

**ANÁLISIS DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDO COLOMBIANO POR
ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN
ATÓMICA CON PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO
(LA-ICP-AES)**

ALBA JOHANNA CASTILLO ROJAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2010**

**ANÁLISIS DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDO COLOMBIANO POR
ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN
ATÓMICA CON PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO
(LA-ICP-AES)**

ALBA JOHANNA CASTILLO ROJAS

Trabajo de grado como requisito para optar al título de físico

**Director:
MSc. Rafael Cabanzo Hernández**

**Codirector:
Dr. Enrique Mejía Ospino**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2010**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por todo el esfuerzo y apoyo incondicional, por su infinita comprensión y paciencia y por brindarme tantas oportunidades durante mi vida.

A la Escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander y a los profesores que me permitieron crecer intelectualmente.

Al profesor Rafael Cabanzo Hernández, director de este proyecto por su valiosa colaboración y por todas sus enseñanzas.

Al profesor Enrique Mejía Ospino por su apoyo y sus consejos para la realización de este proyecto.

A mis compañeros del LEAM por brindarme su compañía y hacer un ambiente agradable de trabajo.

A mi novio Andrés, por estar a mi lado y hacer mis días más felices.

A mis amigos, Ligia, Janeth, Sandra, Juan Carlos, Elber, Fredy, Juan Carlos Piña, Oswaldo, porque a pesar de los años y del camino que hemos tomado cada uno, aún puedo llamarlos amigos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. CONCEPTOS GENERALES	15
1.1 LA-ICP-AES COMO TÉCNICA DE ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL	15
1.1.1 Análisis Cualitativo.....	15
1.1.2 Análisis Cuantitativo.....	17
1.2 ABLACIÓN LÁSER (LA)	18
1.3 ABLACIÓN LÁSER ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (LA-ICP-AES)	20
1.3.1 Fenomenología.....	21
1.4 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO	23
1.5 TÉCNICAS QUÍMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO .	24
1.5.1 Análisis de elementos que conforman la matriz	24
1.5.2 Análisis de elementos trazas.....	25
1.6 APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO	26
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	27
2.2 MUESTRAS DE ESTUDIO	29
2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS DE TRABAJO..	31
2.3.1 Control de pulsos láser que inciden sobre la muestra	31
2.3.2 Variación de la distancia lente-muestra.....	33
2.3.3 Variación del flujo de argón portador	33
2.3.4 Tratamiento de los espectros	34

3. RESULTADOS	35
3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO ELEMENTAL	35
3.1.1 Análisis cualitativo de la muestra de fondo de vacío N°4	36
3.1.2 Análisis cualitativo elemental de las demás muestras de fondo de vacío	39
3.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	40
4. CONCLUSIONES	44
5. RECOMENDACIONES.....	45
6. REFERENCIAS	46
7. ANEXOS.....	49

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición de fondos de vacío usados para las curvas de calibración	30
Tabla 2. Ventanas escogidas y elementos correspondientes.....	35
Tabla 3. Elementos observados en las muestras de fondos de vacío.....	40
Tabla 4. Valores de las áreas de las líneas de los elementos que se observan en los espectros LA-ICP-AES.....	41

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso de ablación láser.....	18
Figura 2. Antorcha plasma.....	21
Figura 3. Cono plásmico.....	23
Figura 4. (a) Fotografía del equipo instrumental LA-ICP-AES en el LEAM (b) Esquema del montaje experimental para la técnica LA-ICP-AES	27
Figura 5. (a) Muestra de fondo de vacío. (b) Patrón de pulsos láser sobre la muestra	30
Figura 6. Control de pulsos láser que inciden sobre la muestra	31
Figura 7. Espectros LA-ICP en la ventana espectral 390nm, frames 2 al 14....	32
Figura 8. Intensidad de la línea 393,37nm del Ca vs. distancia lente-muestra.	33
Figura 9. Intensidad de la línea 393,37nm del Ca vs variación del flujo de argón portador	34
Figura 10. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 240nm.....	36
Figura 11. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 285nm.....	36
Figura 12. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 390nm.....	37
Figura 13. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 430nm.....	38
Figura 14. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 670nm.....	38
Figura 15. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 770nm.....	39
Figura 16. Curva de calibración de la línea 279,55nm del magnesio	42
Figura 17. Curva de calibración de la línea 292,528nm del vanadio	42
Figura 18. Curva de calibración de la línea 385,991nm del hierro.....	43
Figura 19. Curva de calibración de la línea 393,37nm del calcio	43

LISTA DE ANEXOS

pág.

A.1. Espectros de muestra de fondo de vacío N°1.....	49
A.2. Espectros de muestra de fondo de vacío N°2.....	52
A.3. Espectros de muestra de fondo de vacío N°3.....	55
A.4. Espectros de muestra de fondo de vacío N°5	58
A.5. Curvas de calibración de las demás líneas espectrales.....	61

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDO COLOMBIANO POR ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (LA-ICP-AES)*

AUTOR: CASTILLO ROJAS, Alba Johanna**

PALABRAS CLAVES: crudo, LA-ICP-AES, análisis cualitativo, análisis cuantitativo.

DESCRIPCIÓN:

La técnica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) requiere que la muestra esté en fase gaseosa o líquida. Para muestras en fase sólida, normalmente se necesitan realizar largos procedimientos de digestión de la muestra. Esto implica tiempo en el análisis y aumento en la posibilidad de contaminación y pérdida de muestra. Desde hace varios años se han propuesto diferentes alternativas que permiten introducir directamente el material sólido al plasma. La técnica de Ablación Láser se presenta como una alternativa eficiente, rápida y con el menor tratamiento de la muestra.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander ha venido aplicando diversas técnicas de análisis para diferentes sistemas fisicoquímicos. El objetivo general de este trabajo fue implementar un montaje experimental para realizar la ablación láser de muestras sólidas e introducir este material extraído al Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo para su posterior observación por Espectroscopia de Emisión Atómica (LA-ICP-AES). Las muestras sólidas, debidamente analizadas, suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), son Fondos de Vacío de Crudos Colombianos provenientes de diferentes pozos. En este estudio se presenta el análisis cualitativo y cuantitativo de cinco muestras. Se identificaron líneas analíticas de los elementos C, Mg, V, Ca, Sr, Fe, H, O y N, y se construyeron curvas de calibración para los elementos Mg, V, Ca y Fe.

*Trabajo de grado para optar al título de Físico

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Msc. Rafael Cabanzo H. Codirector: Dr. Enrique Mejía O.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF COLOMBIAN OIL CRUDE RESIDUES BY LASER ABLATION COUPLED TO ATOMIC EMISSION ESPECTROSCOPY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (LA-ICP-AES)*

AUTHOR: CASTILLO ROJAS, Alba Johanna**

KEY WORDS: Oil residues, LA-ICP-AES, qualitative analysis, quantitative analysis.

DESCRIPTION:

The technique of Inductively Coupled Plasma (ICP) requires that the sample is in a gaseous or liquid phase. For samples in the solid phase, we normally require to perform large digestion procedures in the sample. This implies time consumption in the analysis and an enhancement in the possibility of contamination and loss of the sample. Since several years ago, various alternatives have been proposed that allow us to directly introduce the solid material into the plasma. The technique of Laser Ablation is presented as an efficient and quick alternative as well as the one with least treatment of the sample.

The Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory (LEAM) at Santander Industrial University has been applying diverse techniques for the analysis of different physicochemical systems. The general objective of this project was to implement an experimental setup for the realization of laser ablation in solid samples and the introduction of this extracted material to the plasma generated by inductive coupling (LA-ICP-AES). The solid samples, duly analyzed, provided by the Colombian Institute of Petroleum, are Colombian oil crude residues coming from different wells. In this study we present the qualitative and quantitative analysis of five samples. We identified analytical lines of the elements C, Mg, V, Ca, Sr, Fe, H, O and N, and constructed calibration curves for the elements Mg, V, Ca and Fe.

*Final research project as a requisite to obtain the Physicist degree.

**Faculty of Sciences. School of Physics. Supervisor: Msc.Rafael Cabanzo H. Shadow: Dr. Enrique Mejía O.

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos y sólidos, que la mayoría de veces contiene disueltos hidrocarburos gaseosos, además de pequeñas fracciones de compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno. El oxígeno también está presente como ácidos orgánicos (ácidos nafténicos), en pequeñas cantidades de fenoles y dióxido de carbono disuelto. El petróleo crudo por lo regular se encuentra asociado con agua, el cual contiene disueltos materiales inorgánicos, en algunos casos, formando emulsiones relativamente estables^[1,8].

Un análisis elemental de un crudo consiste en determinar la presencia y contenido de C, H, O, S, N, Ni, V, Fe, etc. De estos elementos los cinco primeros forman parte de la matriz, mientras que los otros son considerados impurezas y su contenido en el crudo esta en el orden de las trazas^[11,21].

Por lo general, para el análisis de elementos trazas se requieren patrones para una cuantificación, esto se hace preparando las muestras patrón de concentración conocida en una matriz de petróleo^[11].

La motivación para la detección de trazas de elementos en petróleo crudo es la explotación del petróleo. La información sobre los elementos trazas es cada vez más importante para la caracterización geoquímica de rocas y cuencas, y, para tomar medidas correctivas durante la producción y refinamiento del mismo^[8].

Una de las técnicas que ha dado los mejores resultados en el análisis de elementos trazas en crudo ha sido la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). En esta técnica las muestras deben ser sometidas a procesos químicos de digestión y disolución para ser introducidas en fase líquida dentro del plasma, procesos largos y complicados que aún bajo las más estrictas medidas de control generan problemas de contaminación y pérdidas, lo cual limita la precisión y sensibilidad del proceso^[19].

En el Laboratorio de Espectroscopia Atómico-Molecular de la escuela de Física de la UIS se han venido implementando métodos de introducción directa de muestras sólidas a los sistemas espectroscópicos. La ablación láser (LA) se presenta como una metodología de frontera muy apropiada para el efecto, el muestreo vía láser junto con el ICP, son una forma de eliminar los procedimientos de disolución necesarios en muestras sólidas antes de determinar la composición elemental de las muestras^[3].

El presente trabajo tiene como objetivo implementar un montaje basado la técnica LA-ICP-AES que permita analizar y caracterizar diferentes muestras de fondos de vacío de crudo colombiano. El proyecto incluye la evaluación del sistema instrumental utilizado mediante la determinación de parámetros tales como precisión, repetibilidad y exactitud.

En el primer capítulo se exponen los conceptos generales de la técnica LA-ICP-AES, las bases teóricas sobre el análisis espectroscópico que se realiza para la misma y una descripción sobre los fondos de vacío de crudo colombiano. En el segundo capítulo, se describe el soporte instrumental utilizado para la recolección de datos y análisis de las muestras. El tercer capítulo, presenta los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo; en el capítulo 4, se dan las conclusiones y por último en capítulo 5 las recomendaciones del trabajo realizado.

