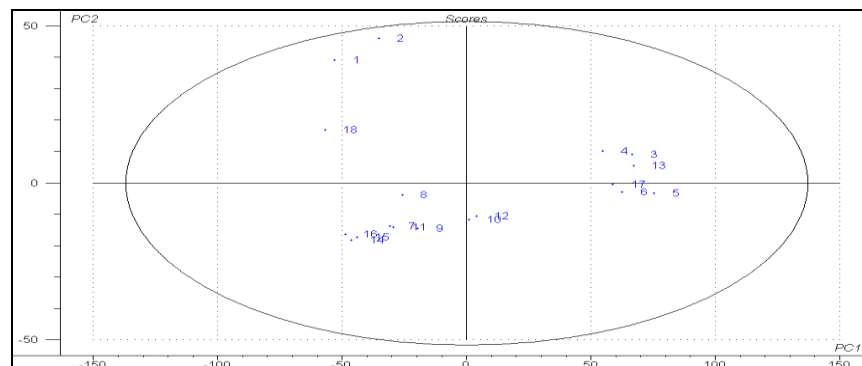
Con base al análisis de todas las parejas de componentes principales, el conjunto (PC3, PC7) es el que permite aislar mejor las mezclas de caolinita, como se muestra en la figura 36.

Figura 36. Gráfico de puntuaciones: descomposición de la información espectral en el PC 3(7.3%) y el PC 7(0.4%) donde se resalta la región para identificar caolinita con $\lambda=1064\text{nm}$.



Mediante el estadístico Hotelling T^2 se descartó la posible presencia de muestras atípicas en el banco de mezclas empleadas para construir el modelo matemático en el PCA, pues todas las matrices mineralógicas se encuentran dentro del rango limitado por la elipse de confianza (figura 37).

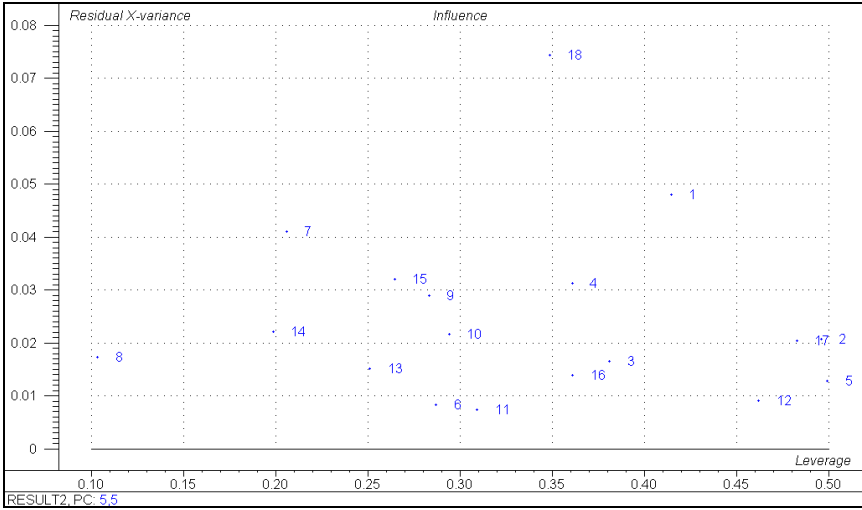
Figura 37. Gráfico de la elipse de Hotelling T^2 aplicado a las 18 mezclas mineralógicas para el conjunto (PC1, PC2) con $\lambda=1064\text{nm}$.



Las muestras más influyentes en el proceso de predicción se determinaron mediante el gráfico de influencias (figura 38). Las mezclas 2, 5, 12 y 17

presentan la mayor incidencia sobre el modelo matemático, pues estas cuentan con una baja varianza residual y alto *leverage*, indicando que el modelo predictivo-cualitativo se ajusta de tal forma que estas matrices se describan de la mejor forma posible.

Figura 38. Gráfico de influencia para las 18 muestras mineralógicas ($\lambda=1064\text{nm}$).



