

**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA C:H:O EN
ASFALTENOS COLOMBIANOS MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA
DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)**

DIANA CAROLINA PLATA MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2010

**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA C:H:O EN
ASFALTENOS COLOMBIANOS MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA
DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)**

DIANA CAROLINA PLATA MARTÍNEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Química.

Director:
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Dr. Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2010

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su ejemplo, apoyo y voz de aliento en todas las etapas de mi vida.

A los Doctores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo por sus aportes y orientación en el desarrollo de esta tesis de grado.

Al Instituto Colombiano del petróleo (I.C.P) por la facilitación de las muestras que dieron lugar a este proyecto de investigación.

A mí prometido Edward por su amor, compañía y respaldo en el desarrollo de mi vida universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	12
LISTA DE ANEXOS	14
INTRODUCCIÓN	18
1. MARCO DE REFERENCIA	21
1.1 MARCO TEÓRICO	21
1.1.1 Radiación láser	21
1.1.1.1 Monocromaticidad	21
1.1.1.2 Direccionalidad	21
1.1.1.3 Coherencia	21
1.1.2 Descripción del láser iónico	22
1.1.2.1 Emisión y absorción de la luz	22
1.1.2.2 Inversión de la población	23
1.1.3 Generación de un haz láser	25
1.1.4 Nd:YAG como medio activo	26
1.1.5 Interacción láser-materia	27
1.1.5.1 Equilibrio termodinámico local	29
1.1.6 Espectroscopía de emisión atómica	30
1.1.7 LIBS como técnica de identificación elemental	31
1.1.8 Análisis Cuantitativo	32
1.1.8.1 Precisión en los datos analíticos	32
1.1.9 Asfaltenos	34

1.1.9.1	Composición y estructura	34
1.1.9.2	Agregación y deposición de asfaltenos	37
1.2	MARCO DE ANTECEDENTES	41
2.	METODOLOGÍA	45
2.1	Equipos y montaje	46
2.1.1	El láser Nd:YAG	46
2.1.2	Cámara de ablación	48
2.1.3	Espectrógrafo	49
2.2	MEJORAMIENTO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES	50
2.2.1	Tratamiento de los espectros y calibración espectral	50
2.2.2	Análisis Cualitativo	51
2.2.3	Determinación de la temperatura del plasma	52
2.2.4	Determinación de la relación estequiométrica	53
3.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
3.1	Selección de espectros	55
3.2	Análisis Cualitativo	57
3.3	Cálculo de la temperatura del plasma	62
3.4	Determinación de la relación estequiométrica	63
3.5	Precisión en los datos analíticos	66
	CONCLUSIONES	69
	RECOMENDACIONES	71

REFERENCIAS

72

ANEXOS

77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la inversión de la población.	20
Figura 2. Esquema de un láser.	21
Figura 3. Niveles de energía para el Nd ⁺³	23
Figura 4. Mecanismos de interacción láser materia.	25
Figura 5. Características de asfaltenos C-7 y C-5.	31
Figura 6. Estructura de algunos asfaltenos.	32
Figura 7. Fenómeno de Agregación de asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo.	35

Figura 8. Instrumento portátil LIBS (Tracer 2100) desarrollado por Advanced Power Technologies Inc.	38
Figura 9. Instrumento portátil LIBS desarrollado para aplicaciones in-situ.	39
Figura 10. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.	39
Figura 11. Sistema de con dos cables de fibras ópticas y lentes esféricos. La línea continua indica la luz del láser, mientras la línea punteada indica el colector de la emisión del LIP.	40
Figura 12. Muestras de asfaltenos analizados.	41
Figura 13. Fotografía de las pastillas elaboradas para las muestras DCLNIR2 Y DCLNIR3.	41
Figura 14. Esquema del equipo utilizado.	42
Figura 15. Fotografía del láser pulsado Nd:YAG	44
Figura 16. Fotografía de la cámara de ablación utilizada en los experimentos	45

Figura 17. Espectros de la muestra DCLNIR2 tomados por acumulación de 1, 2 y 3 pulsos láser.	51
Figura 18. Espectros de la muestra TOLNIR2 tomados por acumulación de 2, 3 y 4 pulsos láser.	52
Figura 19. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 650 nm.	56
Figura 20. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 475 nm.	57
Figura 21. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 770 nm.	57
Figura 22 . Espectro de la muestra DCLNIR2 en la ventana espectral 590nm utilizado en la identificación de sodio.	62

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición elemental de varios asfaltenos.	30
Tabla 2. Especificaciones del espectrógrafo Digikrôm DK 480 ½ Meter usado en los análisis.	46
Tabla 3. Composición elemental de varios asfaltenos.	30
Tabla 4. Comparación de las longitudes de onda de los elementos encontrados con las reportadas en la base de datos NIST.	54
Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión observadas para H_{α} y H_{β} .	57
Tabla 6. Intensidades de las líneas de emisión (I_{λ}) para H_{α} y H_{β} en las muestras DCLNIR1 y DCLNIR2 utilizadas para calcular la temperatura del plasma.	58
Tabla 7. Reporte de datos suministrados por el I.C.P en porcentaje en peso.	59
Tabla 8. Valores experimentales de las intensidades de las líneas de emisión utilizadas para el cálculo de la relación estequiométrica.	59

Tabla 9. Relación estequiométrica hallada mediante la Técnica LIBS: 60

Tabla 10. Valores de intensidad en unidades atómicas para seis mediciones de la línea más intensa del sodio. (588.99 nm) y parámetros estadísticos. 64

ÍNDICE DE ANEXOS

A1. Espectro de la muestra DCLNIR1 utilizado para la identificación de carbono.	71
A2. Espectro de la muestra DCLNIR2 utilizado para la identificación de carbono.	71
A3. Espectro de la muestra TOLNIR2 utilizado para la identificación de carbono.	72
A4. Espectro de la muestra TOLNIR3 utilizado para la identificación de carbono.	72
A5. Espectro de la muestra DCLNIR1 utilizado para la identificación de sodio.	73
A6. Espectro de la muestra DCLNIR2 utilizado para la identificación de vanadio, potasio y nitrógeno.	73
A7. Espectro de la muestra DCLNIR3 utilizado para la identificación de bromo, azufre y vanadio.	74
A8. Espectro de la muestra TOLNIR2 utilizado para la identificación de vanadio.	74

A9. Espectro de la muestra TOLNIR3 utilizado para la identificación de potasio y oxígeno. 75

A10. Espectro de la muestra TOLNIR1 utilizado para la identificación de bromo. 75

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA C:H:O EN ASFALTENOS COLOMBIANOS MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS) *.

Plata Martínez, Carolina y Mejía Ospino, Enrique^{2**}

Palabras claves: *Asfaltenos, LIBS, Relación estequiométrica, Temperatura del plasma.*

Los asfaltenos ocasionan diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de crudo, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas.

El propósito principal de este trabajo de grado fue aportar al conocimiento de la estructura química de estos compuestos y proponer algunas metodologías novedosas de determinación cuantitativa del porcentaje de sus componentes, basados en los procesos conocidos para otros hidrocarburos de estructura compleja.

Los heteroátomos mayormente encontrados en los asfaltenos analizados son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterocíclon tiofénico con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter. En todas las muestras se han determinado la presencia de átomos metálicos, principalmente sodio (Na) y vanadio (V). Bajo suposiciones de LTE es posible determinar la temperatura del plasma generado en muestras de asfaltenos con longitud de onda del láser de 532 nm, los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión del hidrógeno (H_{α} y H_{β}), junto con la intensidad determinada a partir de los espectros, hacen posible esta determinación. En este caso se obtuvo un valor de $6326 \pm 200K$ para la temperatura del plasma.

Se determinó que todos los asfaltenos analizados poseían relaciones atómicas C/H y O/C similares, sin importar del crudo de donde provienen. Estas relaciones se encuentran en el orden de 1-1.2 para la relación C/H, y de 0.01-0.02 para la relación O/C.

* Proyecto de grado

**Facultad de ciencias, Escuela de Química. Director Enrique Mejía Ospino

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE STOICHIOMETRIC RATIO C: H: O IN COLOMBIAN ASPHALTENES ART BY LASER INDUCED BACKGROUND SPECTROSCOPY (LIBS) *

Plata Martinez, Carolina and Mejia Ospino, Enrique **

Keywords: *Asphaltene, LIBS, stoichiometric ratio, background temperature.*

The oil asphaltenes cause various problems such as blocking exhaust pipes and oil transport, reduction of economic exploitation and pollution of ecosystems.

The main purpose of this work was to contribute to the knowledge level of the chemical structure of these compounds and propose some novel methodologies of determining the percentage of its components, based on the processes known for other hydrocarbons of complex structure. The analysis spectra were conducted on each sample selected for the windows spectral elements of interest. According to the parameter selection the best were those taken by accumulation two laser pulse.

The heteroatoms mostly found in the asphaltenes investigated are sulfur (S), nitrogen (N) and oxygen (O). Nitrogen is more a part of the sets aromatic, while the oxygen and sulfur form bridges between them in a cyclic or linear structure. Sulfur exists predominantly as heterocycles thiophene in groups with other sulfide. The nitrogen is related to the pyrrole groups, pyridine and quinoline, being the dominant group on pyrrole. The oxygen-related groups are hydroxyl, carbonyl, carboxylic, and ether. In all samples have determined the presence of metal atoms, mainly sodium (Na) and vanadium (V). Under assumptions of LTE is possible to determine the plasma temperature. Asphaltene samples generated with the laser wavelength of 532 nm, the spectroscopic parameters of the emission lines of hydrogen ($H\alpha$ and $H\beta$), together with the intensity determined from the spectra, allow this determination. In this case we obtained a value of $6326 \pm 200K$ for the plasma temperature.

It was determined that all asphaltenes analyzed possessed atomic ratios C / H and O / C similar, regardless of where they come from oil. These relationships are in the order of 1-1.2 for the C / H, and 0.01-0.02 for ratio O / C.

*Degree work

**Science faculty, Chemistry School. Director Enrique Mejía Ospino

INTRODUCCIÓN

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desean obtener.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos⁵; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos), se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos producción y conversión.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano)^{6,3,4}. Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O⁵.

La calidad de un crudo está relacionada con la proporción en que se encuentran los elementos mayoritarios: carbono, hidrógeno, oxígeno y con la presencia de elementos traza como el azufre, níquel, hierro y vanadio. Por tal razón, se hace indispensable realizar análisis tanto de estos elementos traza como de la relación C/H/O antes y durante los procesos a los que se somete el petróleo.

⁵ Speight J., "Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues," Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.

⁶ Groenzin H., Mullins O., J. Phys. Chem. A., 103, 50 (1999), 11237.

³ Heinemann J., "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils," pp. 22-39, Marcel Dekker, INC, New York, 1994.

⁴ Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., Ind. Eng. Chem. Res., 39, 8 (2000), 2916.

⁵ Dávila A., "Floculación de Asfaltenos Parte III", Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, 1997.

La espectroscopía de absorción atómica (AA), la espectroscopía de plasma generada por acoplamiento inductivo (ICP-AES) y los métodos de calcinación son las técnicas más utilizadas en el análisis elemental de crudos; sin embargo, estas metodologías presentan una serie de inconvenientes como son: utilización de solventes costosos, procesos de digestión, contaminación con reactivos, uso de reactivos peligrosos y destrucción de la matriz por incineración, etc.

La espectroscopía de plasma inducida por láser permite realizar análisis elemental con un gran número de ventajas. La más llamativa entre todas es el hecho de que la técnica LIBS no necesita preparación de muestra, lo cual evita el costo de los solventes y la contaminación que éstos causan. Otra ventaja muy importante es que los tiempos de análisis son relativamente cortos. Además, la utilización de fibra óptica y lentes, que permiten dirigir y recolectar la radiación, hace posible realizar análisis en lugares que de otra manera serían de difícil acceso; esto la hace particularmente atractiva para el análisis de materiales peligrosos, a altas temperaturas, o para el trabajo en ambientes hostiles.

Por otra parte, es posible realizar análisis local ya que el haz láser se puede focalizar permitiendo el muestreo en áreas de unos pocos micrómetros, ya sea en una superficie o en volumen. Las cantidades extraídas por el láser son del orden de los microgramos, dependiendo del material, la longitud de onda del láser, ancho temporal del pulso láser y la intensidad con que se irradia la muestra. Adicional a las ventajas antes mencionadas, también es de tener en cuenta que se puede analizar prácticamente todo tipo de muestras ya sean conductoras o no, sin importar el estado de agregación en el que se encuentran.

Los asfaltenos del petróleo son hidrocarburos que presentan una estructura molecular extremadamente compleja, los cuales están conformados por diferentes proporciones de nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos compuestos ocasionan

diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de crudo, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas.

El propósito principal de este trabajo de grado es aportar al conocimiento de la estructura química de estos compuestos y proponer algunas metodologías novedosas de determinación cuantitativa del porcentaje de sus componentes, basados en los procesos conocidos para otros hidrocarburos de estructura compleja.