1. CONCEPTOS GENERALES

1.1 LA-ICP AES COMO TÉCNICA DE ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica en la cual se analiza la radiación electromagnética emitida por un sistema (átomos o moléculas) que ha sido excitado previamente con el fin de determinar su estructura atómica y su composición ^[1,2,4,7]. La intensidad de la radiación se registra en función de su longitud de onda (o frecuencia), mediante un espectrógrafo, el cual consta de un sistema óptico para recolectar y dirigir la radiación hacia la rendija de entrada de un sistema de dispersión que se encarga de separar la radiación en sus diferentes longitudes de onda. El espectro de emisión es característico para cada elemento o molécula, aunque puede presentar diferencias de acuerdo al mecanismo de excitación usado ^[5,12,16,19].

El proceso analítico está dividido en dos etapas, el análisis cualitativo y el análisis cuantitativo.

1.1.1 Análisis Cualitativo

En un átomo o ión, la mecánica cuántica define estados de energía electrónica discretos. En condiciones normales, los electrones se encuentran en el estado de energía más baja, el cual se conoce como estado fundamental. Si por cualquier medio se entrega energía al sistema puede suceder que algunos electrones (denominados de valencia) pasen a estados de mayor energía (estados excitados). Estos electrones excitados tienden a regresar a su estado fundamental, y al hacerlo, pueden emitir energía en forma de un fotón. Como hay estados de energía definidos y las reglas de selección permiten solamente ciertas transiciones, existe un número limitado de longitudes de onda en el

espectro de emisión. El espectro de emisión de átomos o iones, consiste en series de líneas^[1,13,16,19].

La metodología empleada en el análisis cualitativo, es la identificación de la longitud de onda de cada una de las líneas espectrales de los diferentes elementos utilizando un patrón de calibración de longitud de onda (el espectro de argón)^[7].

El problema más común en el análisis cualitativo es la presencia de interferencias espectrales, ocasionadas por la superposición de longitudes de onda correspondientes a diferentes elementos (o al mismo elemento). Esto ocurre cuando las líneas espectrales de los elementos tienen diferencia de longitud de onda muy pequeña y el equipo es incapaz de resolverla. Las bandas moleculares; también pueden interferir con las líneas espectrales de los elementos, originadas ya sea por el medio circundante (externo) o de compuestos moleculares dentro de la muestra a analizar. Este problema se puede corregir seleccionando líneas analíticas que no se encuentren interferidas, o parcialmente mejorando la resolución del sistema instrumental (capacidad de diferenciación de las longitudes de onda)^[19].

Los factores que afectan la precisión y exactitud del análisis elemental mediante la técnica LA-ICP-AES son los siguientes:

- La homogeneidad de la muestra ya que solo una pequeña cantidad de material es analizada.
- Propiedades del láser: fluctuaciones en la energía del pulso, longitud de onda, ancho temporal del pulso.
- Propiedades mecánicas como la preparación de la muestra, las rugosidades que presenta la superficie pueden cambiar la distancia focal lente-muestra o afectar el área del haz que se focaliza sobre la muestra variando la irradiancia^[5].

1.1.2 Análisis Cuantitativo

El análisis cuantitativo permite establecer la concentración del elemento presente en la muestra analizada. Se basa en la relación entre la intensidad de la línea emitida I , y el número de átomos emisores N :

$$I \propto f(N) \quad (1)$$

Esta relación permite utilizar la intensidad de la línea espectral como criterio cuantitativo; esto conduce a una ecuación que relaciona la concentración C de un elemento en una muestra y la intensidad I de una línea espectral característica de dicho elemento. Esta relación usualmente está expresada por la Ecuación de Scheibe-Lomakin:

$$I = KC^m \quad (2)$$

Donde:

m → expresa las desviaciones existentes de la linealidad entre la intensidad y la concentración. Estas desviaciones son debidas a fenómenos de auto-absorción. Generalmente se toma como 1.

K → es la constante de proporcionalidad, e incluye diversos parámetros experimentales.

Para el uso de esta relación se toma como medida de la intensidad de la línea analítica el área bajo el pico en la gráfica Intensidad vs. Longitud de onda. Para la evaluación del área se toman 6 pixeles (unidad de división del monitor) alrededor del pixel correspondiente al valor máximo del pico. A este valor se le denomina "Señal Analítica"^[1,2,4,9,13,19].

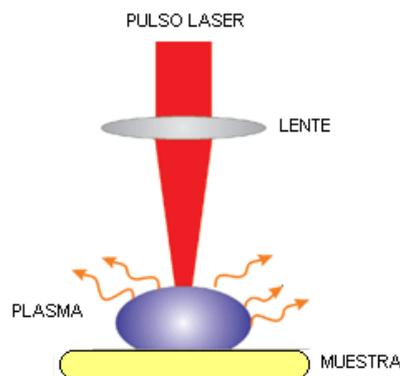
El análisis cuantitativo requiere de la realización de curvas de calibración (Señal Analítica vs. Concentración) de cada elemento de interés, tomando como referencia una longitud de onda característica (línea analítica)^[11,19].

1.2 ABLACIÓN LÁSER (LA)

Entre las áreas actuales de investigación de frontera la ablación láser se destaca como una de las técnicas más apropiadas para muestreo superficial de sistemas, con elevada resolución espacial y en forma no destructiva. La eliminación de procesos de transformación química de los materiales en estudio reduce considerablemente la manipulación de las muestras, lo cual disminuye las posibilidades de contaminación e interferencias falseadoras de los resultados. Así mismo, se aceleran las posibilidades de realización temporal del procedimiento, hecho de importancia en el caso de aplicaciones de rutina en procedimientos tecnológicos ^[3].

Cuando un pulso láser de alta potencia se enfoca sobre una muestra sólida, se originan, por diferentes mecanismos, una serie de fenómenos muy complejos, los cuales dependen de las propiedades físicas y químicas del material, de los diferentes parámetros del haz láser tales como: intensidad, longitud de onda, coherencia espacial y temporal, ángulo de incidencia y tiempo de duración del pulso, entre otros. Las propiedades ópticas y térmicas de la muestra juegan un papel muy importante, pues finalmente son las encargadas de regular la cantidad de radiación absorbida y de energía disipada hacia el medio ^[15,18,19,20].

Figura 1. Proceso de Ablación Láser



Fuente: Autor del proyecto

El concepto de ablación láser se utiliza para describir la interacción explosiva láser-material, cuando la duración del pulso láser es de nanosegundos y la irradiancia (potencia por unidad de área) del mismo es del orden de $10^9\text{W}/\text{cm}^2$, se produce una explosión en la superficie de la muestra, originando la expulsión de especies atómicas, moleculares, generación de ondas de choque y la iniciación de un plasma en expansión (Figura. 1).

El mecanismo por el que se da la ablación depende de la competencia entre la velocidad con la que se deposita la energía del pulso láser y los tiempos característicos de relajación del material. Si la absorción de energía se lleva a cabo en un tiempo mucho menor al necesario para que el material y el entorno disipen la energía entregada, pueden ocurrir varios mecanismos como aumento de temperatura, excitación térmica y no térmica y rompimiento directo de la estructura. Estos sucesos provocan cambios de volumen, stress (degradación del material), temperatura y presión, que finalmente combinados conducen al proceso de ablación, provocando que el material explote. Las partículas expulsadas del material cuentan con la suficiente energía como para generar procesos de disociación, excitación e ionización que posteriormente conducirán a la formación de plasma, el cual puede ser sometido directamente a observación espectroscópica, lo que se conoce como Espectroscopia en Plasma Inducido por Láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS o Laser Induced Plasma Spectroscopy LIPS). Para efectos de este trabajo, el material extraído será introducido al Plasma de un sistema ICP, este procedimiento es conocido como Ablación Láser Acoplada a Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy LA-ICP-AES) ^[20].

1.3 ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (LA-ICP-AES)

El plasma es un estado ionizado de la materia. Los plasmas se consideran como conductores gaseosos, siendo a nivel macroscópico eléctricamente neutros. Como tales, estos sistemas interactúan fácilmente con los campos de radiofrecuencias (RF)^[6,17,19]. La energía para sostener un plasma de alta frecuencia, se obtiene por transferencia de un campo de RF, ésta se efectúa cuando una corriente oscilante en un conductor induce una fuerza electromagnética (FEM) en un medio conductor (gas) adyacente, pero físicamente separado^[19].

El plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP) es una de las fuentes más confiables para los análisis con espectroscopia de emisión atómica^[7,11,19]. LA-ICP-AES es exitosa por las ventajas que tiene sobre otras técnicas espectroscópicas, ventajas tales como:

- Es válido para casi todo tipo de muestra, ya que el láser actúa como fuente de excitación para cualquier material.
- No es necesaria la preparación de muestras, se eliminan los procesos químicos que implican el riesgo de contaminación de la muestra.
- El requerimiento de muestra es mínimo. Puede considerarse como no destructiva ya que el volumen de muestra afectado por el láser se encuentra en el rango de 10^{-8} - 10^{-5} cm³, dependiendo del material, la longitud de onda y el ancho temporal del pulso del láser en el caso de sólidos. Cuando se aplica en fluidos, la masa evaporada es despreciable y el volumen analizado se renueva constantemente.
- Excitación elemental simultánea.
- Gran estabilidad del medio plásmico de excitación.
- En principio pueden ser detectados todos los elementos, pero depende del límite de detección (cantidad estadística que mide la concentración mínima de analito que puede ser detectada)^[5].

El flujo de argón pasa por el tubo externo de la antorcha, donde es calentado rápidamente. Para iniciar el plasma se inyectan electrones libres en el medio gaseoso a través de la chispa de una bobina Tesla. Las partículas cargadas interactúan con el campo variable, siendo aceleradas en trayectorias circulares cerradas dentro de la antorcha, la resistencia al flujo de estas corrientes produce calor; la fuerza y la dirección del campo son variables con el tiempo, lo que hace que los electrones sean acelerados en cada ciclo. Las colisiones de los electrones previamente “calentados” con los átomos de argón, resultan en la ionización del gas, junto con el aumento de la temperatura del sistema^[18,19].

Una vez se alcanza la temperatura de ionización el proceso es auto-sostenible y decimos que se ha generado un plasma por acoplamiento inductivo ICP. Para el plasma de argón, se ha reportado una temperatura del orden de los 10000K, esto obliga al asilamiento térmico de la antorcha.

Por el tubo intermedio se inyecta un flujo auxiliar de argón, el cual ayuda a dar forma al cilindro de plasma, arrastra en su interior a la muestra, y en parte colabora con el aislamiento térmico de la antorcha.