4. CONCLUSIONES.

El análisis semicuantitativo llevado a cabo por LIPS, demostró que las intensidades relativas elementales obtenidas en los espectros de emisión atómica, presentan una relación representativa con la relación estequiométrica de los elementos metálicos que conforman la estructura de cada mineral, lo que se confirmó por la técnica de referencia DRX.

El análisis por componentes principales (PCA) para los datos espectroscópicos obtenidos empleando el primer armónico del láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$), mostró que es necesario recurrir a la combinación de los conjuntos de PCs (PC1, PC2), (PC2, PC5), (PC2, PC6), (PC3,PC4) y (PC3,PC7) para identificar la totalidad de los minerales constituyentes de las mezclas estudiadas, mientras que en la adquisición de espectros LIPS utilizando el segundo armónico ($\lambda=532\text{nm}$), los conjuntos adecuados de PCs requeridos para el análisis cualitativo de las matrices mineralógicas son (PC1, PC3) y (PC2, PC4).

Los resultados por PCA han demostrado la viabilidad de diseñar modelos predictivo-cualitativos de minerales en mezclas empleando la espectroscopia de plasma inducido por láser, permitiendo potenciar esta técnica analítica en aplicaciones de interés industrial y científico con un grupo de ventajas sobre métodos de análisis instrumentales clásicos empleados para el estudio de este tipo de muestras.

Los resultados generados en este trabajo por PCA demuestran que el uso de la quimiometría podría eliminar la barrera existente entre la espectroscopia atómica (de emisión) y la espectroscopia molecular, gracias a los conceptos y procedimientos matemáticos que involucra.

5. RECOMENDACIONES.

Con la información espectral obtenida en el presente trabajo y con una conservación adecuada de las mezclas mineralógicas, sería útil aumentar el número de minerales que se analicen por PCA, con el fin de elaborar una base de datos como herramienta de identificación, que permita definir el tipo de mineral que constituye una mezcla problema en un tiempo reducido, con un mínimo tratamiento de muestra gracias a las ventajas que ofrece LIPS.

El uso de los métodos quimiométricos han mostrado la viabilidad de realizar un estudio estructural a nivel molecular es mezclas minerales, lo que demuestra que sería posible estudiar otras propiedades de este tipo de matrices que sean de utilidad en cristalografía como el número de fases, las formas polimórficas entre otras.

Se recomienda emplear PLS-R con el fin de obtener modelos de predicción que permitan determinar la concentración de los respectivos minerales en mezclas de varios componentes, con el fin de aumentar la utilidad de la información contenida en los espectros LIPS.

Finalmente sería útil aplicar la espectroscopia LIPS en el estudio de otro tipo de matrices empleando el análisis multivariable, con el fin de corroborar la potencia de la técnica, buscando aumentar el interés de esta espectroscopia en diversos ámbitos del sector científico e industrial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1]. MAURINO, Carlos. Iniciación Práctica a la mineralogía. Madrid. 1976. p.1-2, 69-72, 97-103.

[2]. A. Jurado-López, M.D. Luque de Castro, Rank correlation of laser-induced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1291–1299.

[3]. A. Jurado-Lopez, M.D. Luque de Castro, Rank correlation of Laser-induced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1291–1299.

[4]. L.Yi-Ling et al., Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 523–530.

[5]. G. Marcel, K. Hans-Rudolf, G. Detlef, Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 211-220.

[6]. THOMAS, Robert. Practical Guide to ICP-MS. Marcel Dekker, Inc. New York. USA. p. 1-17.

[7]. Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología. Análisis por fluorescencia de rayos X en la exploración geológica. Datos experimentales, *Revista*, 2 (1978) 80-86.