Como respuesta a las limitaciones y problemas que suponen las técnicas de análisis espectroscópico que utilizan introducción de muestras en estado líquido, el laboratorio de espectroscopia atómico-molecular (LEAM), está implementando métodos de observación espectroscópica directa de muestras sólidas.

Con el propósito de llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes presentes en algunos asfáltenos colombianos se ha implementado la técnica Espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) para estudiar la composición elemental de muestras de complejidad estructural como los asfaltenos a analizar en este trabajo.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 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 eso se habla de amplificación de la luz por medio de la emisión estimulada de la radiación.

1.1.1.1 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, más adelante se explicara cómo se logra que el elemento activo emita radiación de una sola longitud de onda.

1.1.1.2 Direccionalidad. Las fuentes de luz corrientes como un bombillo o el sol emiten radiación en todas las direcciones, en un haz láser la radiación es colimada y viaja en una sección de área transversal reducida.

1.1.1.3 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.

1.1.2 Descripción del láser iónico⁶

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.

1.1.2.1 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.

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 con un electrón libre o con un átomo excitado, mientras que 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, la diferencia de energía entre dos estados cuando hay una transición estimulada por fotones está dada por:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

⁶ Quanta – Ray INDI pulsed Nd:YAG laser user’s manual, Spectra – Physics, Cáp. 3.

Donde h 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:

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

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 átomo 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.

1.1.2.2 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 de esa frecuencia, V_A es proporcional a N_1 (número de átomos en el estado basal) y a la probabilidad de que ocurra la transición P y V_E es proporcional a N_2 (número de átomos en el estado excitado) y a la probabilidad de que ocurra la transición. El coeficiente de absorción depende solamente de la diferencia entre N_1 y N_2 y el flujo de la onda incidente. Cuando un material está en equilibrio térmico, existe una distribución de Boltzmann 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 relación entre

estos niveles cumple ciertas condiciones descritas a continuación, una transición adicional puede lograr la inversión de la población $N_2 > N_1$.

En la Figura 1 se 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 y tiene un tiempo de vida muy corto el átomo decae casi inmediatamente al estado E_3 , ahora si E_3 es un estado metaestable la población de este aumenta rápidamente desde E_4 .

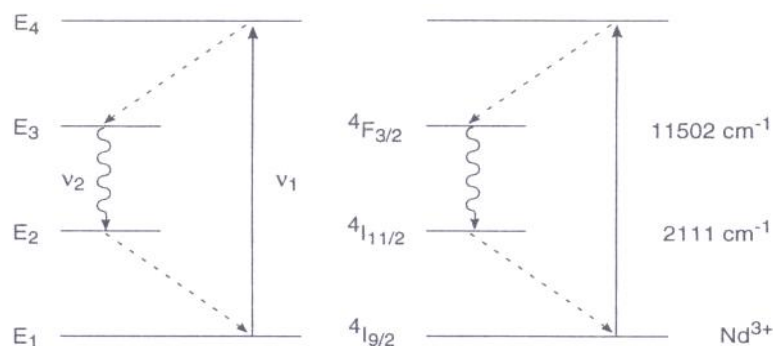


Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la inversión de la población⁷.

El átomo eventualmente decae del estado E_3 al estado E_2 emitiendo un fotón de frecuencia ν_2 , ahora si E_2 es inestable los átomos decaen rápidamente al estado E_1 , manteniéndose así baja la población en E_2 y por tanto decae la velocidad de absorción de ν_2 , de esta forma la población de E_3 es mayor que la de E_2 , 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,

⁷ I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakosa, F. Roubani Kalantzopoulou, M. Kompitsasb, Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 671 – 683.

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.

1.1.3 Generación de un haz láser⁸

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 la población, se logra por medio de una descarga de radiofrecuencia, proporcionada por el excitador externo.

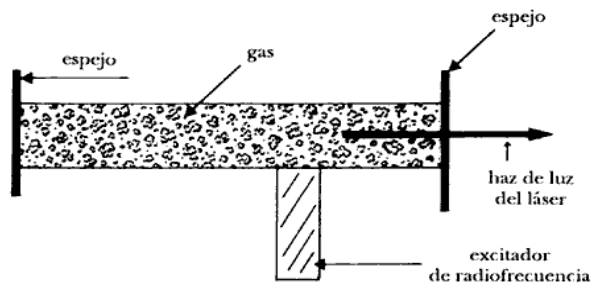


Figura 2 . Esquema de un láser⁹.

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 van reflejando, esta radiación va interfiriendo con otra, también desfasada, hasta que después de cierto tiempo su intensidad es

⁸ Braun. E, Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología, Ed. Fondo de cultura economica s.a de C.V, México D.F, 1992, Cap 30, URL: <http://omega.ilce.edu.mx:3000.html>

⁹ L.M. Berman, P.J. Wolf, Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons, Appl. Spectrosc. 52 (1998) 438–443.

prácticamente nula. Así quedan sólo aquellos fotones que están precisamente en fase.

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.

El láser que usaremos en nuestro estudio es un láser Nd:YAG a continuación describiremos en qué consiste este medio activo.

1.1.4 Nd:YAG como medio activo¹⁰

El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio, en la Figura 3 se muestran los niveles de energía comparados con los mostrados en la Figura 1. El medio activo es el Nd^{+3} que es bombeado ópticamente con una lámpara flash. Los electrones excitados rápidamente caen al nivel $F_{3/2}$ (nivel superior de la transición láser) donde permanecen un tiempo relativamente largo (cerca de 230 μs), la transición más probable es al estado $I_{11/2}$ emitiendo un fotón de 1064 nm, los electrones en el estado $I_{11/2}$ pasan rápidamente al estado fundamental por lo tanto el número de electrones en este estado es bajo, entonces se cumple que $N_{F_{3/2}} > N_{I_{11/2}}$ logrando fácilmente la inversión de la población. El láser en sí comprende el medio activo y un resonador que emite un pulso láser cada vez que la lámpara se dispara.

¹⁰ Braun. E, Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología, Ed. Fondo de cultura económica s.a de C.V, México D.F, 1992, Cap 30, URL: <http://omega.ilce.edu.mx:3000.html>.

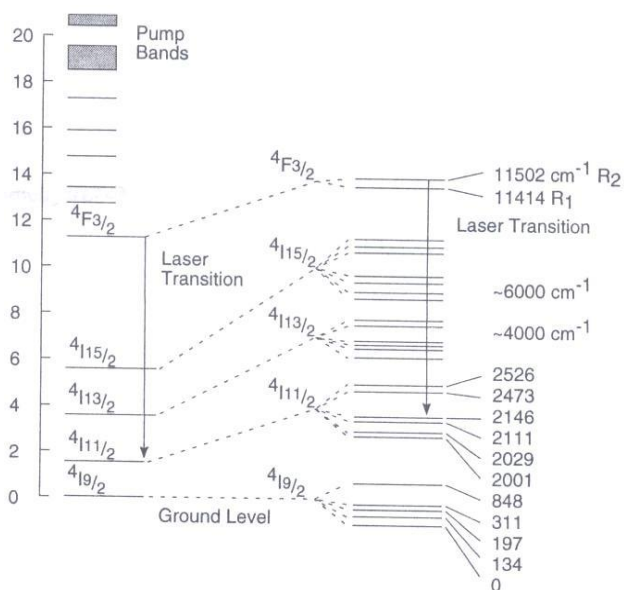


Figura 3. Niveles de energía para el Nd⁺³ ¹¹

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.

1.1.5 Interacción láser- materia ¹²

Los fenómenos que se presentan al interaccionar una muestra con la radiación láser dependen de las características tanto del láser como de la muestra. Características como longitud de onda del haz, potencia, número de pulsos, ángulo de incidencia, si la muestra es sólida, líquida o gaseosa, su composición química y la estructura interna, es decir la forma como están organizados los átomos. Estos parámetros influyen directamente en si la radiación es absorbida o no por la muestra.

¹¹ B. Charfi , M.A. Arit, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 1141–1153.

¹² 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, Cáp. 3.

Al enfocar el haz láser sobre la superficie de la muestra ocurre el proceso de ablación; este proceso se puede describir de la siguiente manera: al enfocar el haz láser de alta potencia sobre un área pequeña de la superficie de la muestra esta se calienta instantáneamente y el material es vaporizado, esto ocurre durante una fracción del tiempo, como consecuencia de esto, hay grandes diferencias de presión entre las capas, y el material explota, es decir la cantidad de energía entregada por la radiación láser en un tiempo tan corto no logra ser disipada por la superficie del material entonces las partículas del material son expulsadas, estas partículas aún tienen mucha energía entonces seguido a la expulsión del material habrán procesos de disociación, excitación, ionización que conducirán a la formación de un plasma. La formación del plasma no puede ser descrita por un solo modelo, se considera que la formación del plasma es la combinación de procesos de evaporación de material, absorción de energía térmica, procesos de excitación directa de los átomos entre otros. En la Figura 4 se muestra un esquema de los procesos que sufre el material al interactuar con el haz láser hasta la formación de un plasma.

El rompimiento directo se refiere a procesos en los cuales la absorción de energía es tan alta que la estructura del material no logra disiparla, y átomos, iones o moléculas son expulsados instantáneamente.

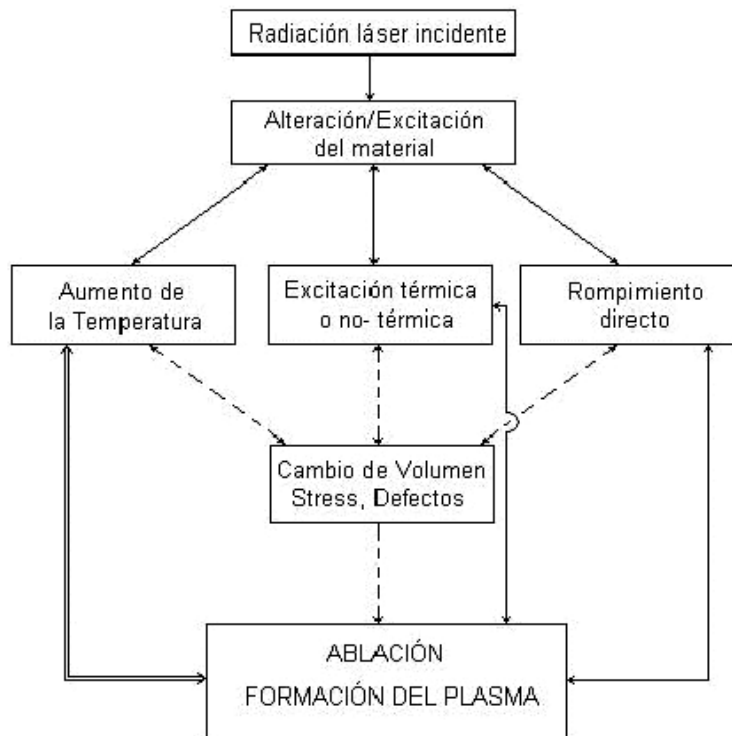


Figura 4. Mecanismos de interacción láser-materia¹³.

1.1.5.1 Equilibrio termodinámico local

Debido a todos los procesos de absorción, emisión, calentamiento, ionización, vaporización, etc; el plasma es un sistema heterogéneo en el cual no hay condiciones de equilibrio total, sin embargo, se pueden asumir regiones del plasma en las que las distribuciones de las propiedades se encuentran en equilibrio, se dice que estas regiones se encuentran en equilibrio termodinámico local (LTE).¹⁴

Esta aproximación permite modelar plasmas, y localmente se deben cumplir las siguientes condiciones:

¹³ J.O. Caceres¹, J. Tornero Lopez, H.H. Telle, A. Gonzalez Ureña, Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 831-838-

¹⁴ Boumans, P. W. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1 Methodology. Instrumentation and performance. John Wiley & Sons: New York, 1987, p.569.

- Las temperaturas de ionización, excitación y disociación de todas las especies deben ser iguales.
- La energía cinética de todas las partículas con una temperatura común, deben ser descritas por distribuciones de Maxwell sin importar su masa y carga.
- Las velocidades de excitación-relajación e ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, las diferencias entre estas velocidades representan procesos radiativos y calentamiento de Joule.

Bajo las condiciones de LTE, los electrones dominan las velocidades de los procesos, la intensidad medida I_λ de la línea de emisión de una especie se puede derivar de la ecuación de Boltzmann así: ¹⁵

$$I_\lambda = FC_s \frac{A_{ki}g_k}{U_s(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{KT}\right) \quad (3)$$

Reordenando la Ecuación 3 obtenemos:

$$\ln \frac{I_\lambda}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{KT}E_k + \ln \frac{C_s F}{U_s(T)} \quad (4)$$

Donde A_{ki} es 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, $U_s(T)$ es la función de partición de los estados, F es un Factor experimental y C_s es la Concentración de la especie.

¹⁵ B. Charfi , M.A. Arit, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 1141–1153.