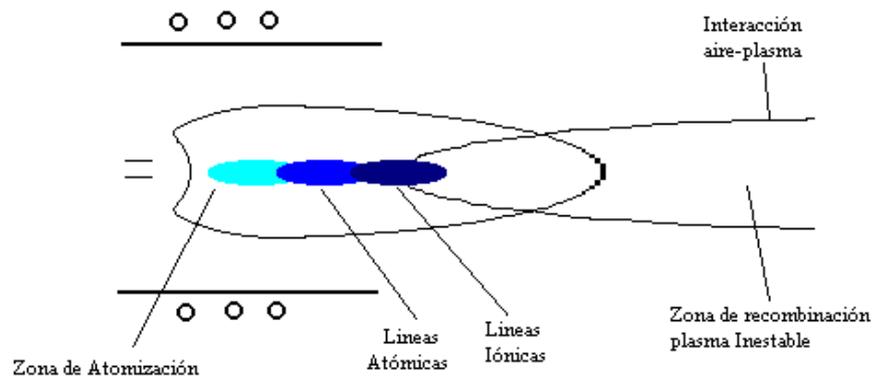
Cuando la muestra es introducida en la antorcha sufre un proceso secuencial de evaporación, disociación, excitación e ionización. En general, la eficiencia de estos procesos crece con el tiempo de permanencia de la muestra dentro del plasma, y por tanto, mejora a menor velocidad. El control de parámetros como potencia y frecuencia del campo de RF, tipo y flujos de gases para generación del plasma, confinamiento, enfriamiento e inyección de la muestra, determinan en gran medida la estructura espacial del plasma ICP^[3,7,18,19].

El proceso de introducción de la muestra, genera un conjunto de fenómenos fisicoquímicos, que permiten la delimitación de zonas más o menos definidas en el cono plásmico (figura. 3). Se identifican tres regiones de interés:

1. Zona de atomización; cercana a la bobina, en la cual predominan disociación de especies moleculares, átomos libres, líneas atómicas.
2. Zona de Ionización; máxima temperatura ~ 5.000K, líneas iónicas.

3. Zona de Recombinación; región Terminal, mezcla con atmósfera externa^[7].

Figura 3. Cono Plásmico



Fuente: AYA, O; MEJIA, E; CABANZO, R; FONSECA, J; PADILLA, D. Análisis de Elementos en Carbones Colombianos por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Informe a Colciencias Fonc Bucaramanga. 1999.

1.4 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo es una sustancia aceitosa de color oscuro a la que, por sus compuestos de hidrógeno y carbono, se le denomina hidrocarburo. Ese hidrocarburo puede estar en estado líquido o en estado gaseoso. En el primer caso es un aceite al que también se le dice crudo. En el segundo se le conoce como gas natural.

Según la teoría más aceptada, el origen del petróleo y del gas natural es de tipo orgánico y sedimentario. Esta teoría enseña que el petróleo es el resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, en el que, debido a la presión y las altas temperaturas, se produce la descomposición de enormes cantidades de materia orgánica que se convierten en aceite y gas.

El petróleo está constituido de carbono (83-87%), hidrogeno (11.5-14%), en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de gas disuelto y derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno, nitrógeno, y trazas de metales como hierro, cromo, níquel y vanadio, cuya mezcla constituye el petróleo crudo. Además se encuentran elementos como el calcio, magnesio, potasio, sodio y manganeso. También puede contener sales y agua en emulsión o libre. Sus componentes útiles se obtienen por destilación fraccionada en las refinerías de petróleo. Los componentes no deseados, como el azufre, oxígeno, nitrógeno, metales, agua, sales, etc., se elimina mediante procesos fisicoquímicos^[21].

1.5 TÉCNICAS QUÍMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO

1.5.1 Análisis de elementos que conforman la matriz

El análisis de C, H, N, S y O que son los elementos que conforman la matriz se realiza por calcinación de la muestra hasta su reducción final, por medio de la cual los elementos como el C, H, S y N, generan CO₂, H₂O, SO₂, NO y N₂O como resultado de la reacción de oxidación. Luego el tubo de combustión se rellena con oxido de cobre y la reacción se efectúa a 975°C. Los gases generados pasan a un tubo de reducción, donde los óxidos de nitrógeno se reducen a N₂ a una temperatura de 500°C, el CO₂ y el H₂O siguen su trayecto y no son reducidos. Finalmente los gases pasan por un detector de conductividad térmica para cuantificarlos como porcentaje en peso de C, H, S y N. El contenido de oxígeno se determina como la diferencia a 100%^[10].

1.5.2 Análisis de elementos trazas

En el análisis de elementos trazas hay varias fuentes de error asociadas con el muestreo y el almacenamiento de los productos. La principal de estas es la contaminación de la muestra, ya que los elementos se encuentran a niveles de *ng*, por lo cual el equipo de muestreo, la atmósfera, los contenedores de almacenamiento, los reactivos y solventes pueden ser fuente de varios tipos de contaminación elemental en cantidades que llegan a exceder el contenido original presente en la muestra.

En la detección de elementos trazas también se presentan dificultades, por tal motivo se implementan procedimientos que afectan la matriz, ya sea por separación, dilución, concentración o destrucción total^[21].

Entre los métodos utilizados de preparación de muestras de derivados del petróleo para la determinación de trazas se encuentra la incineración, la digestión oxidativa, la descomposición extractiva, entre otros. Sin embargo, durante la implementación de estos procedimientos se presentan pérdidas de ciertos elementos y contaminación debido a las altas temperaturas y al uso de determinados solventes, además de que el tiempo para descomponer la muestra es muy largo^[14,22].

La separación de elementos trazas sin introducción de reactivos externos, puede ser especialmente ventajosa. En la actualidad se emplea la cromatografía de intercambio iónico, por ejemplo, cobre y hierro se han aislado de los aceites de motor por resinas de este tipo, compuestos de nitrógeno han sido separados del petróleo por absorción sobre sílica gel y el arsénico por absorción sobre alúmina activa. La cromatografía de gas, la cromatografía líquida de alta presión, la cromatografía de capa fina, la espectroscopia de infrarrojo, la espectroscopia Raman y la espectroscopia de fluorescencia y fosforescencia han revolucionado el análisis de las mezclas de petróleo, permitiendo especificar compuestos presentes, pero su aplicación en el análisis elemental a nivel de trazas no ha sido posible.

El interés creciente está puesto en los métodos directos como la espectroscopia de absorción o de emisión atómica, los cuales ofrecen alta sensibilidad, selectividad, más rapidez, mínima interferencia y análisis simultáneo de elementos^[21].

1.6 APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PETRÓLEO CRUDO

El principal interés del estudio de la composición elemental del petróleo crudo reside en los elementos trazas. Estos elementos acompañan a los hidrocarburos durante todos los procesos de la refinería. Los materiales inorgánicos se depositan en los equipos produciendo fallas en su funcionamiento e incluso el daño total. Existen elementos que son capaces de formar ácidos que pueden causar corrosión en los equipos, otros elementos metálicos pueden depositarse sobre los catalizadores de conversión de hidrocarburos y afectar su rendimiento; además, su presencia en el producto final puede acarrear propiedades indeseables.

Otra motivación para la detección de trazas es la caracterización geoquímica de rocas y cuencas; asimismo, el análisis de estos elementos es de vital importancia ambiental, para los casos en que el petróleo es utilizado como fuente directa de energía^[8,21].

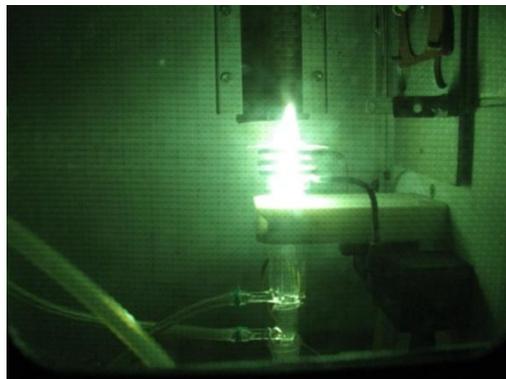
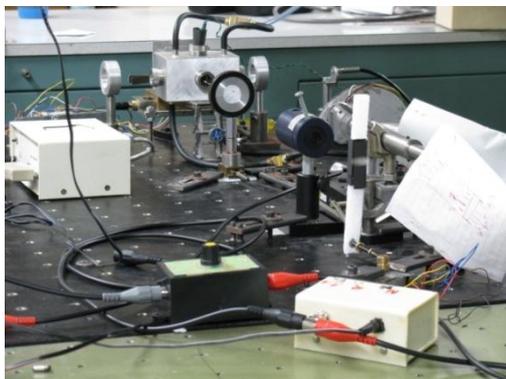
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

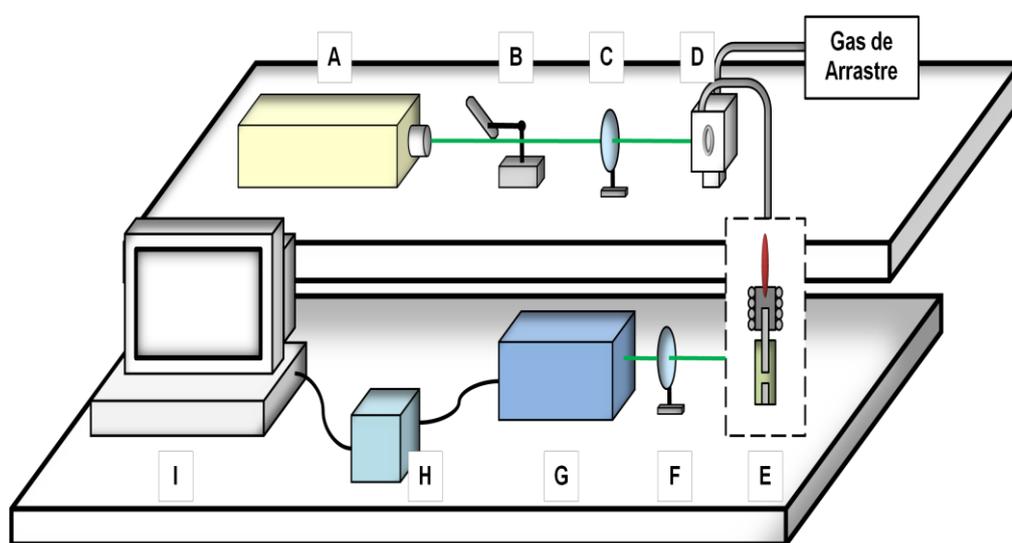
La fotografía y un esquema general del montaje experimental utilizado en la técnica LA-ICP-AES se muestran en la figura (4), y consiste de:

Figura 4. (a) Fotografía del equipo instrumental **LA-ICP-AES** en el **LEAM**; (b) Esquema del montaje experimental para la técnica **LA-ICP-AES**

(a)



(b)



Fuente: Autor del proyecto

- (A) Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado Nd:YAG Quanta Ray Spectra Physics, que trabaja en las longitudes de onda 1064nm, 532nm, 355nm y 266nm. En nuestro caso se operó el láser a una longitud de onda de 532nm, energía por pulso de aproximadamente 40 mJ, ancho temporal de 8 ns y frecuencia de 10 Hz.
- (B) Compuerta controladora de pulsos láser que inciden sobre la muestra. Inciden aproximadamente 21 disparos en un tiempo de exposición de aproximadamente 2s.
- (C) Lente de cuarzo de distancia focal 10cm, se usa para focalizar el láser sobre la muestra.
- (D) Cámara de ablación en aluminio, las dimensiones de la cámara corresponden a un volumen de 136cm³, se utilizó para el montaje de muestras, irradiación láser en atmósfera controlada, observación directa del plasma generado por ablación y transporte del material extraído al sistema ICP para excitación y observación espectroscópica. Esta cámara posee tres ventanas de observación en zafiro y un sistema de rotación y traslación que permite mover la muestra para irradiar toda la superficie. Los sistemas de desplazamiento se controlan mediante un software. La cámara puede ser cerrada herméticamente y así variar la atmósfera de trabajo, en este proyecto se trabajó con atmósfera de argón cuyo flujo como gas de arrastre es de aproximadamente 0.55l/min.
- (E) Sistema de Generación de Plasma ICP. El sistema ICP consta de las siguientes partes; fuente de radiofrecuencias (Plasma – Therm S/N 2500D, 27.12 Mhz, 2.5KW. 208/240V. 3phase, 50/60 Hz, 17/15), Unidad de acoplamiento automático (S/N 353), Antorcha (Plasma – Therm 2500, 3 Tubos Cilíndricos de Cuarzo Diámetro ext. 20mm), Bobina de Inducción externa y refrigerada con agua. Para aplicaciones analíticas se utilizan plasmas sostenidos en gases puros de baja actividad química, en nuestro caso Argón. En este trabajo la fuente de radiofrecuencia Plasma Therm se opera a una potencia de 1.25 KW. Los flujos de argón de enfriamiento y plasma son de 12.5 y 2.5 l/min respectivamente.