- [8]. B. H. Ortiz, F. Blanco, D. Padilla, R. Cabanzo, E. Mejía Ospino, O. Aya-Ramírez, Análisis de carbones por espectroscopia de plasma inducido por laser (LIBS) y plasma generado por acoplamiento inductivo (LA-ICP-AES), *Revista colombiana de física*, 38, No. 4 (2006) 1359-1362.
- [9]. Ortiz. H, Blanco. F, Tesis de grado: Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2005.
- [10]. SILFVAST, W.T. Laser Fundamentals. Second Edition. Cambridge University Press. 2004. p. 1-5.
- [11]. HECHT, J. The laser Guidebook. Second Edition. McGraw-Hill. 1992. p.1-60.
- [12]. DAWES, Christopher. Laser Welding. Abington Publishing. Cambridge, England. 1992. p. 2-15.
- [13]. MIZIOLEK, A; PALLESCHI; V; SCHECHTER, I.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2008. p. 1-27.
- [14]. A. Ciucci et al., Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Appl. Phys. B* 63 (1996) 185-190.
- [15]. K. Novotny , et al., Mapping of different structures on large area of granite sample using Laser-ablation based analytical techniques an exploratory study, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 1139–1144.

- [16]. V.Lazic et al., Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 30–39.
- [17]. R. Barbini, et al., On board LIBS analysis of marine sediments collected during the XVI Italian campaign in Antarctica, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1203–1218.
- [18]. F. colao et al., LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas, *Appl. Phys. A*, 79(2004) 213–219.
- [19]. L.St-Onge et al., Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1131–1140.
- [20]. T. Kim, Z. G. Specht, P. S. Vary, C. T. Lin, Spectral Fingerprints of Bacterial Strains by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* (2004).
- [21].D. Kossakovski, J. L. Beauchamp, Topographical and Chemical Microanalysis of Surfaces with a Scanning Probe Microscope and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4731-4737.
- [22]. M.F. Bustamante, et al., Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 303–309.
- [23]. B. Sallé, P. Mauchien, S. Maurice, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects, *Spectrochim. Acta Part B* (2007) 1-30.

- [24]. JAIMES, E.; Tesis de grado: Caracterización espectroscopica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM,2005.
- [25]. D. Bulajic et al., Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1181–1192.
- [26].F. Colao et al., Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1219–1234.
- [27]. J.E. Carranza, D.W. Hahn, Assessment of the Upper Particle Size Limit for Quantitative Analysis of Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chem.*74 (2002) 5450-5454.
- [28]. V. M. José, L.J. Javier, Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 147–161.
- [29]. CREMERS, D; RADZIEMSKI, L. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Jonh Wiley & Sons, Ltd. p. 1-265.
- [30]. COOPER, Martin. Introducción a la limpieza con láser. Ediciones Istmo: Madrid, España. 2005. p.43-46.
- [31]. E. Tognoni, et al., Quantitative micro-analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1115–1130.

- [32]. H, Estupiñan, D.Y.Peña, Y.O.García, R.Cabanzo and Mejía-Ospino Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS. Grupo de Investigación en corrosión. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular, LEAM. Universidad Industrial de Santander. 2008.
- [33]. PLATA. M, Diana. Tesis de grado: Determinación de la relación estequiométrica C:H.O en asfaltenos colombianos mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser(LIBS), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.
- [34]. B.Charfi, M.A.Arit, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. *SpectrochimicaActa Part B* 57 (2002) 1141-1153.
- [35]. R. Fantoni et al., LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS). The process, applications to artwork and environment, p. 230-254.
- [36]. CREMERS, David. RADZIEMSKI, Léon J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Editorial: John Wiley & Sons, Ltd. P. 31-35.
- [37]. Meléndez. L.V, Lache.A, Tesis de grado: Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando espectroscopia FTIR-ATR y métodos quimiométrico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.
- [38]. BALLESTEROS, S.L. Tesis de grado: Predicción de las fracciones SARA de fondos de vacío de crudos colombianos por métodos quimiométricos utilizando espectroscopia de fluorescencia inducida por láser (LIF).
- [39]. Steiner, J, Termonia, Y, Deltour, J, *Anal. Chemometrics*, Vol.44. p. 1906-1972.