1.1.6 Espectroscopia de emisión atómica.

La espectroscopía de emisión atómica se basa en el análisis de las señales espectrales emitidas por átomos o iones de un sistema durante el proceso de excitación-relajación.

El espectro obtenido es una representación de la intensidad de la emisión versus la longitud de onda o la energía de la misma. La espectroscopía atómica estudia principalmente las transiciones energéticas por las cuales se emiten fotones en las regiones del UV (ultravioleta) y el VIS (visible) del espectro electromagnético.

El sistema que nos permite analizar y clasificar la radiación es el espectrógrafo el cual consta de un sistema óptico para recolectar y dirigir la radiación hacia la hendidura de entrada de un sistema de dispersión, que se encarga de separar la radiación en sus diferentes longitudes de onda, luego que la radiación es separada, pasa a un sistema de detección que registra la señales espectrales y su intensidad.

1.1.7 LIBS como técnica de identificación elemental

LIBS combina la generación de un plasma al hacer interaccionar una muestra con un láser de alta intensidad con la espectroscopía de emisión atómica, para crear una técnica de análisis elemental basada en el estudio de las emisiones de este plasma. Teniendo en cuenta que estas emisiones se darán por transiciones entre los niveles de energía de los átomos que componen la muestra, y que estas transiciones son particulares para cada elemento, este es identificado en esta técnica por medio de sus líneas de emisión más características.

Las líneas de emisión de un elemento son diferentes a las de otro, porque las transiciones a nivel atómico también lo son. En un espectro de emisión atómica obtenido por LIBS se pueden observar muchas líneas de emisión, esto parecería una gran interferencia para poder identificar los elementos presentes, sin embargo, los espectros de emisión de elementos puros han sido ampliamente estudiados y hay un criterio sencillo que nos permite determinar fácilmente si un elemento está presente en una muestra, este criterio dice que la probabilidad de que dos elementos coincidan en tres líneas de emisión es muy baja.

De esta forma a cada elemento se le asignan dos líneas de emisión particulares, si estas líneas aparecen en un espectro obtenido por LIBS podemos asegurar que el elemento está presente en la muestra.

1.1.8 Análisis cuantitativo

La cantidad de un elemento presente en una muestra se puede determinar por medio de la relación entre la intensidad de una línea espectroscópica (I) y la cantidad de átomos que la emiten (N), propuesta por Slavin:

$$I = f(N) \quad (5)$$

Generalmente esta relación se considera lineal, y la concentración de un elemento se determina a través de la curva de calibración I vs Concentración del elemento.

La linealidad de la curva de calibración nos da información acerca de la calidad del método analítico, en la medida que el factor de correlación esté más cerca de uno, el método es más preciso.

1.1.8.1 Precisión en los datos analíticos. La precisión es el grado de concordancia entre los datos que se obtuvieron de la misma manera. La precisión

proporciona una medida del error aleatorio o indeterminado de un análisis. Entre los parámetros de la calidad de la precisión se encuentra la desviación estándar absoluta, la desviación estándar relativa, el error estándar de la medida, el coeficiente de variación y la varianza.

Bajo esta técnica, para que un elemento pueda ser identificado la intensidad de la línea de emisión de este debe sobresalir del ruido de fondo, de no ser así la presencia de átomos del analito no se puede determinar con exactitud. El tratamiento estadístico que se lleva a cabo en el caso de no contar con curvas de calibración, es simplemente, la determinación de la precisión en las medidas realizadas tomando una línea de emisión característica y evaluando las variaciones de intensidad que presenta en un conjunto de mediciones.

1.1.9 ASFALTENOS

1.1.9.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. En la Tabla 1 se muestra la composición promedio de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n–pentano y n–heptano.

Tabla 1. Composición elemental de varios asfáltenos¹⁷ .

ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)					RELACIONES ATÓMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036

Existe una significativa diferencia entre los asfaltenos precipitados con n–heptano respecto a los precipitados con n–pentano, la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfaltenos precipitados con n–heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción. En la Figura 5 se muestran gráficamente las principales características de las fracciones asfálticas de C5 (precipitados con n–pentano) y C7 (precipitados con n–heptano) y su relación con el peso molecular.

¹⁷ Speight J. G., "The Chemistry and Technology of Petroleum," Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, 1980.

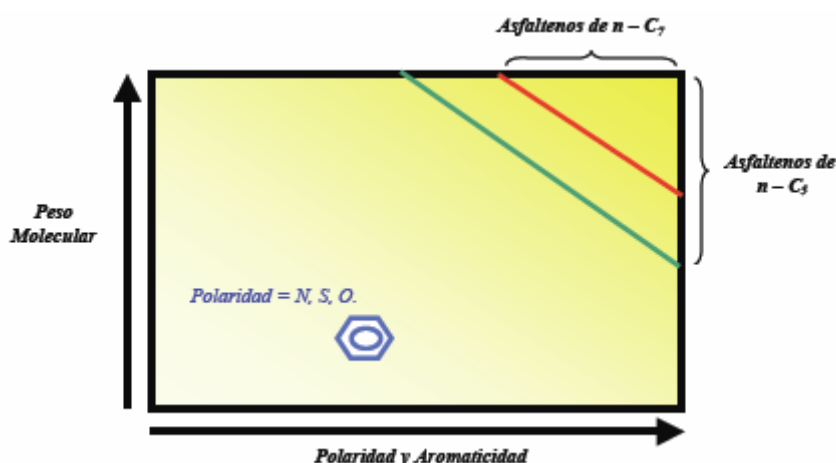


Figura 5. Características de asfaltenos C-7 y C-5¹⁸ .

El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de las materia orgánica por microorganismos) hasta el punto de que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presentan como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos¹⁹.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos²⁰. En la Figura 6 se muestran las estructuras de algunos asfaltenos.

¹⁸ Dávila A., "Floculación de Asfaltenos Parte III", Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, 1997.

¹⁹ Groenzin H., Mullins O., J. Phys. Chem. A., 103, 50 (1999), 11237.

²⁰ Speight J. G., "The Chemistry and Technology of Petroleum," Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, 1980.

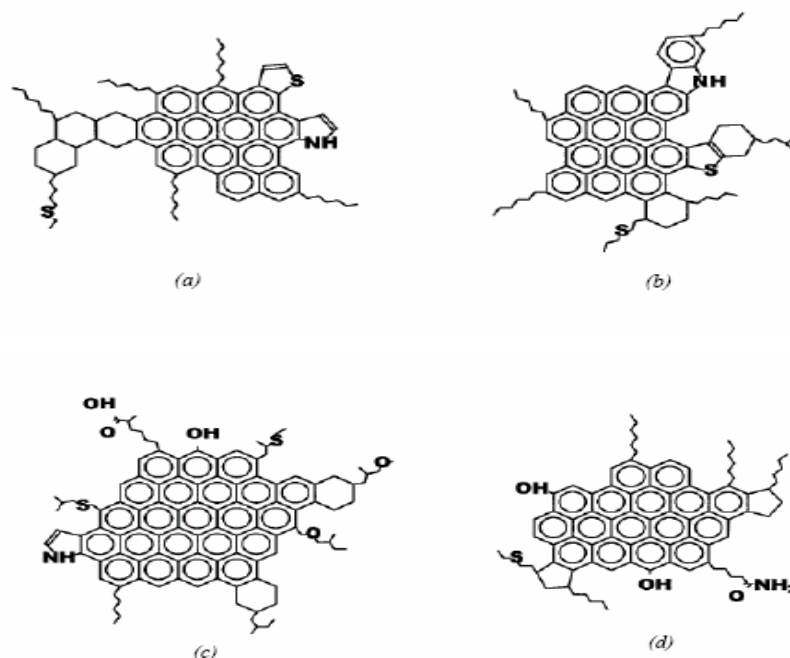


Figura 6. Estructura de algunos asfaltenos.

La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas analíticas, entre las más importantes se tienen difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectroscopía molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopía de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras²¹ ; los resultados de muchas de estas técnicas convergen para asfaltenos que contienen de 4 a 10 anillos aromáticos.

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son

²¹ Branco V., Mansoori G., De Almeida X. L., Park S., Manafi H., Journal of Petroleum Science and Engineering, 32 (2001), 217.

difíciles de integrar a la estructura del asfáltenos. Estos metales se encuentran comúnmente en las porfirinas, pero aún se desconoce si estas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfáltenos, se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Incluso en soluciones diluidas, los asfáltenos tienden a asociarse²² ; debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfáltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000, y un diámetro que oscila entre 10 y 20 Å.

Las mediciones del peso molecular de los asfáltenos han sugerido que las micelas de asfáltenos forman aglomerados y esta asociación está en función de la polaridad del disolvente, de la concentración de asfáltenos en el petróleo y de la temperatura para la cual las mediciones son hechas. También se ha establecido que el benceno (cuya constante dieléctrica es baja y su parámetro de solubilidad de disolvente es mínimo) no varía los pesos moleculares con el cambio de concentraciones asfalténicas. El uso de disolventes altamente polares (parámetros de solubilidad altos), tales como la piridina, causan variaciones significativas en los pesos moleculares de los asfáltenos.²³

1.1.9.2 Agregación y deposición de asfaltenos

Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfalténicas, dispersas en una fase continua como es

²² Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., Fuel, 55 (1976).

²³ Eslava G., "Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfalténicos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos". Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10 – 20, México, 2000.

el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfáltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano (Ver Figura 7 a). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfáltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver Figura 7 b y c). A este fenómeno se le conoce como agregación. En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica (Ver Figura 7 d).

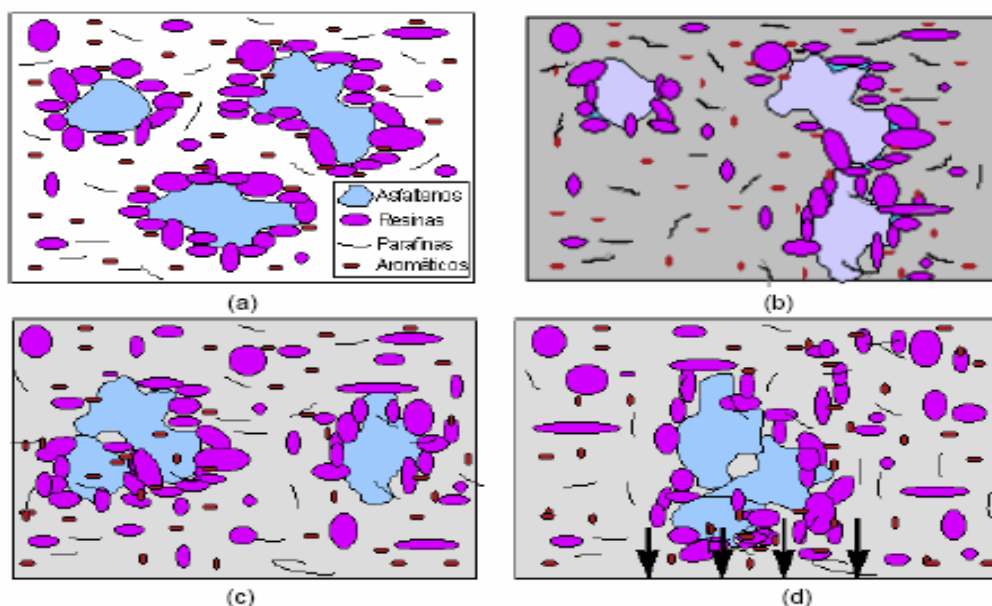


Figura7. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfáltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo.²⁴

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfáltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfáltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir

²⁴ Eslava G., "Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por computadora en Ambientes Paralelos". Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, pp. 10 – 20, México, 2000.

a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad.

1.2 MARCO DE ANTECEDENTES

La técnica LIBS ha tenido grandes progresos, desde su origen con la invención del láser (Maiman, 1960).²⁸ Las primeras observaciones con LIBS fueron realizadas ante todo por físicos y sus principales aplicaciones fueron como procesos de ablación.

En 1963 se publicó el primer uso analítico para caracterización espectroquímica de superficies en aleaciones de aceros, en estas investigaciones se usaban un equipo muy sencillo y los resultados no fueron competitivos en precisión ni exactitud con las técnicas convencionales del momento.²⁹

En 1970 se fabricaron los primeros láseres pulsados y se practicaron estudios que comparaban los resultados de los procesos de láseres pulsados con los de láseres continuos en análisis espectral. En 1972 se analizaron aceros utilizando este dispositivo, obteniéndose mejores resultados con los láseres pulsados.³⁰

En la década de los ochenta se renovó el interés en las aplicaciones espectroquímicas, lo que trajo consigo ventajas; se analizaron vapores y gases peligrosos en el aire y líquidos tanto en la superficie como en el seno de su volumen.³¹

²⁸ MAIMAN, T.H.; Simulated optical radiation in ruby, *Nature*, 1960, 187, pp. 493–494.