- (F) Lente de cuarzo de distancia focal 20cm, enfoca la radiación proveniente del plasma ICP sobre una fibra óptica, la cual recolecta dicha radiación para llevarla a la hendidura del espectrómetro.
- (G) Espectrómetro de Emisión DK480 de CVI: Spectral Products, tipo Czerny-Turner, 0.5m de distancia focal, con hendidura de entrada de 150 μ m. Por medio de este se obtiene la información espectral. Como sistema de dispersión encargado de separar la radiación en sus diferentes componentes espectrales, cuenta con dos rejillas de 1200 planos/mm, la primera con blaze de 300nm y la segunda con blaze en 600nm. Los espectros fueron adquiridos con un tiempo de integración de 2 s.
- (H) Detector de tipo CCD: Princeton Instruments RTE/CCD 128-H, de 1024x128 pixeles, con detectores de 25x25 μ m. Como en una adquisición dicho detector registra aproximadamente 35,75nm (la cual se llamará ventana) el registro del espectro para el rango UV-visible se divide en diferentes sectores centrados en la longitud de onda de la línea de interés.
- (I) Sistema de cómputo. Se usa el software WinSpec para controlar la CCD y almacenar los espectros para su posterior análisis cualitativo y cuantitativo.

2.2 MUESTRAS DE ESTUDIO

Para la construcción de curvas de calibración y para verificar la capacidad analítica, se usaron muestras de fondos de vacío de crudo colombiano suministradas y analizadas en el Instituto Colombiano de Petróleo cuya composición se da en la tabla 1.

La preparación de las muestras fue mínima, se fundieron a temperatura controlada sin superar los 60°C para evitar la descomposición. Como portamuestras se utilizaron casquetes de acero de 2,4cm de diámetro y 5mm de profundidad, en los cuales se solidificaba la muestra luego del calentamiento. La figura 5 muestra en la parte (a) uno de los casquetes de

acero utilizado como portamuestra, y en la parte (b) el patrón de pulsos láser después de irradiar la superficie de la muestra que está siendo desplazada sincrónicamente con el bombardeo láser.

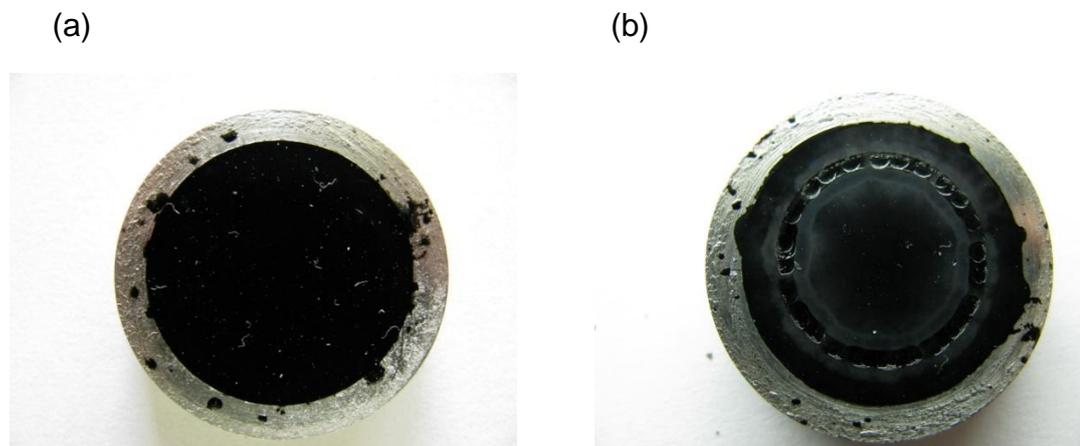
Tabla 1. Composición de fondos de vacío usados para las curvas de calibración.

	M1	M2	M3	M4	M5
Al	1,464	13,98	1,753	23,99	2,317
Ca	9,336	11,89	58,72	298,8	96,25
Cu	0,174	0,52	0,176	0,671	0,216
Fe	13,89	93,69	17,79	155,4	20,7
Mg	0,404	1,325	1,301	7,375	1,099
Na	2,063	18,82	5,207	34,75	32,97
Ni	183,3	40,67	139,6	85,69	102,4
V	91,05	273,1	354,1	172	223,5

Fuente: Instituto Colombiano de Petróleo (ICP)

*Todas las composiciones se dan en contenido de mg/kg

Figura 5. (a) Muestra de fondo de vacío; (b) Patrón de pulsos láser



Fuente: Autor del proyecto

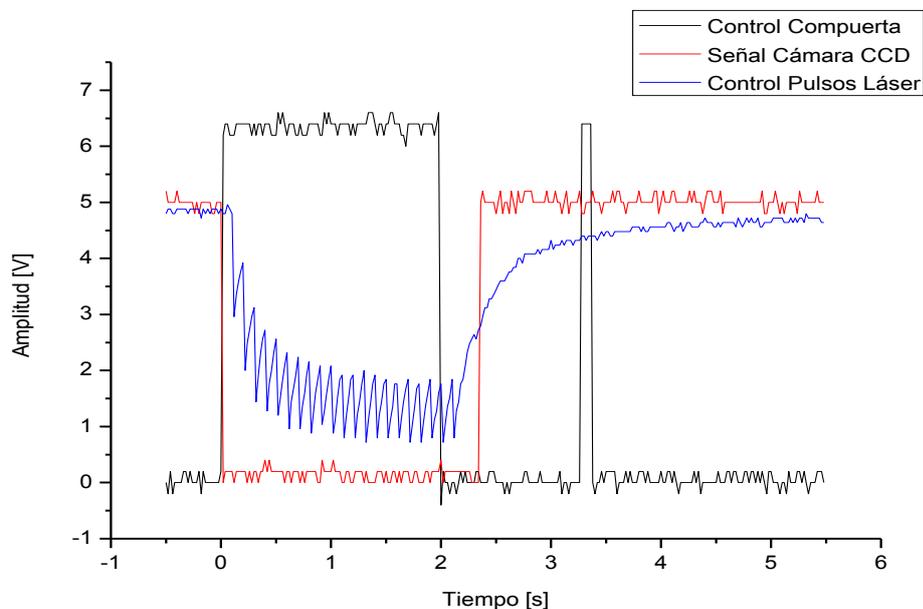
2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS DE TRABAJO

La complejidad de los fenómenos originados por la interacción radiación-muestra hace recomendable la implementación de procedimientos experimentales de diagnóstico y evaluación de la estabilidad de la muestra ante el impacto láser^[18].

2.3.1 Control de pulsos láser que inciden sobre la muestra

Puesto que se trata de determinar el contenido de elementos en los fondos de vacío, los espectros deben ser representativos de la muestra total. Por esta razón cada espectro debe provenir de la acumulación de un número de pulsos láser distribuidos uniformemente sobre la superficie de la muestra^[3]. Para garantizar esta característica, se determinó un tiempo apropiado de exposición de la muestra al bombardeo láser o tiempo de ablación y se utilizó una compuerta controlada por una señal proveniente del detector.

Figura 6. Control de pulsos láser que inciden sobre la muestra

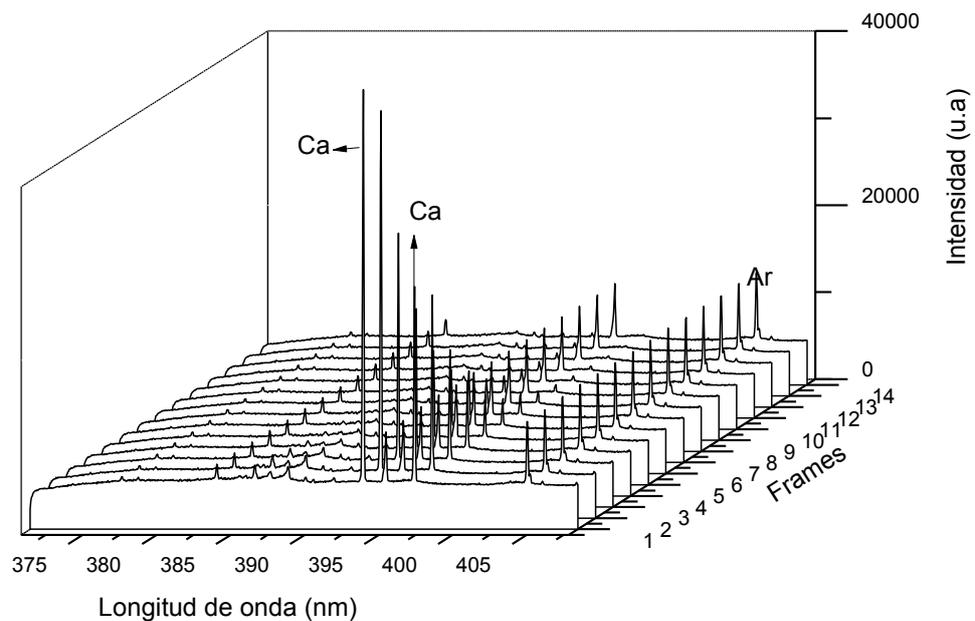


Fuente: Autor del proyecto

Cada observación espectroscópica se inicia estableciendo el tiempo de integración (2 segundos, línea roja en la figura 6) del detector CCD y se fija el número de frames (espectros) para la secuencia total (15 frames). La señal originada en la CCD se debe potenciar mediante un circuito de transistores, de tal manera que esta última controla realmente la compuerta – línea negra en la figura 6- (pulsos láser que inciden sobre la muestra), en este caso inciden aproximadamente 21 pulsos (señal proveniente de una fotorresistencia, línea azul figura 6). Se tiene así para cada proceso de ablación de 21 pulsos una observación espectroscópica de 15 espectros (frames), de los cuales, el primero corresponde a argón puro y los restantes 14 muestran la evolución temporal del proceso de excitación ICP, de tal manera que la suma de ellos constituye el “espectro suma” que proporciona la señal LA-ICP-AES.