- [40]. MILLER, J.N; MILLER, J.C. Estadística y Quimiometría para química analítica. 4ed. Prentice Hall: España. 2002. p. 595.
- [41]. P.Geladi, B. Kowalski. PARTIAL LEAST-SQUARES REGRESSION: A TUTORIAL, *Analytica Chimica Acta Part B*, 186 (1986) 1-17.
- [42]. S.Wold et al., PLS-regression: a basic tool of chemometrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58 (2001) 109–130.
- [43]. S. Aji, N. Schildknecht-Szydłowski, A. Faraj. Partial Least Square Modeling for the Control of Refining Processes on Mid-Distillates by Near Infrared Spectroscopy. *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 59 (2004), No. 3 p. 303-321.
- [44]. E.Nickel, The definition of a mineral, *The Canadian Mineralogist* 33(1995) 689-690.
- [45]. K., Cornelis, H.S.Cornelius. Manual de mineralogía. 4ed. Basado en la obra de J.D. DANA. Editorial Reverté.
- [46]. A.L. Shawlow, C.H. Townes, Infrared and optical masers, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1940–1949.
- [47]. L. J. Radziemski, From LASER to LIBS, the path of technology development, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1109–1113.
- [48]. D.A, Cremers, L.J, Radziemski, T.R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 (1984) 721-729.

[49]. S. yuseok. , L, Yong-III, and S. Joseph, Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 37(1), (2002) 89–117.

[50].B. Sallé et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects — A review, *Spectrochim. Acta Part B* (2007), doi: 10.1016/j.sab.2007.07.001.

[51]. R.D. Harris et al., Libs-Based Detection Of Geological Samples At Low Pressures (<0.001 TORR) For Moon And Asteroid Exploration, 36th Lunar and Planetary Science Conference 200503 Houston, TX.

[52]. M. A. Gondal et al., Laser induced breakdown spectroscopy of geological samples, The 6th Saudi Engineering Conference, KFUPM, Dhahran, December 2002. Vol. 5.337-344.

[53]. S. Rosenwasser et al., Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 707- 714.

[54]. U. Panne et al., Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 56 (3), (2002) 375-380.

[55]. S.K. Sharma, et al., Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces, Hawaii Institute of Geophysics and Planetology, University of Hawaii, 2525 Correa Rd., HIG, Honolulu, HI 96822, USA (2002).

[56]. R. Harmon et al., Laser-induced breakdown spectroscopy – An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications, *App.Geochem* 21 (2006) 730–747.

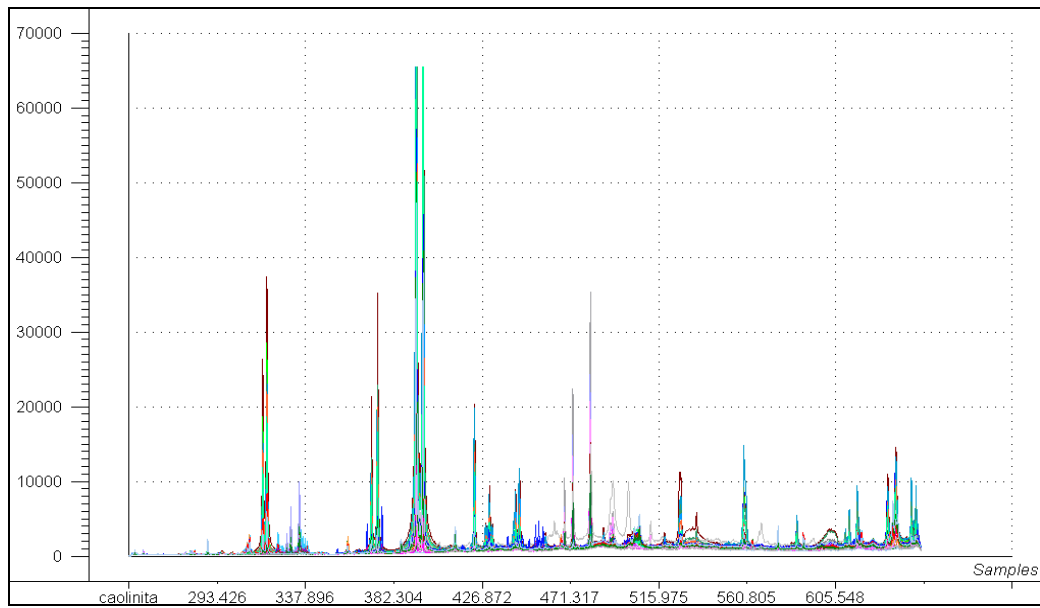
[57].[En línea]. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. [Citado el 02/11/11].