²⁹ FELSKE, A.; HAGENAH, W.; LAQUA, K.; Über einige Erfahrungen bei der Makrospektralanalyse mit Laserlichtquellen: I. Durchschnittsanalyse metallischer Proben, *Spectrochim. Acta Part B* 27, 1972, pp.1.

³⁰ CREMERS, D.A. ; RADZIEMSKI, L.J. ; LOREE, T.R. ; Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 ,1984, pp. 721–729.

³¹ YAMAMOTO, K.Y.; et al., Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument, *Appl. Spectrosc.* 50,1996, pp. 222-233.

Hacia los años noventa las aplicaciones de LIBS fueron más prácticas como el monitoreo de la contaminación ambiental,³² y el análisis del contenido de carbón en aceros³³ . El estudio continuó por este camino analizándose también aleaciones de aluminio, lo cual condujo al mejoramiento de los equipos.

Del 2000 en adelante, se fabricaron sistemas portátiles de análisis elemental LIBS, hasta los sistemas más compactos para aplicaciones in-situ. A partir de esta fecha la técnica LIBS ha presentado una gran acogida como método de análisis elemental, con lo cual se han incrementado sus usos, ampliando la variedad de láseres usados y los diferentes procedimientos de análisis.

Los láseres más comunes en estudios tipo LIBS son el de CO_2 ³⁴, el excimer, el cual se ha utilizado para la determinación de sodio y potasio en glóbulos rojos en la sangre humana, además de diversas aplicaciones; y el Nd: YAG, para estudios de carbones³⁵, aleaciones³⁶, y soluciones³⁷.



Figura 8. Instrumento portátil LIBS (Tracer 2100) desarrollado por Advanced Power Technologies Inc.

³² ARAGON, C.; AGUILERA, J.A.; CAMPOS, J.; Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. laser-induced. 47, 1993, pp. 606-608.

³³ SABSABI, M.; CIELO, P.; Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. Spectrosc. 49, 1995, pp. 499-507.

³⁴ Li, T.; et al., Appl. Surf. Sci. 186, 2001, pp. 225-233.

³⁵ ORTIZ, H.; BLANCO, F.; Tesis de grado: Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de espectroscopia atómica y Molecular (LEAM). 2005.

³⁶ JAIMES, E.; Tesis de grado: Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, 2005.

³⁷ VILLABONA, J.; Tesis de grado: Estudio elemental en líquidos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, 2006.



Figura 9. Instrumento portátil LIBS desarrollado para aplicaciones in-situ.

La integración de fibra óptica a los sistemas LIBS hizo posible análisis en entornos peligrosos, ya que la radiación se puede recolectar en una lugar poco accesible o en un entorno contaminado, mientras el equipo y el operario se pueden ubicar en un lugar seguro (Ver Figura 10).

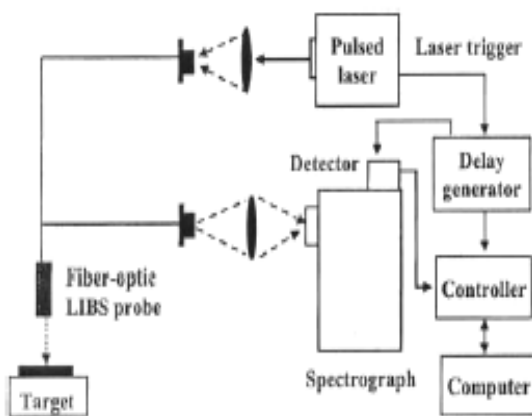


Figura 10. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.

Dependiendo del experimento se pueden usar dos fibras ópticas, una para irradiar un punto en la superficie de la muestra y la otra para recolectar la emisión generada por el plasma inducido por el láser³⁸ (Ver Figura 11).

³⁸ CREMERS, D.A. ; RADZIEMSKI, L.J. ; LOREE, T.R. ; Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 ,1984, pp. 721–729.

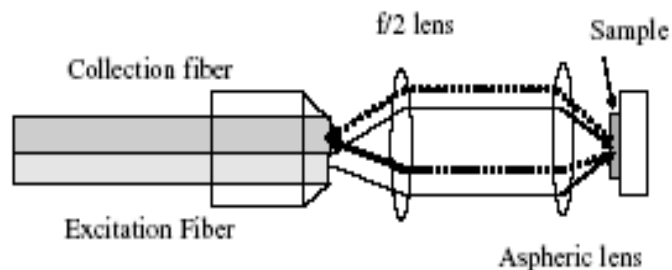


Figura 11. Sistema con dos cables de fibras ópticas y lentes esféricas. La línea continua indica la luz del láser, mientras la línea punteada indica el colector de la emisión.

Cada vez hay más variedad de equipos, permitiendo nuevos procedimientos, tales como la aplicación de doble pulso, multifibras, acoplamiento con otras técnicas como Laser Induced Fluorescence (LIF)³⁹, etc., y las aplicaciones cobijan todo tipo de industrias como joyería⁴⁰, metalurgia⁴¹, cerámicas y obras de arte⁴².

En cuanto a las aplicaciones de la técnica LIBS para el análisis de crudos y asfaltenos, apenas comienzan en el laboratorio de espectroscopía atómica y molecular aunque ya se contaba con el equipo necesario para realizarlo.

No se encuentran antecedentes del empleo de esta técnica en el análisis de asfaltenos; por esto, esperamos implementar esta metodología como novedosa en el análisis químico de estos compuestos.

³⁹ SONG, K.; LEE, Y.; SNEDDON, J.; Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 37(1), 2002, pp. 89–117.

⁴⁰ JURADO, A. ; LUQUE, M.D.; Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry.Part II: quantitative characterisation of goldfilled interface. *Talanta* 59, 2003, pp. 409-415.

⁴⁰ JURADO, A. ; LUQUE, M.D.; Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry.Part II: quantitative characterisation of goldfilled interface. *Talanta* 59, 2003, pp. 409-415.

⁴¹ EPALZA, G.; Tesis de grado: Estudio comparativo del análisis de corrosión de aceros por técnicas de pérdida de peso y espectroscopía de plasma inducido por láser, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, 2006.

⁴² SCHOLTENA, J.H.; et al., Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection, 2003.

2. METODOLOGÍA

Este estudio determinó las condiciones experimentales bajo las cuales se obtienen los mejores resultados en el análisis espectroscópico de algunos asfaltenos, usando la técnica LIBS. Se analizaron seis muestras suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (I.C.P) rotuladas como: DCLNIR1, DCLNIR2, DCLNIR3, TOLNIR1, TOLNIR2 y TOLNIR3.



Figura 12. Fotografía de las muestras de asfaltenos analizados.

Debido a la poca cantidad de muestra suministrada (aproximadamente 0.2 g en cada una de las muestras), se llevó a cabo la realización de pastillas con KBr (facilitado por el laboratorio de instrumentación química) para así lograr un material homogéneo, de tamaño apto y fácil colocación en el porta muestras.

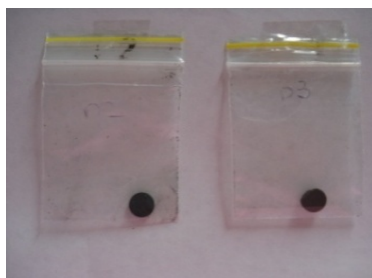


Figura 13. Fotografía de las pastillas elaboradas para las muestras DCLNIR2 Y DCLNIR3.

2.1 EQUIPOS Y MONTAJES

En la Figura 14 se puede observar un esquema del montaje utilizado para el análisis de los asfaltenos. Con este equipo se intentó obtener una información precisa y amplia de todos y cada uno de los experimentos que se llevaron a cabo.

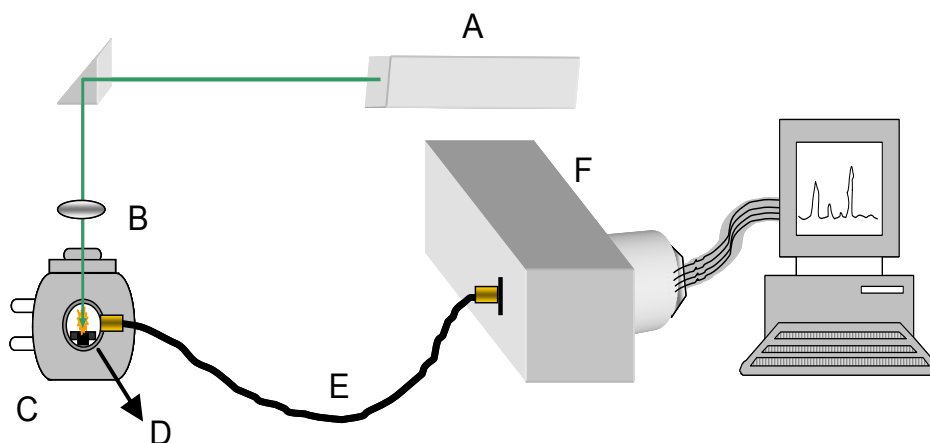


Figura 14. Esquema del equipo utilizado

2.1.1 El láser de Nd:YAG

Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado de Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi) (A), perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido.

El elemento activo es Neodimio triplemente ionizado en una matriz cristalina sintética de $Y_3Al_5O_{12}$ o granate, el cual es conocido con el acrónimo de Nd:YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*). Este es un material duro y quebradizo que presenta

propiedades ópticas, mecánicas y térmicas apropiadas para conseguir un haz de alta calidad a temperatura ambiente.

El resonador que es el elemento generador de la radiación láser, es en donde se encuentra el medio activo, las lámparas de excitación y el conmutador de la cavidad. Este último está constituido de dos espejos: uno semitransparente para permitir la salida del haz de radiación y el otro es totalmente reflectante.

La inversión de la población del Neodimio se lleva a cabo por un sistema de bombeo óptico de lámparas de destello de Xenón situadas a lo largo de la cavidad resonante. El sistema cuenta con una celda Pockels activada por un sistema electrónico, esta celda consta de un polarizador opto-eléctrico y es el encargado de la conmutación del haz. El conmutador por tanto tiene la finalidad de obturar la cavidad durante el disparo de las lámparas de destellos, evitando así, la emisión láser en ese intervalo de tiempo y permitiendo la mayor concentración posible de energía en la inversión de la población. Finalizando el bombeo, el control envía un impulso eléctrico a la celda para hacerla transparente y producir una emisión del haz láser de gran energía y elevada potencia gracias al conmutador que permite obtener pulsos de corta duración, este fenómeno es lo que se conoce como *Q-switching*.

Esta serie de láser cuenta con cuatro cristales (Potassium Dideuterium Phosphate, KDP) que permiten operar el láser a 1064, 532, 355 y 266 nm. El equipo cuenta con dos modos de operación, modo pulso corto y modo pulso largo. Para el primero el ancho temporal del pulso es de 2.5 ns aproximadamente, lo cual incrementa la energía del pulso. En el modo pulso largo, el polarizador de la celda Pockels se encuentra “abierto” permitiendo el paso libre de la radiación, emitiendo pulsos de 200 μ s, aproximadamente. La energía por pulso puede variar de 450 a 55 mJ por pulso y el ancho del pulso está en el rango de 5-10 ns. La frecuencia del láser es de 10 Hz.

Los parámetros en los cuales fue operado el láser en este estudio son los siguientes:

- Longitud de onda 532 nm en el segundo armónico.
- frecuencia de 10 Hz.
- ancho temporal de 10 ns.
- Potencia 180 mJ por pulso.



Figura 15. Fotografía del láser pulsado Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).

El haz se hacía incidir sobre la muestra gracias a un lente de cuarzo (B) de 10 cm de distancia focal, montada en un banco óptico, el cual permitía regular la distancia vertical y horizontal.

2.1.2 Cámara de ablación

La cámara de ablación (C) es un contenedor fabricado en aluminio el cual posee tres ventanas de cuarzo que permiten el paso de la radiación y la observación radial del plasma.



Cámara de ablación.

Figura 16. Fotografía de la cámara de ablación utilizada en los experimentos.

La cámara cuenta con un tornillo al cual se ajusta el porta muestra, permitiendo ubicar la muestra de frente al haz láser. Acoplado al tornillo se encuentra un motor paso a paso que hace posible la rotación de la muestra.

La cámara, además, cuenta con un sistema de translación horizontal, que junto al sistema de rotación nos permitieron irradiar toda la superficie de la muestra y así evitar su fragmentación, y aumentar al máximo la reproducibilidad de los experimentos.

La radiación emitida por el plasma fue recogida por medio de otro lente de 10 cm de distancia focal (D) colocado en una de las ventanas de la celda, que la enfocaba sobre una fibra óptica de cuarzo (E), ésta última conducía dicha radiación a la hendidura de entrada de un espectrógrafo.