La figura 7 muestra la secuencia de espectros (frames) correspondientes a una observación espectral LA-ICP-AES en la ventana centrada en 390 nm; aquí, se observa la evolución temporal de las señales del calcio.

Figura 7. Espectros LA-ICP en la ventana espectral 390nm, frames 2 al 14

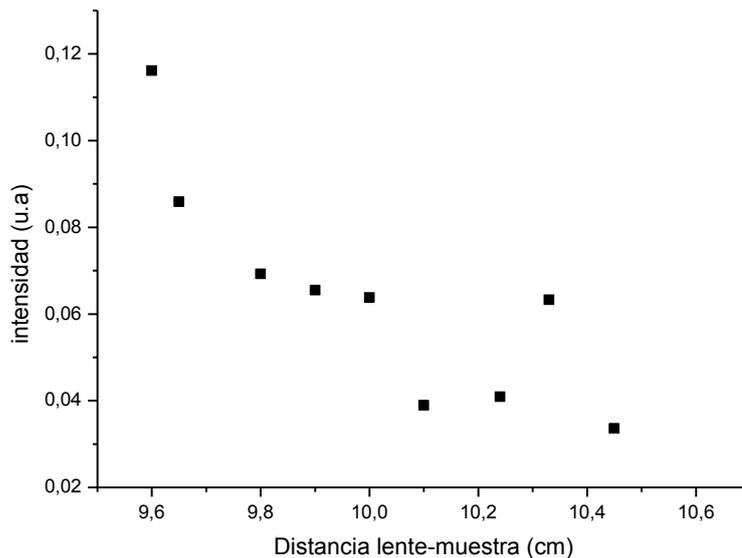


Fuente: Autor del proyecto

2.3.2 Variación de la distancia lente-muestra

Para esta parte del trabajo se tomaron diferentes distancias lente-muestra. En la figura 8 se muestra la variación de la intensidad de la línea de Calcio 393,37nm del espectro suma versus la distancia lente - muestra.

Figura 8. Intensidad de la línea 393,37nm del Ca vs. distancia lente-muestra



Fuente: Autor del proyecto

De la gráfica podemos ver que la máxima intensidad se obtiene para la distancia 9.6cm.

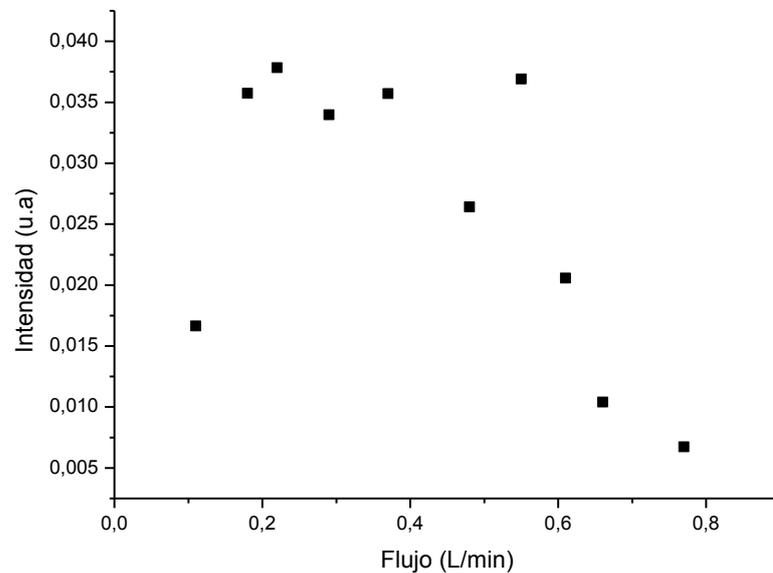
2.3.3 Variación del flujo de argón portador

Para analizar la variación del flujo de argón que arrastra la muestra extraída en el proceso de ablación hacia el sistema ICP, se siguió la variación de la intensidad de la línea 393,37nm de Ca (figura 9).

En la gráfica se observa que para flujos entre 0,18-0,55 l/min (1,2-2,1 vueltas en la llave), no existe un cambio significativo en la intensidad de la línea de calcio, por lo que se trabajó con un flujo de 0,55 l/min, este flujo es compatible

con la necesidad de que el primer frame en el espectro sea exclusivamente de Ar.

Figura 9. Intensidad la línea 393,37nm del Ca vs. variación del flujo de Ar portador



Fuente: Autor del proyecto

2.3.4 Tratamiento de los Espectros

Para cada muestra se tomaron tres mediciones en cada ventana espectral, con el fin de distinguir las variaciones de intensidad de la señal analítica de los elementos de interés. Se originan dos tipos de espectros, el “espectro suma” que corresponde a la suma de los 14 frames provenientes de la señal LA-ICP-AES (se desprecia el primer frame), tanto de la muestra como del argón, estos espectros se normalizan tomando como referencia la línea más intensa que se observa en cada ventana (por lo general las líneas de argón), y también se obtiene el “espectro resta” que resulta de la diferencia entre los espectros suma de la muestra y argón, este último será el que se someta a análisis.

3. RESULTADOS

3.1 Análisis cualitativo elemental

En la sección de anexos se presentan los espectros tomados en las diferentes ventanas seleccionadas para el estudio de todas las muestras de fondos de vacío. Los espectros adquiridos corresponden a las ventanas espectrales en las cuales se registran líneas analíticas de los elementos de interés (Tabla 2); sin embargo, al adquirir el espectro LA-ICP-AES, algunas líneas son “solapadas” por líneas de argón de intensidad significativamente más alta.

Tabla 2. Ventanas escogidas y elementos correspondientes

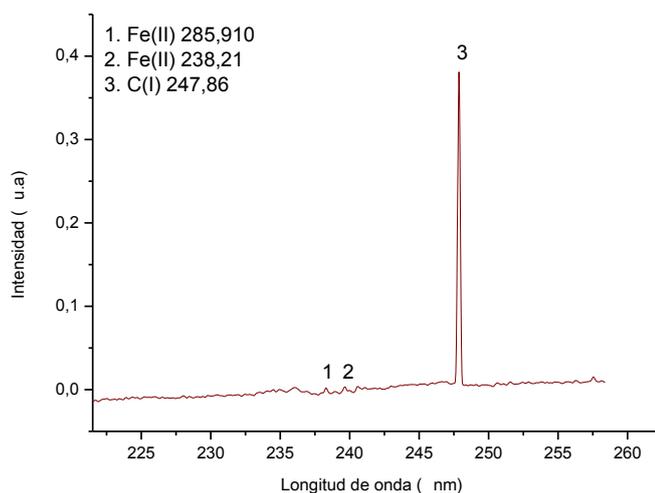
Ventana	Elemento	Longitud de onda [nm]	Elemento	Longitud de onda [nm]	Elemento	Longitud de onda [nm]
240	Carbono	247,86	Silicio	251,61	Hierro	238,21
285	Magnesio	279,55-280,27	Silicio	288,16	Vanadio	289,33
315	Vanadio	311,838	Aluminio	309,27	Cobre	324,75
350	Níquel	352,45-361,94	Hierro	358,12		
390	Calcio	393,37-396,85	Aluminio	394,40-396,15	Hierro	404,58
430	Calcio	422,67	Estroncio	421,55	Vanadio	437,92
450	Bario	455,40				
480	Cadmio	479,99	Zinc	481,05		
595	Sodio	589,00-589,59				
670	Litio	670,78	Hidrógeno	656,28		
770	Potasio	766,49-769,90	Oxígeno	777,19-777,42-777,54		

Fuente: ZAIDEL, Table of Spectral Lines. Editorial Mir. Moscú, 1976.

3.1.1 Análisis cualitativo de la muestra de fondo de vacío N°4

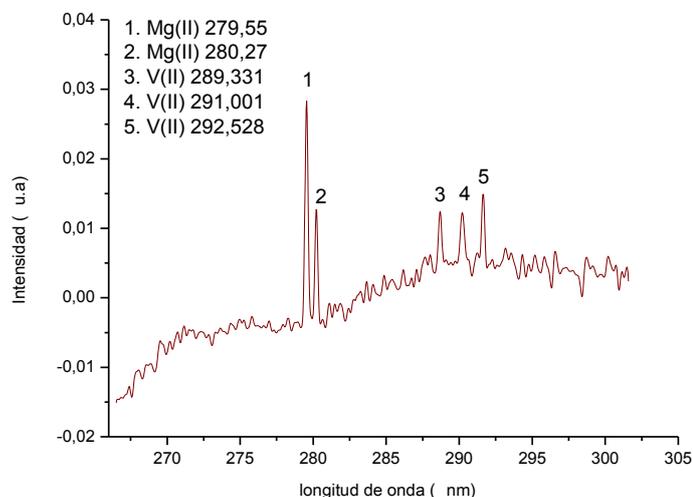
Se conoce que la muestra de fondo de vacío N°4 es la que contiene elementos trazas en mayor concentración, por esta razón se tuvo un interés especial en dicha muestra para efectos del análisis cualitativo.

Figura 10. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 240nm



Fuente: Autor del proyecto

Figura 11. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 285nm



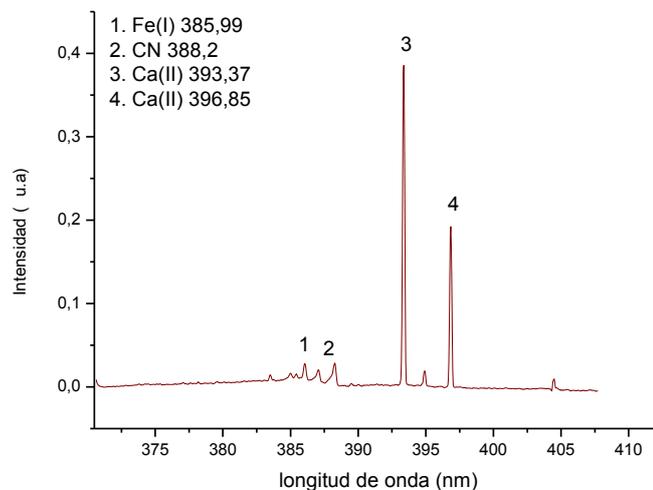
Fuente: Autor del proyecto

La figura 10 muestra el espectro obtenido en la ventana 240nm, se observa la presencia de carbono y hierro, más no se aprecia la línea del silicio.

En la figura 11 se observan las líneas del magnesio y del vanadio correspondientes a las ventana 285nm, la línea de silicio en esta ventana tampoco es apreciable.