[58].[En línea]. <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
[Citado el 02/11/11].

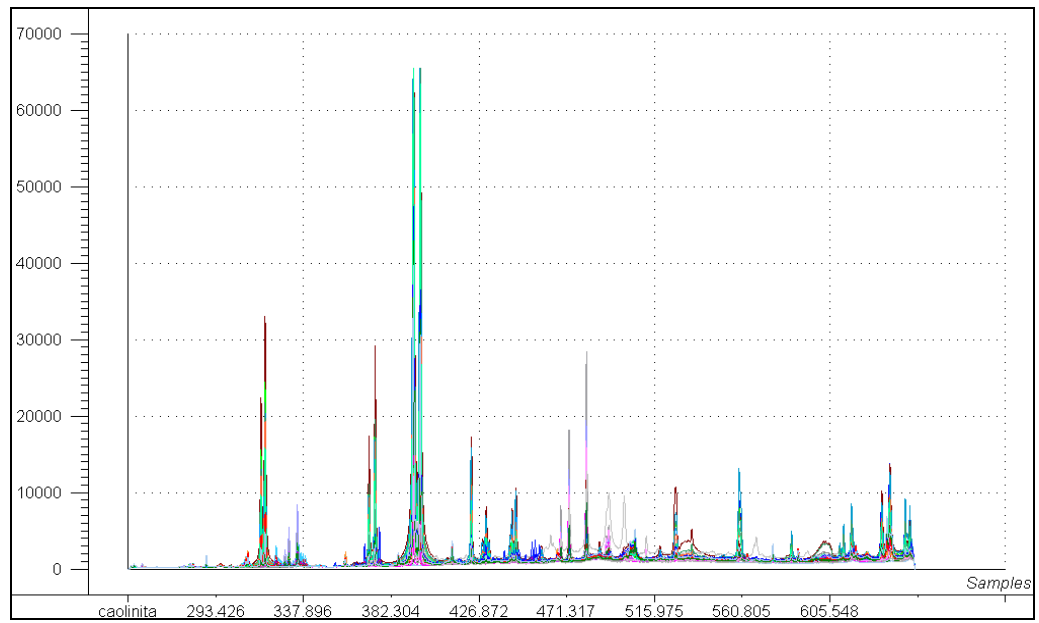
[59].http://www.andor.com/spectrographs/czernyturner_spectrographs/shamrock_500/. [Citado el 02/11/11].