2.1.3 Espectrógrafo

El espectrógrafo utilizado fue el Digikrôm DK 480 ½ Meter producido por Spectral Products. Las especificaciones del espectrógrafo son las siguientes:

Tabla 2. Especificaciones del espectrógrafo Digikrôm DK 480 ½ Meter usado en los análisis.

n (orden de difracción)	1
ranura /mm	1200
d (ancho de la ranura)	0.000833 mm
F (Distancia focal)	48 cm
Número de pixeles	1024
Tamaño del pixel	25µ (micras)
Intervalo espectral	900nm

2.2 MEJORAMIENTO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES

Las muestras se prepararon macerando 0.013 g de asfalteno con 2 g de KBr analítico, para luego elaborar las pastillas, las cuales se colocaron en el porta muestras de la cámara de ablación.

Los espectros LIBS fueron tomados acumulando 1, 2, 3 y 4 pulsos del láser; este ensayo se realizó en forma repetida a cada muestra con el fin de mejorar la estadística del ensayo. En cada caso, se tomaron 8 espectros a cada muestra; así, al final se contaba con un total de 168 espectros. Se encontró que los espectros tomados por la acumulación de dos pulsos láser presentaban una mayor resolución de los picos de interés, en cada uno de los asfaltenos analizados.

2.2.1 Tratamiento de los espectros y calibración espectral.

Se tomaron espectros de las muestras a analizar y se identificaron las líneas correspondientes a los elementos de interés. Teniendo en cuenta las líneas

efectivamente observadas, se seleccionaron varias ventanas espectrales, las cuales se designaron según la longitud de onda detectada en el centro de éstas (centro de cámara); de estas se escogieron las ventanas que contenían la mayor cantidad de líneas que se encuentran libres de solapamiento para que los datos fueran confiables.

La calibración de las longitudes de onda se realizó por comparación con la línea H_{α} del hidrógeno (656,28 nm), ya que ésta se encuentra en todos los espectros por tratarse de muestras con matrices orgánicas de hidrocarburos, principalmente. Posteriormente, se seleccionaron los espectros que lograron una mayor resolución de los picos correspondientes a los elementos de interés, para llevar a cabo el análisis cualitativo.

Se encontró como resultado un corrimiento de 0.85 nm en comparación con la línea H_{α} ; este valor fue restado a todas las longitudes de onda experimentales en los espectros. De esta manera, se asignaron las líneas de emisión características de los elementos, identificándolos en cada una de las muestras.

2.2.2 Análisis Cualitativo

Teniendo claro la cantidad de pulsos láser con la que se lograba una mejor resolución de los picos, se llevó a cabo la toma de espectros en el intervalo de 250 a 850 nm, variando la ventana espectral en 20 nm. Como resultado se tienen 27 espectros para cada una de las muestras. Cada uno de los espectros comprende un intervalo de aproximadamente 30 nm. Estos espectros obtenidos fueron tratados de la siguiente manera, usando el programa de procesamiento de datos Origin 8.0⁴³.

⁴³ Y. I. Lee, K. Song, and J. Sneddon, *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, VCH Publishers, New York, 1997, Cap. 5, p. 197.

1. Se llevó a cabo el alisamiento y la resta del ruido de fondo.
2. Se asignaron las líneas de emisión de los elementos de interés, teniendo en cuenta el corrimiento de la línea H_{α} del hidrógeno (657.28 nm), para así compararlo con el valor reportado en la base de datos de espectroscopía atómica NIST.⁴⁴

2.2.3 Determinación de la temperatura del plasma

Con el fin de medir la temperatura del plasma producido por el láser, en la longitud de onda y la energía por pulso de láser utilizado en este trabajo, hemos asumido la condición de equilibrio termodinámico local (LTE). Las mediciones de temperatura se llevaron a cabo en las muestras, utilizando las líneas espectrales H_{α} y H_{β} . Los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión estudiadas en este trabajo se recogen en la Tabla 4.

Aunque el plasma generado por el láser no presenta una temperatura homogénea, la variación espacial de la temperatura es pequeña en la región donde tienen lugar la mayoría de las líneas de emisión. Por lo tanto, el uso de un valor integrado espacialmente de la temperatura para evaluar la intensidad óptica es un procedimiento razonable. En esta condición los electrones dominan la velocidad de reacción, por lo que la medida de la intensidad de la línea de emisión I_{λ} de una sola especie se deriva de la ecuación de Boltzmann⁴⁵ :

⁴⁴ National Institute of Standards and Technology, NIST, Zaidel et al 1970.

⁴⁵ H. Estupiñán, D. Y. Peña, Y. O. García, R. Cabanzo and E. Mejía-Ospino Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS.

$$I_{\lambda} = FC_s \frac{A_{ki} g_k}{Z_s(T)} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (3)$$

$$\ln \frac{I_{\lambda}}{A_{ki} g_k} = -\frac{1}{kT} E_k + \ln \frac{C_s F}{Z_s(T)} \quad (4)$$

En donde A_{ki} es la probabilidad de transición, g_k es el peso estadístico para el nivel superior, E_k es el nivel de energía excitado, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, $Z_s(T)$ es la función de partición de la especie, F es un factor experimental y C_s es la concentración de especies.

Por lo tanto, al utilizar la ecuación 4 y las intensidades de las líneas de emisión para H_{α} y H_{β} se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, el cual al resolverlo para diferentes muestras, nos proporciona la temperatura del plasma.

2.2.4 Determinación de la relación estequiométrica

Suponiendo el equilibrio termodinámico local (LTE) y las mejores condiciones ópticas, las mediciones de la intensidad de las líneas de emisión procedentes del plasma inducido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material (Ecuación 9) y los coeficientes de las concentraciones atómicas en las especies del plasma. Con una densidad de potencia superior a $0,3 \text{ GWcm}^{-2}$ (de un nanosegundo por pulso de láser), el proceso en cuestión, es en su mayoría no térmico (la vaporización no afecta las propiedades térmicas del producto); por lo tanto, podemos considerar que en nuestras condiciones, la composición elemental de plasma refleja la composición del material analizado,⁴⁶ según las siguientes ecuaciones:

⁴⁶ H. Estupiñán, D. Y. Peña, Y. O. García, R. Cabanzo and E. Mejía-Ospino Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS. Grupo de investigación en corrosión. Laboratorio de espectroscopía atómica y molecular LEAM. Universidad industrial de Santander. 2008

$$k_i = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4 \varepsilon_0 m c^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/kT}) \quad (8)$$

$$\frac{I_C}{I_H} = \frac{k_{t,C} N_C}{k_{t,H} N_H} \quad (9)$$

En donde λ_0 es la longitud de onda (en metros) de la línea de emisión, f_{ik} la fuerza de transición del oscilador (adimensional), g_i la degeneración (adimensional) del nivel de energía más bajo, E_i y E_k las energías (en J) de los niveles superior e inferior de energía, respectivamente, k es la constante de Boltzmann (en JK^{-1}), T la temperatura absoluta (K), $Z(T)$ la función de partición (adimensional), e la carga elemental (en C), ε_0 la permitividad en el vacío (FM^{-1}), m la masa de electrones (en kg) y c es la velocidad de la luz en el vacío (en ms^{-1}). I_C y I_H son las integrales de la intensidad de las líneas espectrales emitidas por C e H, respectivamente, en condiciones ópticamente favorables; N_C y N_H son el número de la densidad de las especies emisoras.

A fin de calcular los coeficientes $k_{t,C}$; $k_{t,H}$ y $k_{t,O}$, para determinar la relación estequiométrica de las muestras en estudio es necesario conocer, en primera instancia, la temperatura del plasma, según el procedimiento que se especificó en el numeral 2.2.3.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. SELECCIÓN DE ESPECTROS

Los análisis se realizaron sobre los espectros seleccionados para cada muestra, de acuerdo con el parámetro de selección (número de líneas observadas). Los mejores fueron aquellos tomados por acumulación de 2 pulsos láser.

Al incrementar el número de pulsos acumulados (3 y 4) aumenta la intensidad y el número de líneas de emisión, pero el fondo y el ruido también aumentan, al punto que para el caso de los espectros tomados con 4 pulsos, algunas líneas de emisión pueden ser solapadas por el fondo o confundirse con el ruido, lo cual hace prácticamente imposible la labor de determinación del área bajo los picos.

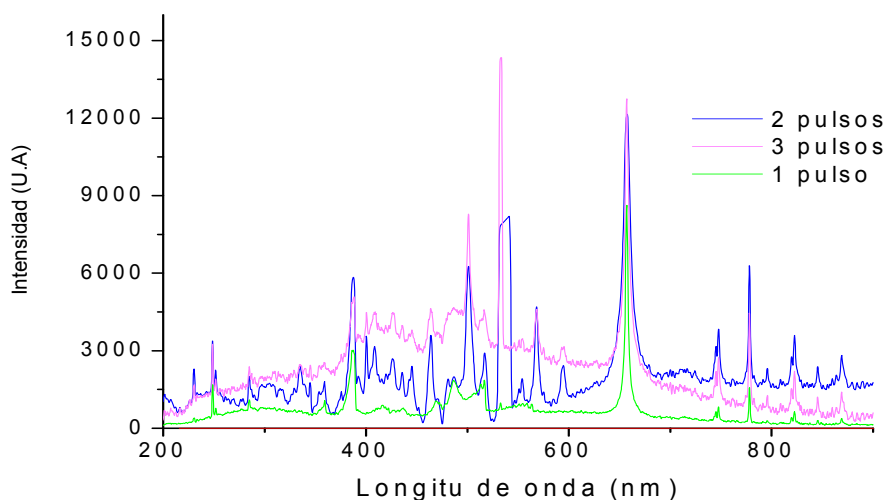


Figura 17. Espectros de la muestra DCLNIR2 tomados por acumulación de 1, 2 y 3 pulsos láser.

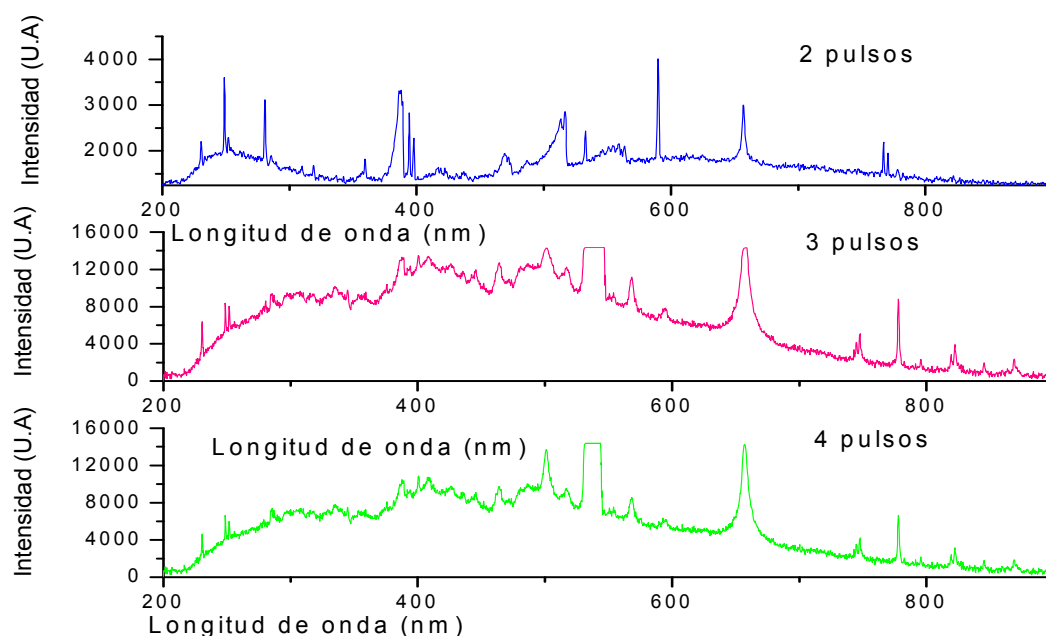


Figura 18. Espectros de la muestra TOLNIR2 tomados por acumulación de 2, 3 y 4 pulsos láser.

Se observó con claridad cómo los espectros tomados con dos pulsos láser presentan una mejor resolución de los picos. Éstos fueron los utilizados para llevar a cabo todos los análisis en los asfaltenos.

3.1.1. Calibración espectral

La calibración de las longitudes de onda se realizó por comparación con la línea H_{α} del hidrógeno (656,28 nm), Se encontró como resultado un corrimiento de 0.85 nm en comparación con la línea H_{α} ; este valor fue restado a todas las longitudes de onda experimentales en los espectros, de esta manera, se asignaron las líneas de emisión características de los elementos, identificándolos en cada una de las muestras.

Tabla 3 . Calibración espectral utilizando línea H α .

MUESTRA	λ (nm)	Error absoluto
DCLNIR1	657.12	0.84
DCLNIR2	657.11	0.83
DCLNIR3	657.15	0.87
TOLNIR1	657.11	0.83
TOLNIR2	657.16	0.88
TOLNIR3	657.13	0.85
Corrimiento promedio de la línea H α = 0.85 nm		

3.2. ANÁLISIS CUALITATIVO

Las líneas de emisión son el resultado de la generación de fotones cuando una especie (atómica o cargada) pasa de un estado excitado a uno de menor energía, las longitudes de onda de emisión de un elemento están caracterizadas por un estado superior e inferior de energía, un factor de probabilidad de la transición y el peso estadístico del estado de menor energía, estos parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión se encuentran reportados en bases de datos, así como la especie que genera esa línea de emisión.