En la ventana 315 y 350nm no se distingue ninguna de las líneas de los elementos de interés, sin embargo, en la ventana 390nm (figura 12) se encuentran las líneas de calcio, hierro y la banda del CN:

Figura 12. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 390nm

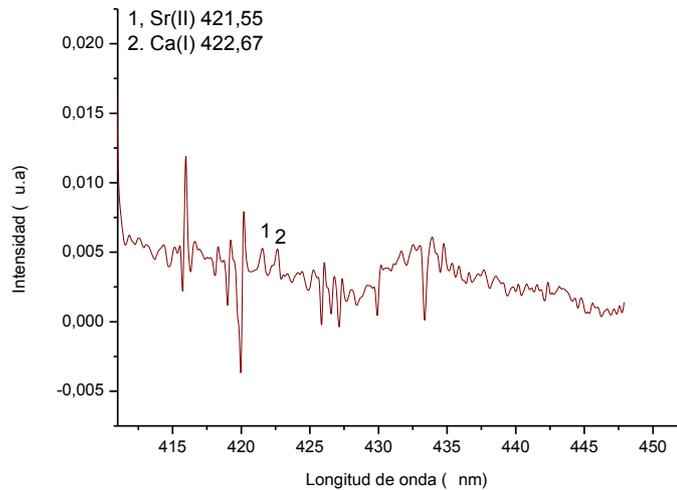


Fuente: Autor del proyecto

En esta ventana no se distinguen claramente las líneas de aluminio ($\lambda=394,40$ y $396,15\text{nm}$), esto puede ser debido a interferencias con las líneas de argón ($\lambda=394,75$ y $393,90\text{nm}$), o al incremento del valor del fondo ICP, lo que hace que las señales de los analitos no se observen a simple vista.

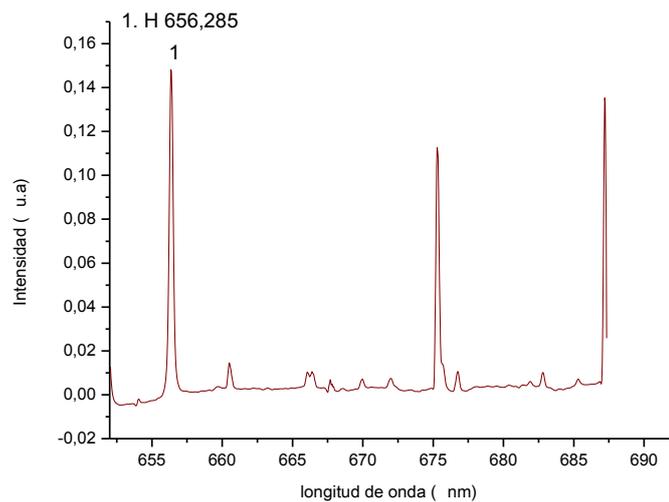
La figura 13 muestra el espectro perteneciente a la ventana 430nm, aquí se observan las líneas del calcio y estroncio, además se evidencia el incremento del fondo ICP dando como resultado intensidades negativas, esto ocasiona que las líneas espectrales de los elementos presentes en la muestra se vean con poca intensidad.

Figura 13. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 430nm



Fuente: Autor del proyecto

Figura 14. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 670nm



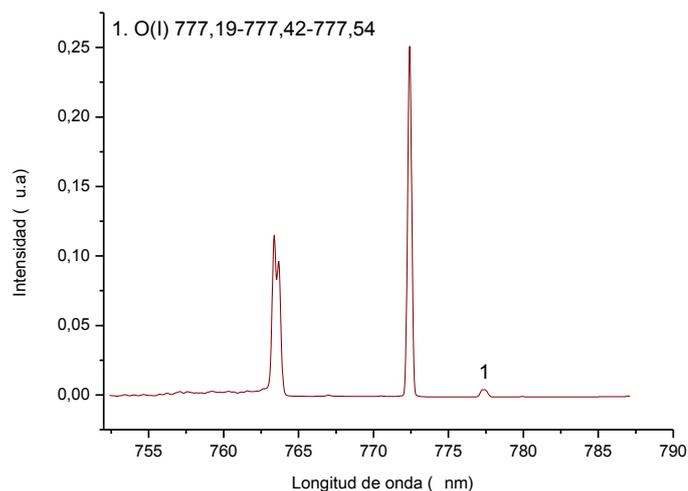
Fuente: Autor del proyecto

En la ventana 450nm no se vio la principal línea espectral del bario, así como en la ventana 480nm no se observaron las líneas del zinc y cadmio. En la ventana 595nm se buscaban las líneas del sodio ($\lambda=589,00$ y $589,59\text{nm}$), pero

estas se encuentran interferidas por líneas de argón ($\lambda = 588,86\text{nm}$), de intensidad considerablemente alta.

En la ventana 670nm se encuentra la línea del hidrogeno, la cual se observa en la figura 14. No se halló la principal línea de Litio.

Figura 15. Espectro de muestra de fondo de vacío N°4 correspondiente a la ventana 770nm



Fuente: Autor del proyecto

La figura 15 muestra el espectro correspondiente a la ventana 770nm, se observa el triplete de oxígeno, más no se encuentran las principales líneas espectrales del potasio.

3.1.2 Análisis cualitativo elemental de las demás muestras de fondo de vacío

En todas las muestras de fondos de vacío analizadas mediante la técnica LA-ICP-AES se encontraron las líneas 247,86nm del carbono; 279,55 y 280,27nm del magnesio; 289,331, 291,001 y 292,528nm del vanadio; 393,37, 396,85 y 422,67nm del calcio; 385,991nm del hierro; 656,28nm del hidrogeno y 777,19, 777,42 y 777,54nm del oxígeno. Adicionalmente, en todas las muestras

excepto en la muestras N°1 y N°3 se encuentra la línea 421,55nm del estroncio.

En ninguna del las muestras se encontraron las líneas 285,21nm del magnesio; 324,75nm del cobre; 352,45 y 361,91nm del níquel; 394,40 y 396,15nm del aluminio; 437,92nm del vanadio; 455,40nm del bario; 479,99nm del cadmio, 481,05nm del zinc; 589,00 y 589,59nm del sodio; 670,78nm del litio; y 766,49 y 769,90nm del potasio. Las líneas del sodio y el potasio, posiblemente se encuentren interferidas por líneas del argón, como se menciona en el análisis de la muestra N°4.

En la tabla 3 se muestran los resultados anteriormente descritos.

Tabla 3. Elementos observados en las muestras de fondos de vacío

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5
C	X	X	X	X	X
Mg	X	X	X	X	X
V	X	X	X	X	X
Ca	X	X	X	X	X
Sr		X		X	X
Fe	X	X	X	X	X
H	X	X	X	X	X
O	X	X	X	X	X
N	X	X	X	X	X
Fuente: Autor del proyecto					

3.2 Curvas de calibración

Se realizaron curvas de calibración para el magnesio, calcio, vanadio y hierro que se presentan en las figuras 16 a 19. En el caso del estroncio, aunque se encontraron líneas analíticas, no se contaba con patrones para construir la curva de calibración.

En cada muestra de fondo de vacío se midió el área bajo la curva de las líneas analíticas, estos valores se indican en la tabla 4. Los valores de las concentraciones utilizadas en la construcción de las curvas de calibración se muestran en la tabla 1.

Para todas las curvas se contaba con cinco puntos, y como se observa, en todas se obtiene una relación lineal para la cual se presentan sus respectivas ecuaciones. Si se revisa el ajuste de los puntos en las curvas, se encuentra que el elemento cuya curva tiene menor dispersión es el magnesio; mientras que el menor ajuste lo muestran los puntos de la curva del vanadio.

Tabla 4. Valores de las áreas de las líneas de los elementos que se observan en los espectros LA-ICP-AES

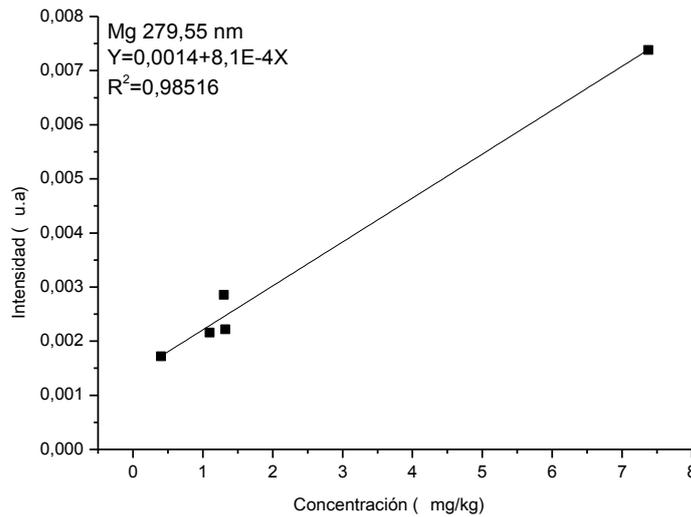
Muestra	Intensidad Mg 279,55nm	Intensidad V 292,528nm	Intensidad Ca 393,37nm	Intensidad Fe 385,991nm
M1	0,00171767	0,00084815	0,02540087	0,00230887
M2	0,00221805	0,00374681	0,00725373	0,00383254
M3	0,00285448	0,00420948	0,01512338	0,00238394
M4	0,00738050	0,00262587	0,13292477	0,00483802
M5	0,00045502	0,00253552	0,02861576	0,00295822
Fuente: Autor del proyecto				

Si se observa la figura 18, correspondiente al hierro, vemos que el punto de corte se aleja del origen, esto se debe a que los patrones tienen un rango de concentración estrecho, pues las concentraciones son o muy cercanas como se observa con los tres primeros puntos, o muy lejanas lo que se distingue con los puntos restantes, lo mismo ocurre con la curva del magnesio.

Estos resultados sugieren que una calibración precisa y confiable del procedimiento LA-ICP-AES para fondos de vacío, requiere la adquisición de una secuencia apropiada de fondos de vacío calibrados.

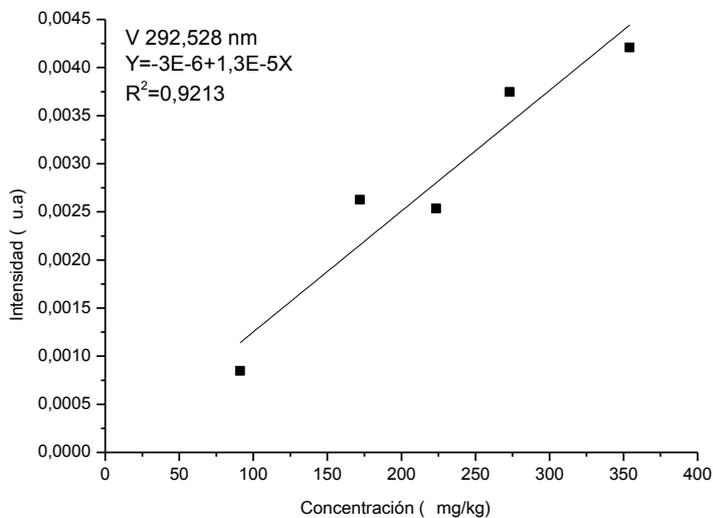
Aunque se construyeron curvas de calibración adicionales para los mismos elementos, pero con diferentes líneas analíticas, solo se muestran las correspondientes a las figuras 16 a 19, debido a que son las que presentan el mayor ajuste y sensibilidad al proceso. Las demás gráficas se exponen en la sección de anexos.