7. ANEXOS.

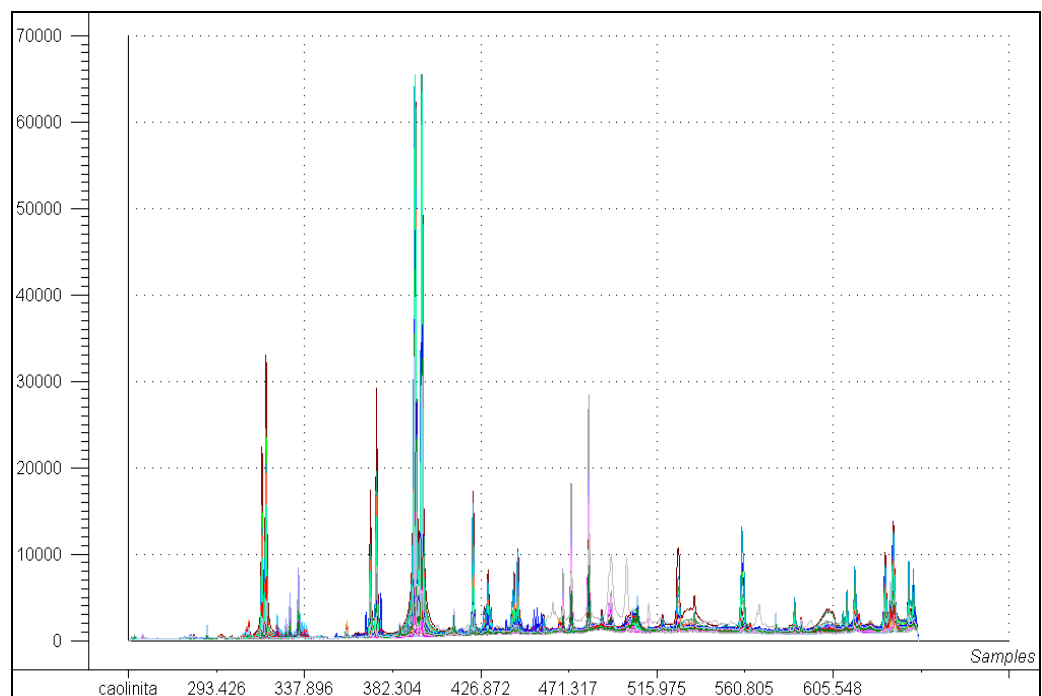
Anexo 1. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas sin ningún tratamiento ($\lambda=1064\text{nm}$).



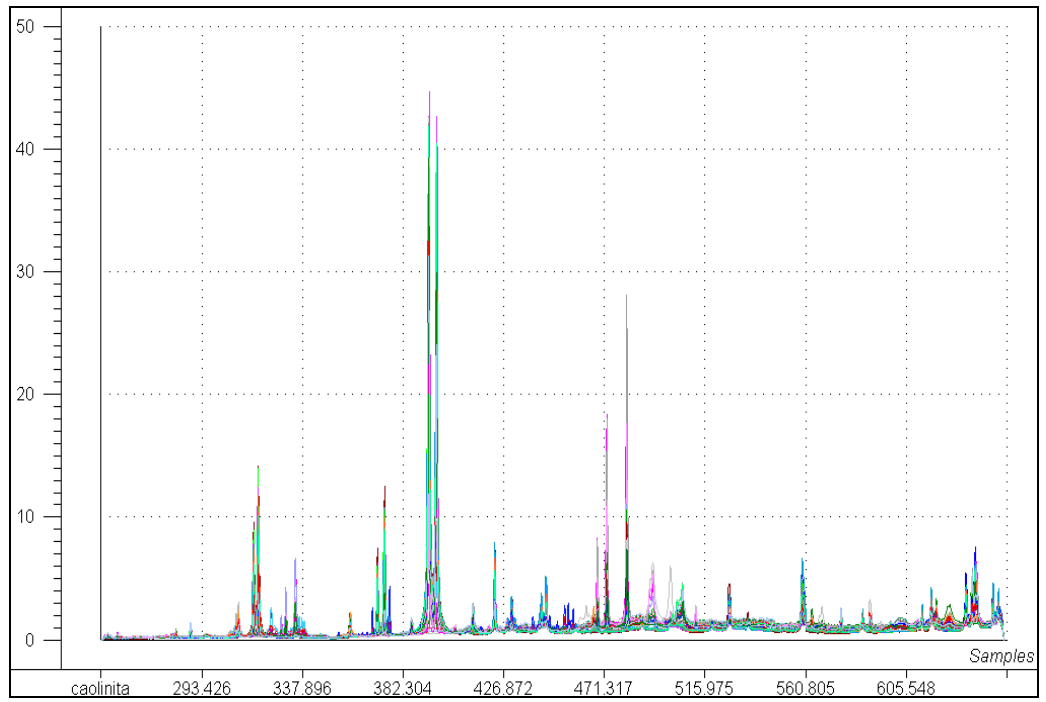
**Anexo 2. Espectros LIPS suavizados para las muestras mineralógicas
($\lambda=1064\text{nm}$).**