La intensidad de una línea de emisión depende del número de especies que emiten en esa longitud de onda, es por esto, que las líneas de emisión nos sirven para cuantificar un elemento presente en el plasma; sin embargo, no necesariamente las especies que emiten cierta longitud de onda hacen parte de la matriz que interacciona con la radiación láser, se pueden haber formado en procesos de recombinación o en otro de los procesos que contribuyen a la formación del plasma entre ellos absorción inversa Bremsstrahlung (IB), fotoionización (PI) e ionización multifotón (MPI). En la Tabla 4 se muestran las

longitudes de onda para las líneas de emisión de los elementos encontrados, además, de las líneas de C, H y O utilizadas en el cálculo de la relación estequiométrica. Los números en romano corresponden a la especie que emite, I para la especie atómica.

Las asignaciones de las líneas de emisión se realizaron utilizando la bases de datos que se encuentran a nuestra disposición, en este caso se recurrió a la NIST (National Institute of Standards and Technology).

En la Tabla 4 se consignan los elementos cuyas líneas de emisión fueron evidenciadas en todas las muestras. Para confirmar la presencia de un elemento en el plasma, nos basamos en la observación en el espectro de al menos dos de las líneas analíticas características de dicho elemento. Todas las muestras analizadas mostraron la presencia de todos los elementos consignados en esta tabla, presentando sólo pequeñas variaciones en la intensidad de sus líneas de emisión.

Tabla 4. Comparación de las longitudes de onda de los elementos encontrados con las reportadas en la base de datos NIST.

ESPECIE	Longitud de onda observada (nm)	Longitud de onda NIST (nm)	% Error
Na (I)	590.44	589,59	0.08
Na (I)	589.85	589.00	0.14
K (I)	767.34	766.49	0.11
K (I)	770.75	769.90	0.11
H α (I)	657.13	656.28	0.13
H β (I)	486.98	486.13	0.17
O (I)	777.26	777.41	0.02
O (I)	748.49	747,64	0.11

C (I)	248.71	247.86	0.34
C (I)	423.52	422.67	0.20
N (I)	411.85	411.00	0.21
N (I)	410.84	409.99	0.21
S (I)	790.92	792.4	0.18
S (I)	470.26	469.41	0.18
V (I)	438.77	437.92	0.14
V (I)	319.39	318.54	0.26
% Error promedio = 0.16			

Los elementos de interés analizados presentaron líneas de emisión del primer estado ionizado. Teniendo en cuenta todos los procesos que se pueden dar en un plasma, no es posible hacer una generalización acerca de las especies que se formarán y emitirán en determinada longitud de onda. Sin embargo, para los espectros obtenidos en este ensayo las líneas de emisión de cada elemento fueron las mismas.

La determinación de oxígeno se llevó a cabo haciendo la diferencia del espectro procedente de la muestra y el espectro del fondo en la misma ventana espectral (770 nm); ya que no fue posible la adaptación de la cámara de vacío a la cámara de ablación debido a que esto generaría un corrimiento del sistema óptico, lo cual provocaría cambios drásticos en las mediciones hechas.

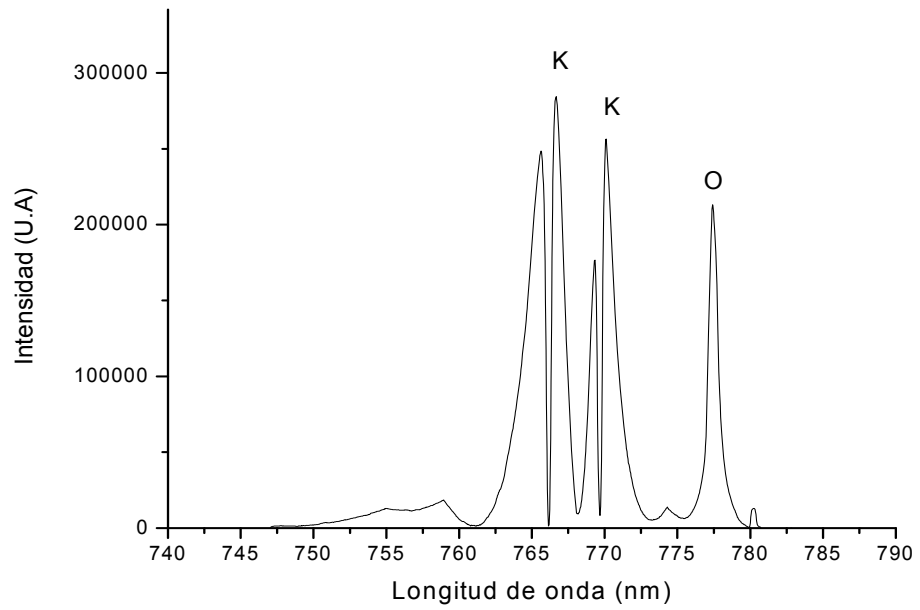


Figura 19. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 770 nm utilizado para la determinación de oxígeno.

A continuación se muestran espectros de la muestra DCLNIR1 con algunas de las líneas de emisión encontradas.

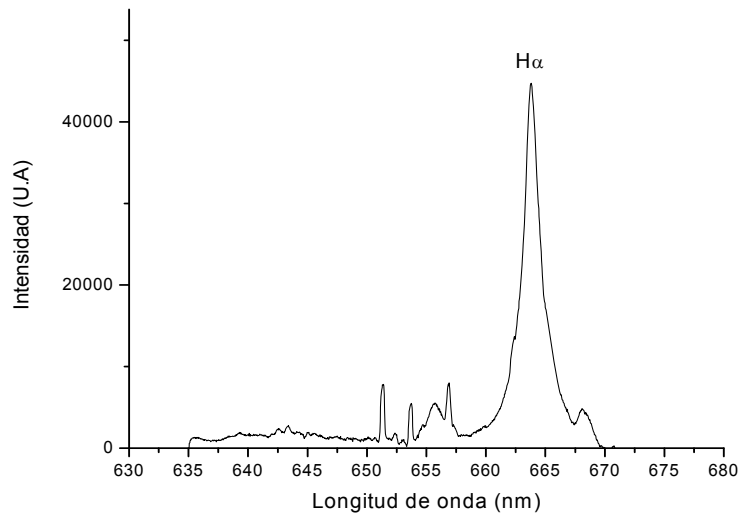


Figura 20. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 650 nm.

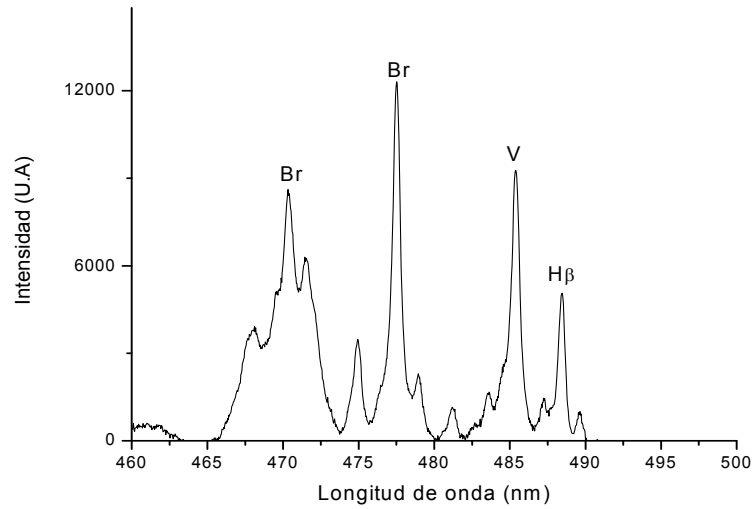


Figura 21. Espectro de la muestra DCLNIR1 en la ventana 475 nm.

3.3 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA

Para determinar la temperatura del plasma se supone un estado de equilibrio termodinámico local. Bajo estas condiciones se pueden aplicar las ecuaciones (2) y (3) del apartado 1.1.5.1 *Equilibrio termodinámico local*; para estimar la temperatura del plasma de los experimentos realizados. Se promediaron los valores calculados a partir de los espectros obtenidos para 2 muestras distintas.

En la tabla 5 se muestra los valores de los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión H_α y H_β del hidrógeno; estos valores se usaron para aplicarlos en la Ecuación 4:

$$\ln \frac{I_\lambda}{A_{ki} g_k} = -\frac{1}{kT} E_k + \ln \frac{C_s F}{Z_s(T)} \quad (4)$$

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión observadas para H_α y H_β .

Especie	Longitud de onda observada (nm)	Longitud de onda NIST (nm)	$A_{ki} g_k$ (s^{-1})	$E_i (cm^{-1})$	$E_k (cm^{-1})$	$g_i - g_k$
H_α (I)	657,03	656,28	3.879e+08	82 259.2865	97 492.3574	4 - 6
H_β (I)	486,53	486,13	1.237e+08	82 259.2865	102 823.9114	4 - 6

Al resolver el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas dado por la Ecuación 4, y utilizando los valores de I_λ para H_α y H_β en dos muestras distintas (DCLNIR1 y DCLNIR2) por triplicado, se obtuvo un valor de **6326 ±200 K** para la temperatura del plasma. Estos valores se consignan en la tabla 6.

Tabla 6. Intensidades de las líneas de emisión (I_λ) para H_α y H_β en las muestras DCLNIR1 y DCLNIR2 utilizadas para calcular la temperatura del plasma.

MUESTRAS	I_λ promedio (U.A)		T plasma (K)
	H_α	H_β	
DCLNIR1	101635.09	4829.15	6321
DCLNIR1	100255.13	4531.75	6340
DCLNIR1	101790.99	4913.39	6405
DCLNIR1	100938.22	4950.27	6298
DCLNIR2	101013.57	4895.37	6320
DCLNIR2	100995.21	4991.24	6297
DCLNIR2	101432.23	4823.23	6318
DCLNIR2	101210.15	4993.68	6309
T promedio (K)= 6326			

3.4 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

Suponiendo equilibrio termodinámico local (LTE) y las mejores condiciones ópticas, las mediciones de la intensidad de las líneas de emisión procedentes del plasma producido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material, según la ecuación 8 y 9.⁴⁷

$$k_i = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\epsilon_0 mc^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/kT}) \quad (8)$$

$$\frac{I_G}{I_H} = \frac{k_{HG} N_G}{k_{GH} N_H} \quad (9)$$

⁴⁷ H. Estupiñán, D. Y. Peña, Y. O. García. R. Cabanzo and E. Mejía-Ospino. Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS.

El porcentaje en peso de C, H y N suministrado por el I.C.P (analizado por ICP-MS), la intensidad de los picos de C (247.86 nm), H β (486.13 nm) y O (777.19 nm), las constantes $k_{t,C}$, $k_{t,H}$ y $k_{t,O}$ y la relación de intensidades C/H/O LIBS para cada muestra, son reportados en las Tablas 7, 8 y 9.

Tabla 7. Reporte de datos suministrados por el I.C.P en porcentaje en peso.

Porcentajes en peso suministrados por el I.C.P				
Muestras	%C	%H	%N	Relación C/H
DCLNIR1	84.19	7.59	1.42	1.08
DCLNIR2	84.15	7.7	1.45	1.1
DCLNIR3	83.24	8.82	1.06	1.28
TOLNIR1	79.38	7.23	1.34	1.09
TOLNIR2	83.68	7.6	1.48	1.09
TOLNIR3	82.61	8.28	1.26	1.20

Tabla 8. Valores experimentales de intensidades de las líneas de emisión y valores de las constantes utilizadas para el cálculo de la relación estequiométrica para 5 ensayos en cada muestra.

MUESTRAS	Intensidades promedio de las líneas de emisión halladas			$K_t (10^{-23} \text{ m}^3)$		
	I_C	I_H	I_O	$k_{t,C}$	$k_{t,H}$	$k_{t,O}$
DCLNIR1	4405.07	1245.81	187.2	6.10	1.6	0.0064
DCLNIR2	4817.38	1200.23	188.3	7.07	1.6	0.0046
DCLNIR3	4549.77	1256.89	192.6	8.01	1.7	0.0054
TOLNIR1	5502.92	1187.45	185.2	8.16	1.6	0.0047
TOLNIR2	4346.91	1198.46	188.1	6.4	1.6	0.0046
TOLNIR3	5893.39	1264.75	194.8	9.05	1.7	0.0068

Con los datos suministrados en la Tabla 8 y la Ecuación (9) se llevó a cabo el cálculo de la relación estequiométrica C/H y O/C en las muestras de asfáltenos estudiadas. Estos datos se consignan en la Tabla 9.

Tabla 9. Relación estequiométrica hallada mediante la técnica LIBS.