Figura 16. Curva de calibración de la línea 279,55nm del magnesio



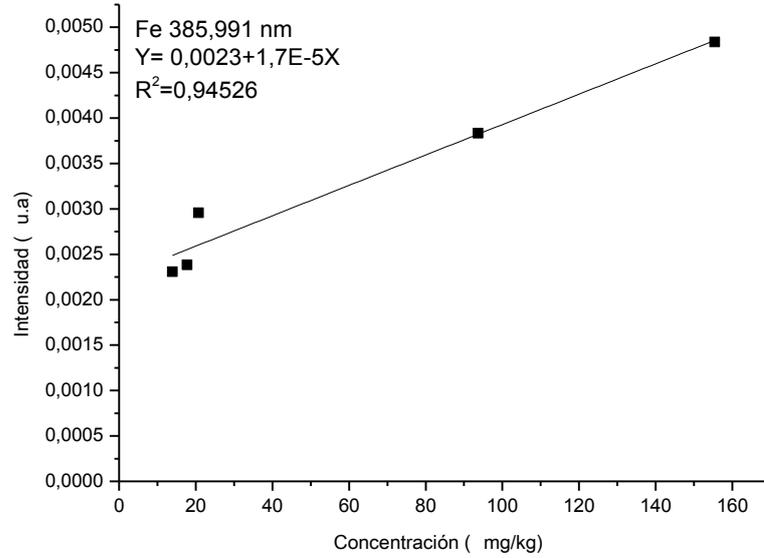
Fuente: Autor del proyecto

Figura 17. Curva de calibración de la línea 292,528nm del vanadio



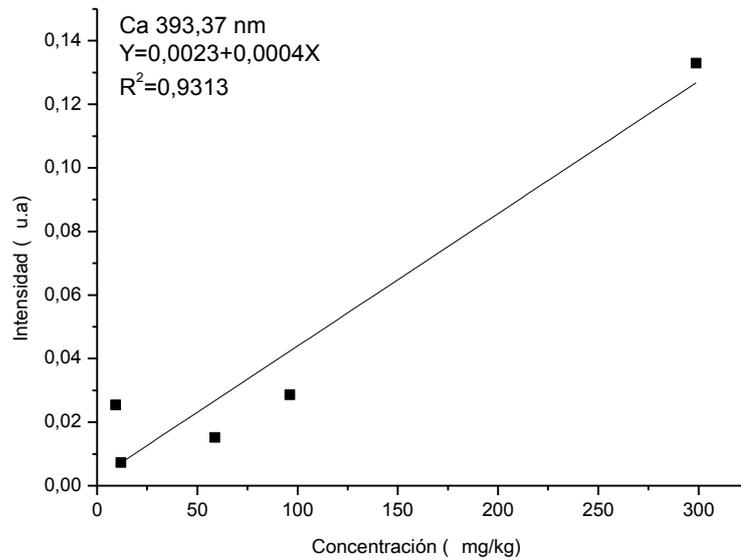
Fuente: Autor del proyecto

Figura 18. Curva de calibración de la línea 385,991nm del hierro



Fuente: Autor del proyecto

Figura 19. Curva de calibración de la línea 393,37nm del calcio



Fuente: Autor del proyecto

4. CONCLUSIONES

- Por medio de la técnica LA-ICP-AES, se pudo realizar un análisis multielemental de muestras de fondos de vacío de crudo colombiano, con un mínimo tratamiento de la muestra, lo cual redujo las posibilidades de contaminación. Además, es una técnica rápida, sencilla y no destructiva por lo que se requirió poca cantidad de muestra para su implementación.
- En general, los fondos de vacío de crudo colombiano estudiados en este trabajo no muestran diferencias significativas en el contenido de elementos trazas.
- A pesar de que el espectro de los fondos de vacío generado por la técnica LA-ICP-AES en atmosfera de argón, es rico en líneas de argón que interfieren las líneas analíticas de los elementos que se encuentran en el analito, se identificaron y cuantificaron elementos importantes como magnesio, hierro, calcio y vanadio. Se encontró la señal del estroncio, pero no se cuantificó por la ausencia de patrones para construir la curva de calibración. Las líneas del cobre, sodio, níquel y aluminio, no fueron identificadas debido a interferencias o baja intensidad, lo cual no permite la cuantificación. Los demás elementos como bario, cadmio, zinc, litio y potasio no fueron identificados.
- Se encontró que el efecto de factores como la variación del flujo de argón portador y de la distancia lente-muestra tienen un impacto significativo en la intensidad de las líneas analíticas de elementos presentes en los fondos de vacío de crudo colombiano, el primero debido a que afecta la cantidad de muestra que llega al sistema ICP y el segundo tiene que ver con la cantidad de material extraído durante el proceso de ablación.

5. RECOMENDACIONES

- Construir curvas de calibración de manera más precisa y confiable, a partir de la adquisición de una secuencia apropiada de fondos de vacío de crudo colombiano calibrados analíticamente.
- Mejorar la resolución del sistema para evitar interferencias falseadoras y así realizar la cuantificación de un mayor número de elementos.
- Ya que las muestras no son del todo sólidas, se recomienda implementar un montaje experimental que sostenga a la muestra de manera horizontal a fin de evitar el corrimiento de la misma, hecho que puede afectar la correcta extracción de material particular.

6. REFERENCIAS

- [1] ANAYA, H. Determinación de Trazas Metálicas en Crudos de Petróleos Por Espectroscopia de Emisión y Absorción Atómica. TESIS UIS. 1985. 128p.
- [2] AYA, O; GUEVARA, M; CABANZO, R; RUDNYSH, S; MEJIA, E. A Photodiode Array Detector In Analytical Spectroscopy. Quim Anal. 15. 1996. p157.
- [3] AYA, O; MEJIA, E; CABANZO, R. Ablación Láser como Método de Muestreo para Estudio de Materiales de Interés Tecnológico: Espectroscopia de Carbones por LA-ICP-AES. Informe a Colciencias Fonc Bucaramanga. 2005.
- [4] AYA, O; MEJIA, E; CABANZO, R; FONSECA, J; PADILLA, D. Análisis de Elementos en Carbones Colombianos por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Informe a Colciencias Fonc Bucaramanga. 1999.
- [5] CHACÍN, C. Estudio Cualitativo del Contenido de Metales en Muestras de Miel Mediante Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser. Tesis UIS, 2010.105p.
- [6] CHEN, F. Introduction to Plasma Physics. Plenum Press, New York, 1994.
- [7] FONSECA, J. Análisis de Elementos a Nivel de Trazas en Productos de Combustión del Carbón por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Tesis UIS. 2001. 86p.
- [8] GONDAL, M.A; HUSSAIN, T; YAMANI, Z.H; BAIG, M.A. Detection of Heavy Metals in Arabian Crude Oil Residue Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Talanta (69). 2006. p1072-1078.

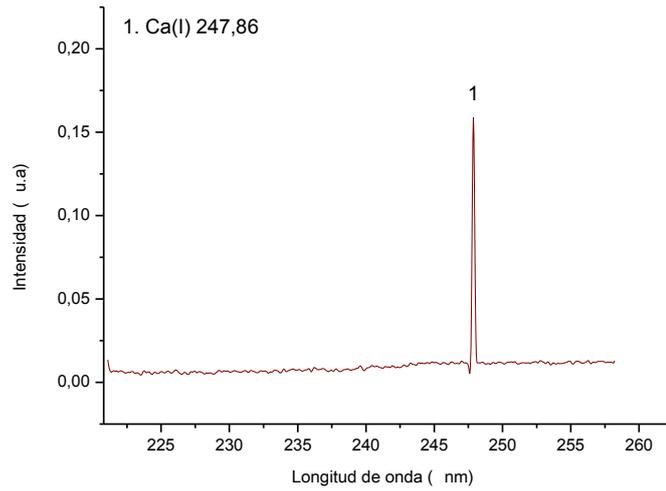
- [9] GUEVARA E. Diseño y Montaje de un Sistema de Detección Espectroscópico Basado en una Línea de Fotodiodos. Tesis UIS. 1994. 130p.
- [10] HERNANDEZ, S; JELAMBI, C. Evaluación S.A.R.A de Alimentaciones al Proceso de Coquización Retardada. Miniproyecto Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar. Venezuela. 2001.
http://iq.coord.usd.ve/pdf/miniproyecto/sept_dic2001/hernandez_jelambi.pdf
- [11] JAIMES, E. Caracterización Espectroscópica de Aceros Mediante la Técnica de Plasma Inducido por Láser (LIBS). Tesis UIS. 2005. 46p.
- [12] LOPEZ, E. Implementación de un Montaje Experimental para la Técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) Basado en el Espectrómetro HR4000 de Ocean Optics. Tesis UIS. 2006. 48p.
- [13] MEJIA, E. Implementación de un Método Analítico por Espectroscopia de emisión Utilizando una Línea de Fotodiodos como Detector en el Análisis de Metales en Carbones Colombianos. Tesis UIS. 1994. 253p.
- [14] MILNER, I. Analysis of Petroleum for Trace Elements. Pergamon Press. Oxford, 1963.
- [15] MONTASER, A.; GOLIGHTLY D.W. Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry. 2da Edición. VCH Publishers, 1992. P1-335.
- [16] MORCILLO, J; ORZA, JM. Espectroscopia: Estructura y Espectros Atómicos. Ed. Alhambra. Madrid. 1979. P135-146.
- [17] _____. Noticias sobre el Plasma. ICP. Inductively Coupled Plasma Publications. Barid Corporation. 1987.

- [18] ORTIZ, H; BLANCO, F. Análisis de Elementos en Carbones Colombianos por LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-AES (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Tesis UIS. 2005. 85p.
- [19] PADILLA, D. Diseño e Implementación de un Sistema de Observación Axial para una Antorcha de Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP). Tesis UIS. 2001. 86p.
- [20] RUSSO, R.E. Laser Ablation for Chemical Analysis, for publication in Laser Ablation: Fundamentals and Applications. Ed. J Miller, Marcel Dekker, 1997. p1024-1028.
- [21] SANCHEZ, M. Análisis de Fondos de Vacío de Crudos Colombianos por Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS). Tesis UIS, 2007. 61p.
- [22] WILLIAMS, K.T, WILSON, J.R; Anal. Chem. 33, p 244-245, 1961.
- [23] ZAIDEL, Table of Spectral Lines. Editorial Mir. Moscú, 1976.