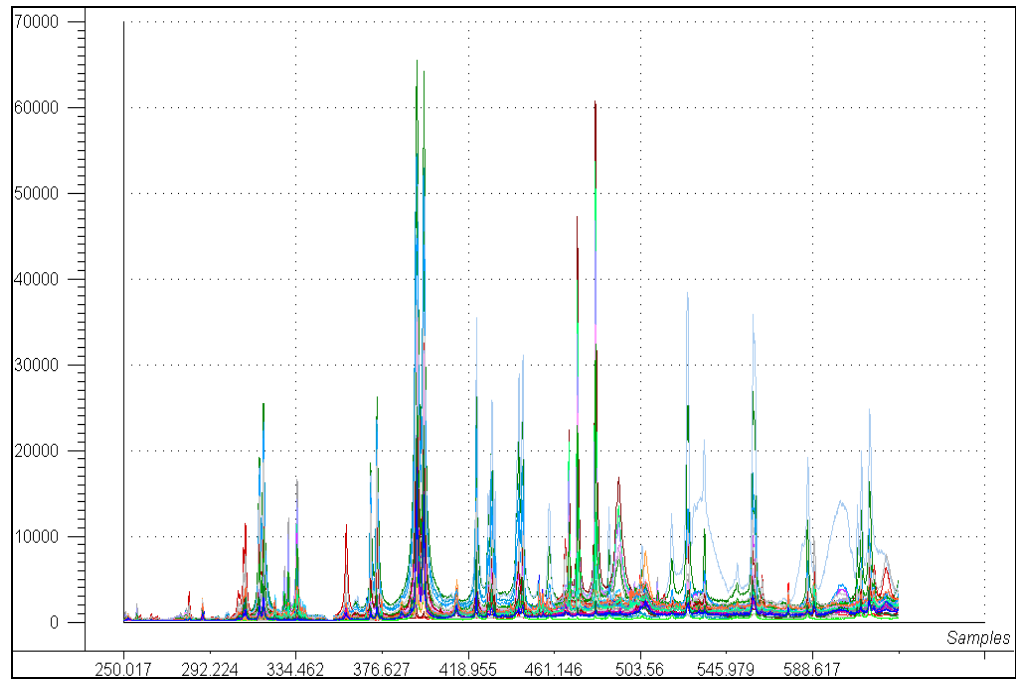
Anexo 3. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas con corrección de la línea base ($\lambda=1064\text{nm}$).