MUESTRAS	Relación estequiométrica hallada	
	C/H	O/C
DCLNIR1	1.08	0.024
DCLNIR2	1.1	0.017
DCLNIR3	1.3	0.016
TOLNIR1	1.1	0.017
TOLNIR2	1.1	0.017
TOLNIR3	1.2	0.022

Al llevar a cabo el cambio de porcentajes en peso a relación estequiométrica de los datos suministrados por el I.C.P, y al compararlos con los datos obtenidos con la técnica LIBS se puede inferir que las relaciones estequiométricas calculadas por medio de esta técnica presentan una gran similitud con los valores suministrados por el I.C.P en cuanto a la relación estequiométrica C/H, lo cual nos ratifica el gran potencial de esta técnica en el análisis de asfáltenos. La relación O/C hallada por medio de la técnica LIBS no pudo ser comparada con los datos suministrados por el I.C.P debido a que no se dio reporte del porcentaje en peso del azufre presente en las muestras, el cual es indispensable para calcular el porcentaje de oxígeno presente en los asfáltenos (Ver Ecuación 10).

$$\%O = 100 - [(\%C) + (\%H) + (\%N) + (\%S)] \quad (10)$$

3.5 PRECISIÓN EN LOS DATOS ANALÍTICOS

El tratamiento estadístico que se lleva a cabo en el caso de no contar con curvas de calibración, como en nuestro caso, es, simplemente, la determinación de la precisión en las medidas realizadas, tomando una línea de emisión característica y evaluando las variaciones de intensidad que presenta en un conjunto de mediciones. El elemento que presentó las dos líneas de emisión características con mejor resolución fue el sodio. Se midió la intensidad de la línea más característica del sodio y se evaluó la desviación estándar, según los datos de intensidad arrojados en un conjunto de seis mediciones en la misma muestra (la muestra utilizada fue la DCLNIR2). Esto se realiza con el fin de determinar la exactitud del método.

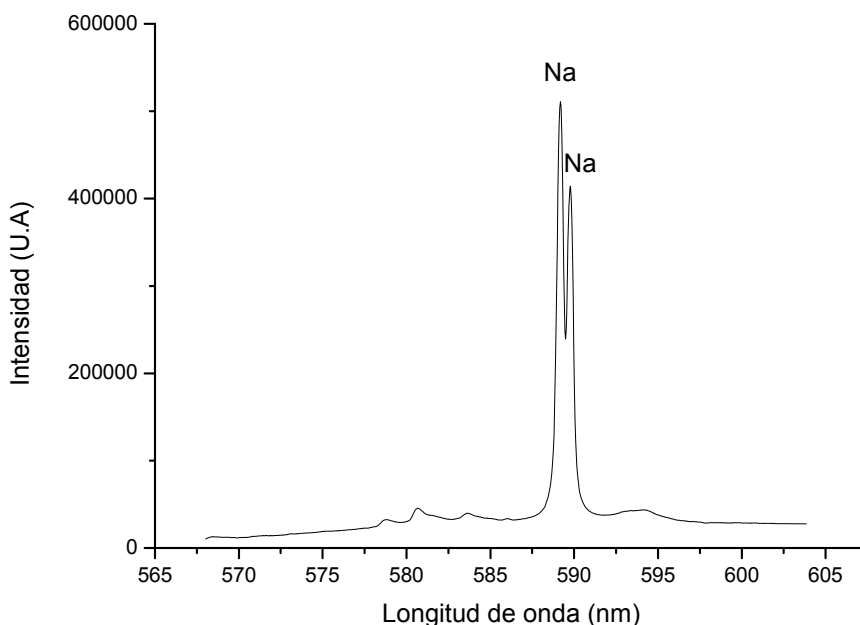


Figura 22 . Espectro de la muestra DCLNIR2 en la ventana espectral 590 utilizado en la identificación de sodio.

En la Tabla 10 se muestran los valores obtenidos en unidades atómicas para seis espectros tomados en la ventana espectral 590 nm.

La desviación estándar es una medida de dispersión usada en que nos dice cuánto tienden a alejarse los valores puntuales del promedio en una distribución. De hecho, específicamente, la desviación estándar es el promedio de la distancia de cada punto respecto del promedio.

Para los datos mostrados en la Tabla 10 se tiene que $\sigma = 6.84$. Este resultado nos indica que hay muy poca dispersión respecto a la tendencia central, lo que quiere decir que la medida fue bastante precisa. Este resultado nos ratifica la buena precisión del método analítico empleado.

Una forma de calcular el error en una medida directa, es repetir numerosas veces la medida. En este caso asignamos como valor de la medición la media aritmética de estas medidas y como error la desviación típica de estos valores.

$$Valor\ medio = \frac{\sum_{i=1}^n (Valor_i)}{n} \quad (11)$$

$$Error = \frac{\sum_{i=1}^n | (Valor_i - Valor\ medio) |}{n} \quad (12)$$

Tabla 10. Valores de intensidad en unidades atómicas para seis mediciones de la línea más intensa del sodio. (588.99 nm) y parámetros estadísticos.

ENSAYO	INTENSIDAD (U.A)
1	512765
2	512768
3	512763
4	512775
5	512770
6	512755
$\sigma = 6.84$	
$X_{prom} = 512766$	
% Error = 0.78	

Teniendo en cuenta la calibración espectral o corrimiento en nm (Exactitud), con un %Error de 0.85 y la precisión del método evaluada según las variaciones en intensidad de una línea característica (Tabla 9), se determinó que la técnica LIBS arrojó valores bastante precisos con porcentajes de error bajos, lo cual nos ratifica la confiabilidad de este método en el análisis de asfaltenos.

En la tabla 4 se compararon las longitudes de onda de los elementos encontrados con las reportadas en la base de datos NIST. En esta tabla se llevó a cabo la determinación del porcentaje de error, encontrando un valor promedio de 0.16. Éste se considera como otro buen indicativo de la certidumbre de esta técnica.

CONCLUSIONES

- Con un montaje sencillo como el utilizado en este experimento se puede lograr un análisis cualitativo y cuantitativo confiable para prácticamente cualquier tipo de muestras en cualquier estado de agregación, lo cual muestra el potencial de esta técnica.
- Los análisis se realizaron sobre los espectros seleccionados para cada muestra en las ventanas espectrales de los elementos de interés. De acuerdo con el parámetro de selección (número de líneas observadas), los mejores fueron aquellos tomados por acumulación de 2 pulsos láser, ya que éstos mostraban una mejor resolución de los picos, además, de un bajo ruido de fondo.
- Los heteroátomos mayormente encontrados en los asfáltenos analizados son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterocíclon tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter. En todas las muestras se han determinado la presencia de átomos metálicos, principalmente sodio (Na) y vanadio (V).

- Bajo suposiciones de LTE es posible determinar la temperatura del plasma generado en muestras de asfáltenos con longitud de onda del láser de 532 nm, los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión del hidrógeno (H_{α} y H_{β}), junto con la intensidad determinada a partir de los espectros, hacen posible esta determinación. En este caso se obtuvo un valor de $6326 \pm 200 \text{K}$ para la temperatura del plasma.
- Se determinó que todos los asfáltenos analizados poseían relaciones atómicas C/H y O/C similares, sin importar del crudo de donde provienen. Estas relaciones se encuentran en el orden de 1-1.2 para la relación C/H, y de 0.01-0.02 para la relación O/C.

RECOMENDACIONES

- Para los casos en que se quiere determinar la concentración de elementos como O y N, los cuales forman parte de la matriz de un asfálteno, sería importante realizar los ensayos en una cámara de muestreo en donde se pueda generar un vacío de manera que no intervenga la presencia de estos elementos, los cuales están presentes en la atmósfera común. Esto generaría resultados mucho más precisos en los análisis.
- Realizar los estudios con un detector tipo CCD o ICCD que permita la suma de los espectros de manera que se pueda estudiar en un solo espectro una región más amplia a los 30 nm, pero con una mayor sensibilidad.
- Al llevar a cabo la determinación de las relaciones estequiométricas en muestras de asfáltenos se recomienda la utilización de la línea H_{β} del hidrógeno en lugar de la línea H_{α} , debido a que por ser muestras de matrices orgánicas, principalmente, presentan una línea de emisión H_{α} mucho más intensa en comparación con la del carbono y la del oxígeno, la cual puede generar incongruencias en la determinación de las constantes K_C , K_O y K_N .

REFERENCIAS

Speight J., Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, Symposium International, 32 – 41, Editions Technip, Paris, **1984**.

Groenzin H., Mullins O., J. Phys. Chem. A., 103, (50), **1999**,11237.

Heinemann J., Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils, 22-39, Marcel Dekker, INC, New York, **1994**.

Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., Ind. Eng. Chemistry. Res., 39, (8), **2000**, 2916.

Dávila A., Floculación de Asfaltemos Parte III, Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, **1997**. 8-15.

Quanta – Ray INDI pulsed Nd:YAG laser user´s manual, Spectra – Physics, Cáp.3.

I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakosa, F. Roubani Kalantzopoulou, M. Kompitsasb, Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, (56), **2001**, 671 – 683.

Braun. E, Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología, Ed. Fondo de cultura económica s.a de C.V, México D.F, **1992**, Cap 30, URL: <http://omega.ilce.edu.mx:3000.html>

L.M. Berman, P.J. Wolf, Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons, *Appl. Spectrosc.* (52) **1998**, 438–443.

B. Charfi , M.A. Arit, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. *Spectrochimica Acta Part B* (57), **2002**, 1141–1153.

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**, Cáp. 3.

J.O. Caceres, J. Tornero Lopez, H.H. Telle, A. Gonzalez Ureña, Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* (56), **2001**, 831-838.

Boumans, P. W. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1 Methodology. Instrumentation and performance. John Wiley & Sons: New York, **1987**, 569.

G. Abdellatif , H. Imam, *Spectrochimica Acta Part B* (57), **2002**, 1157.

B. Charfi , M.A. Arit, *Spectrochimica Acta Part B* (57), **2002**, 1145.

Speight J. G., “The Chemistry and Technology of Petroleum,” Marcel Dekker, 401 – 471, New York, **1980**.

Branco V., Mansoori G., De Almeida X. L., Park S., Manafi H., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (32) , **2001**, 217.

Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., Fuel, (55), **1976**.

Eslava G., “Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos”. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 10 – 20, México, **2000**.

Priyanto S., Mansoori A., Suwono A., Chemical Engineering Science, (56), **2001**, 6933.

Pacheco-Sánchez J., Mansoori A., Petroleum Science and Technology, (16), **1998**, 377.

MAIMAN, T.H.; Simulated optical radiation in ruby, Nature, **1960**, (187), 493–494.

FELSKE, A.; HAGENAH, W.; LAQUA, K.; Über einige Erfahrungen bei der Makrospektralanalyse mit Laserlichtquellen: I. Durchschnittsanalyse metallischer Proben, Spectrochim. Acta Part B (27), **1972**.

CREMERS, D.A. ; RADZIEMSKI, L.J. ; LOREE, T.R. ; Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, Appl. Spectrosc. (38) ,**1984**, 721–729.

YAMAMOTO, K.Y.; et al., Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument, Appl. Spectrosc. (50), **1996**, 222-233.

ARAGON, C.; AGUILERA, J.A.; CAMPOS, J.; Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. laser-induced. (47), **1993**, 606-608.

SABSABI, M.; CIELO, P.; Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* (49), **1995**, 499-507.

Li, T.; et al ., *Appl. Surf. Sci.* (186), **2001**, 225–233.

JAIMES, E.; Tesis de grado: Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, **2005**. 10-18.

VILLABONA, J.; Tesis de grado: Estudio elemental en líquidos por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, **2006**. 11-25.

SONG, K.; LEE, Y.; SNEDDON, J.; Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 37 (1), **2002**, 89–117.

JURADO, A. ; LUQUE, M.D.; Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry.Part II: quantitative characterization of gold filled interface. *Talanta* (59), **2003**, 409-415.

EPALZA, G.; Tesis de grado: Estudio comparativo del análisis de corrosión de aceros por técnicas de pérdida de peso y espectroscopía de plasma inducido por láser, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, **2006**.

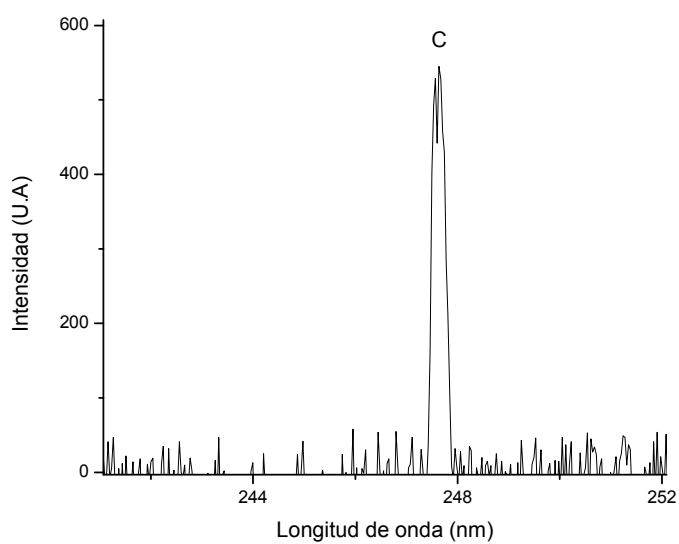
SCHOLTENA, J.H.; et al., Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection, **2003**.