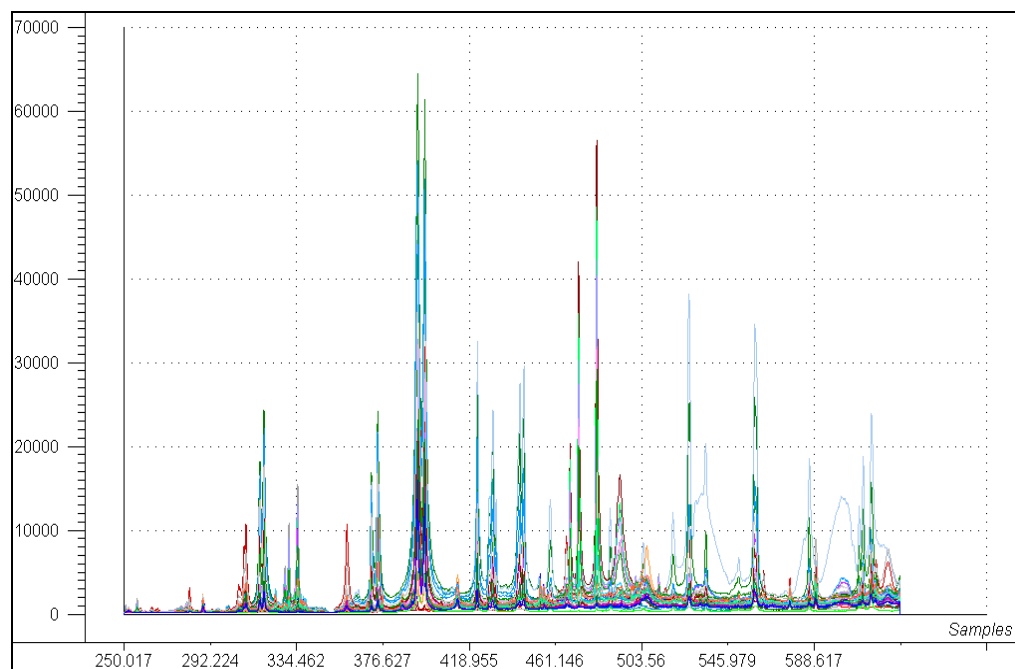
Anexo 4. Espectros LIPS normalizados ($\lambda=1064\text{nm}$).



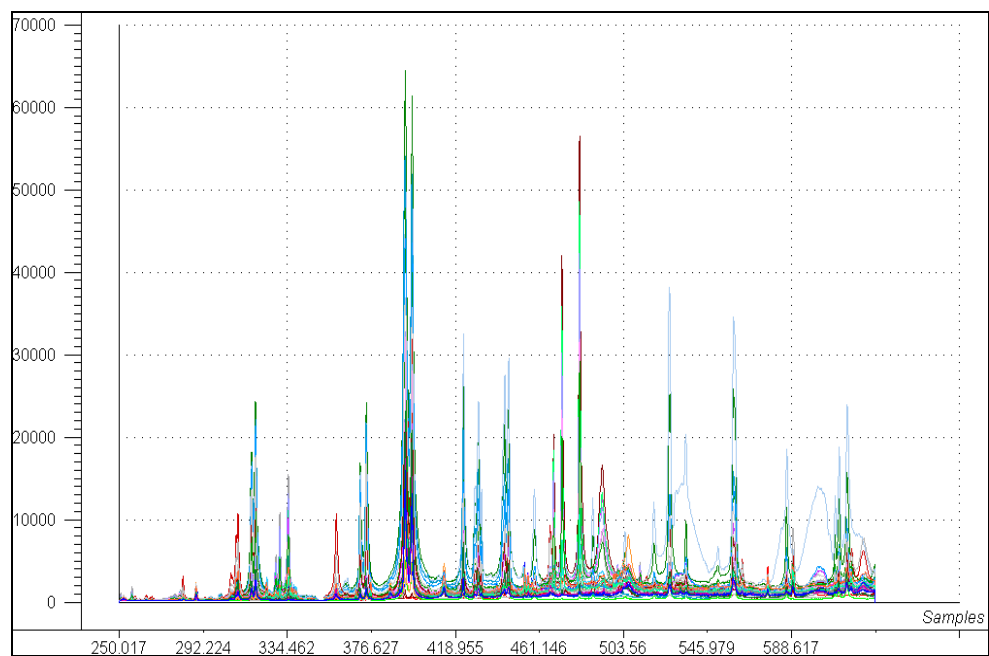
Anexo 5. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas sin ningún tratamiento ($\lambda=532\text{nm}$).



**Anexo 6. Espectros LIPS suavizados para las muestras mineralógicas
($\lambda=532\text{nm}$).**



Anexo 7. Espectros LIPS de las muestras mineralógicas con corrección de la línea base ($\lambda=532\text{nm}$).



Anexo 8. Espectros LIPS normalizados ($\lambda=532\text{nm}$).