Y. I. Lee, K. Song, and J. Sneddon, *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, VCH Publishers, New York, **1997**, Cap. 5, 197.

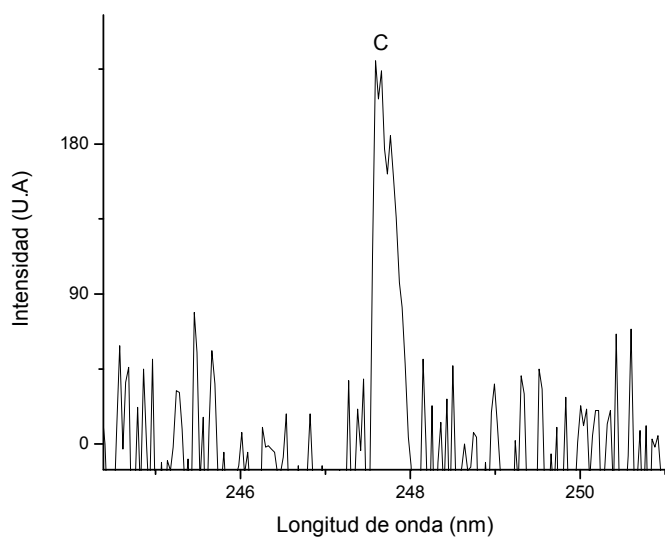
National Institute of Standards and Technology, NIST, Zaidel et al **1970**.

H. Estupiñán, D. Y. Peña, Y. O. García, R. Cabanzo and E. Mejía Ospino. Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide Coating by LIBS. Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. **2008**, 4-7.

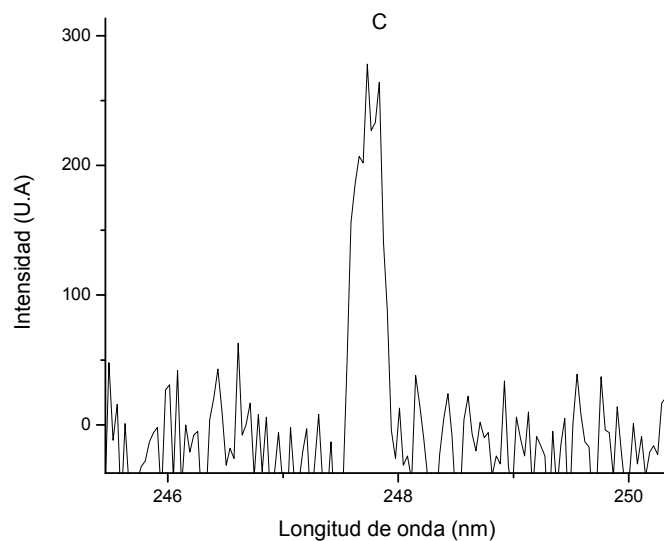
ANEXOS



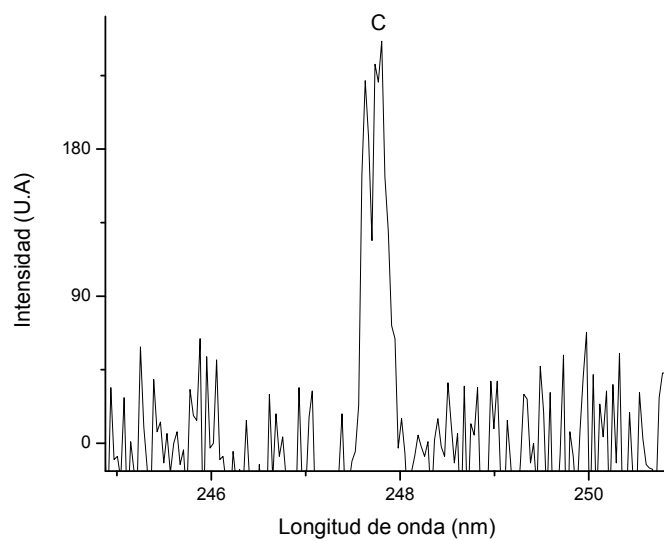
A1. Espectro de la muestra DCLNIR1 utilizado para la identificación de carbono.



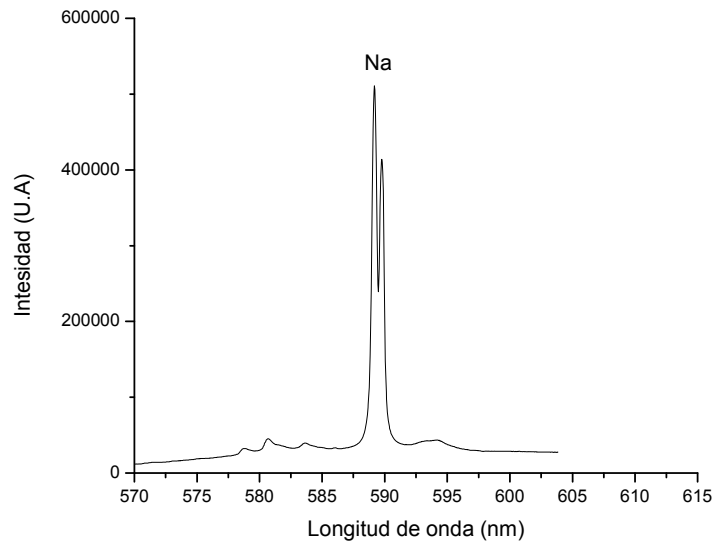
A2. Espectro de la muestra DCLNIR2 utilizado para la identificación de carbono.



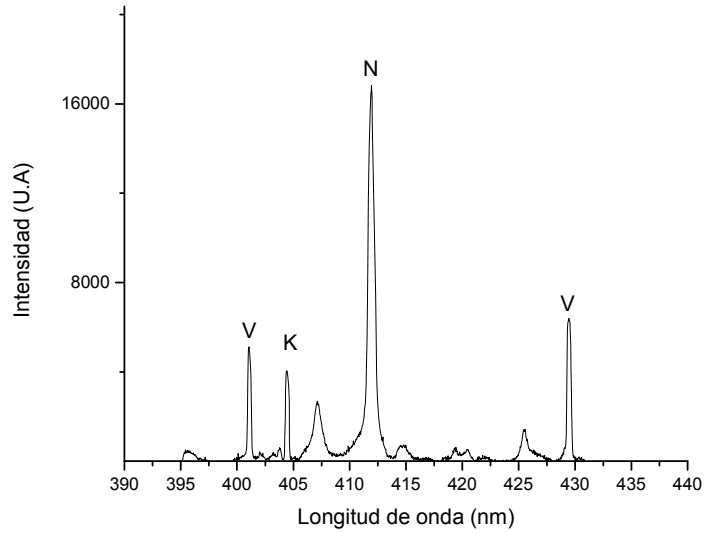
A3. Espectro de la muestra TOLNIR2 utilizado para la identificación de carbono.



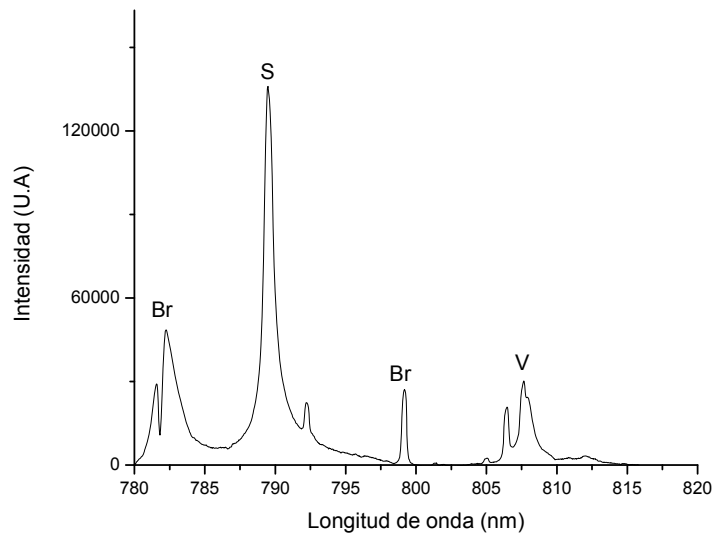
A4. Espectro de la muestra TOLNIR3 utilizado para la identificación de carbono.



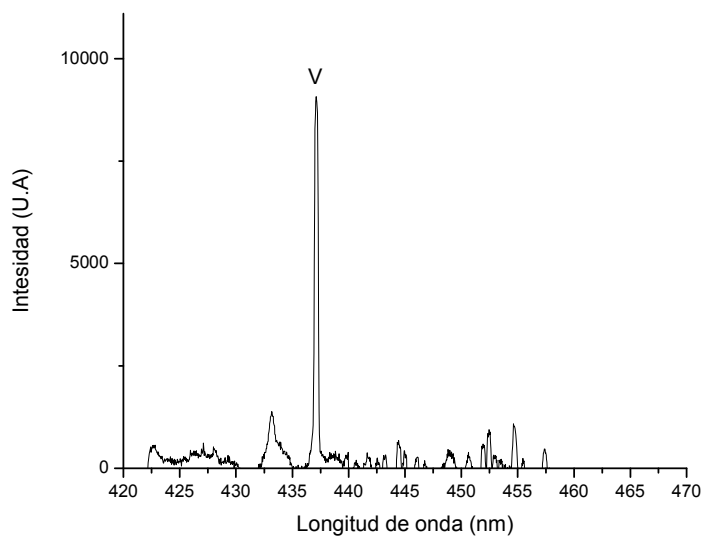
A5. Espectro de la muestra DCLNIR1 utilizado para la identificación de sodio.



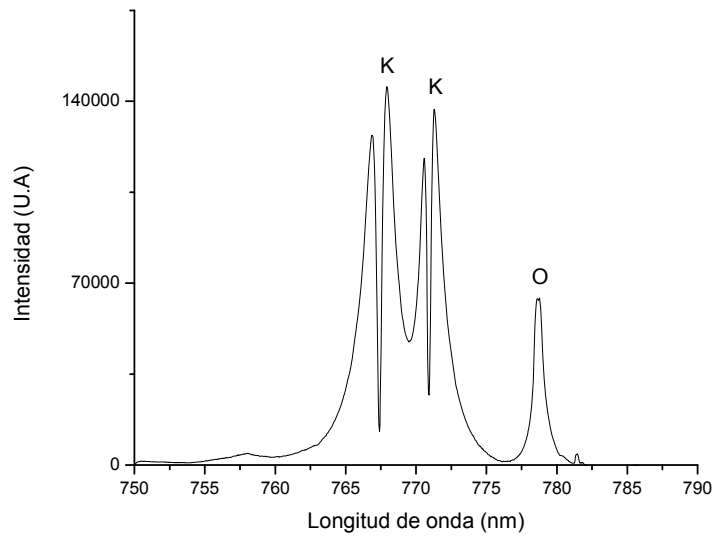
A6. Espectro de la muestra DCLNIR2 utilizado para la identificación de vanadio, potasio y nitrógeno.



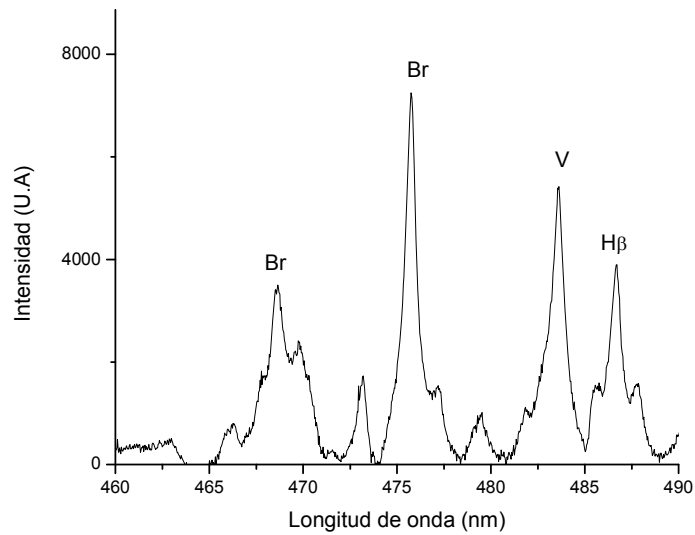
A7. Espectro de la muestra DCLNIR3 utilizado para la identificación de bromo, azufre y vanadio.



A8. Espectro de la muestra TOLNIR2 utilizado para la identificación de vanadio.



A9. Espectro de la muestra TOLNIR3 utilizado para la identificación de potasio y oxígeno.



A10. Espectro de la muestra TOLNIR1 utilizado para la identificación de bromo, vanadio y H_{β} .