7. ANEXOS

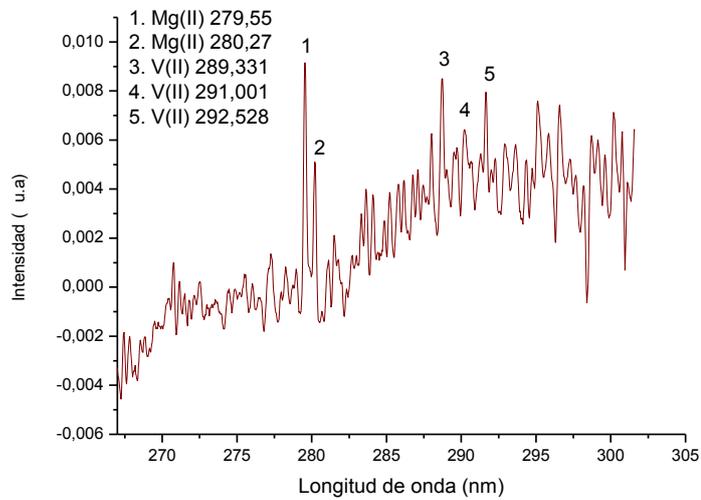
A.1 Espectros de Muestra de Fondo de Vacío N°1

Figura A.1.1. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 240nm



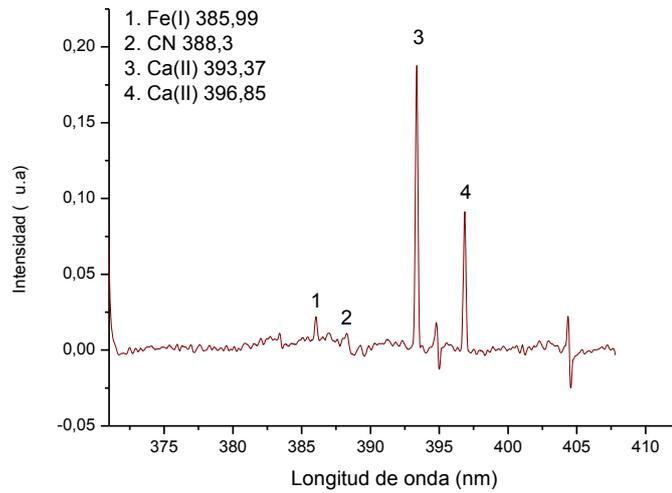
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.1.2. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 285nm



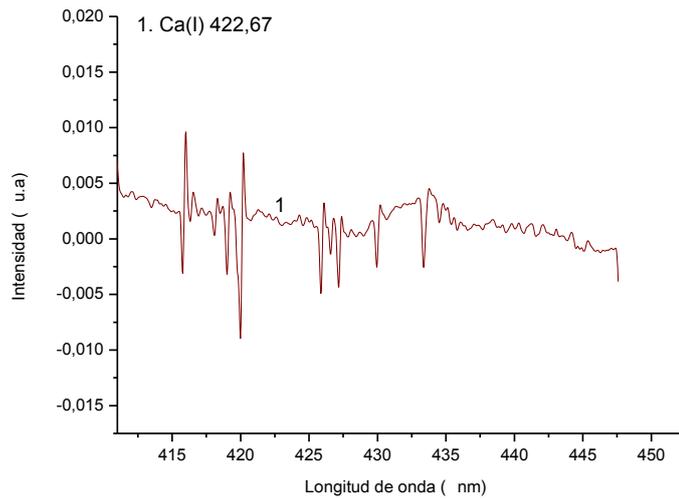
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.1.3. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 390nm



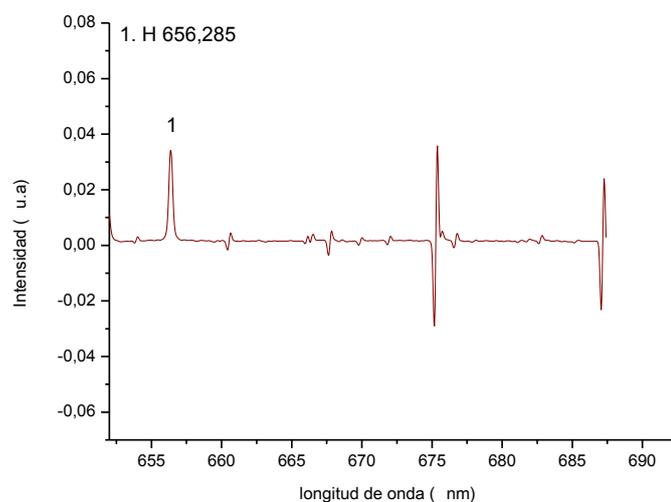
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.1.4. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 430nm



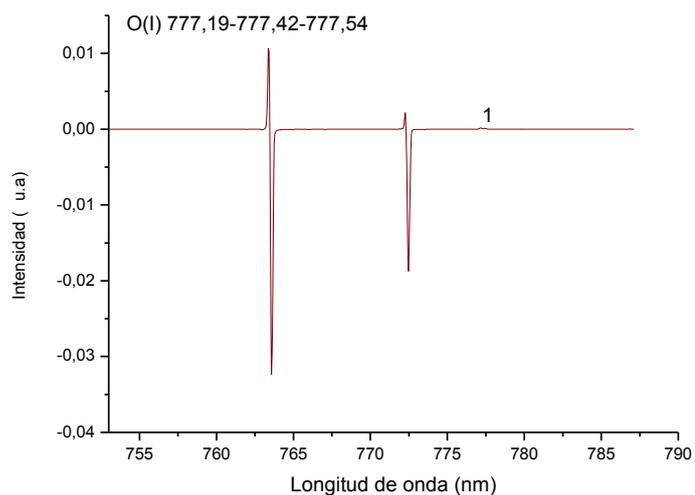
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.1.5. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 670nm



Fuente: Autor del proyecto

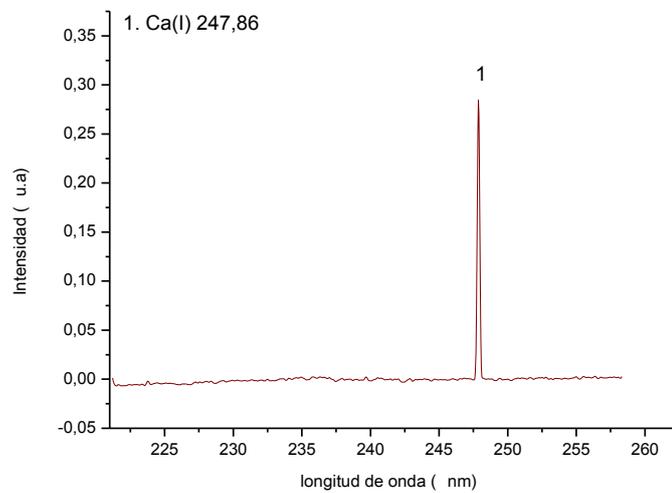
Figura A.1.6. Espectro de muestra de fondo de vacío N°1 correspondiente a la ventana 770nm



Fuente: Autor del proyecto

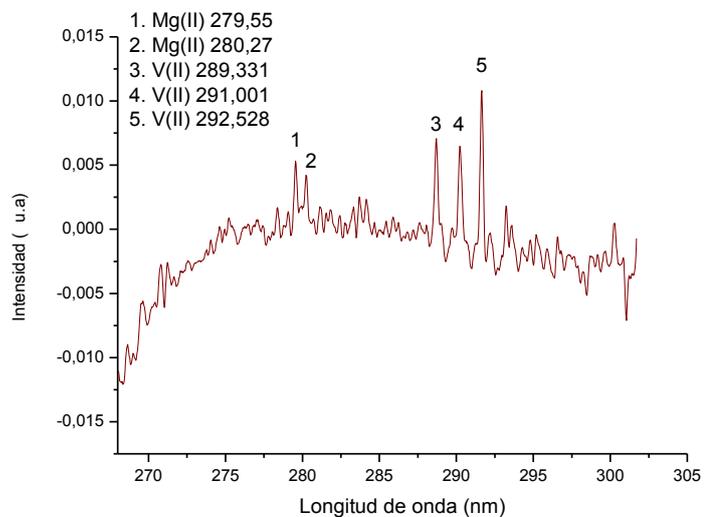
A.2 Espectros de muestra de fondo de vacío N°2

Figura A.2.1. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 240nm



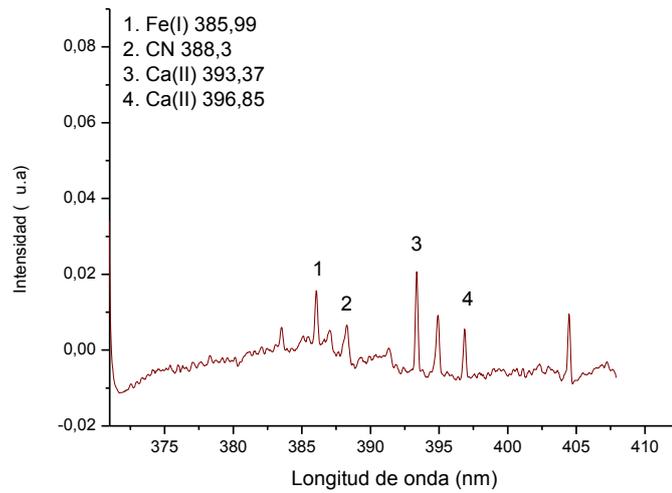
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.2.2. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 285nm



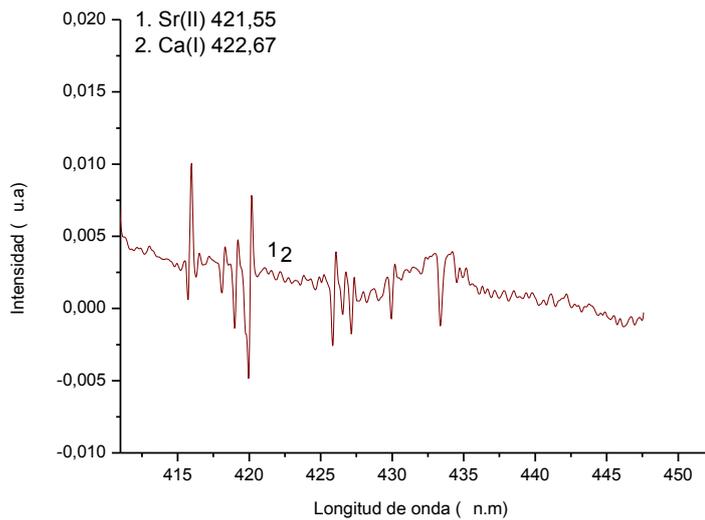
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.2.3. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 390nm



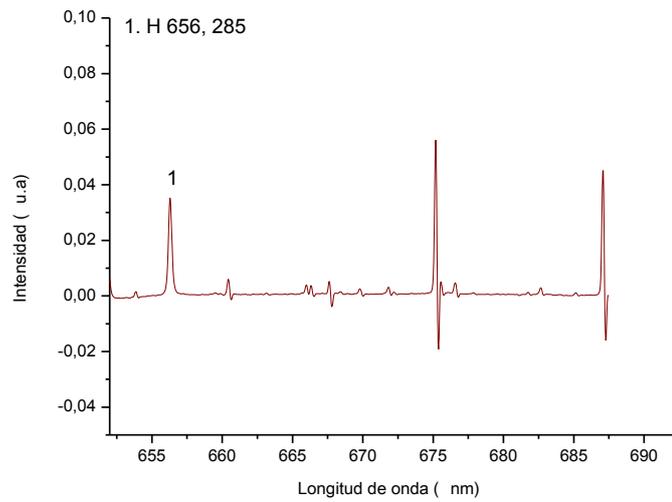
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.2.4. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 430nm



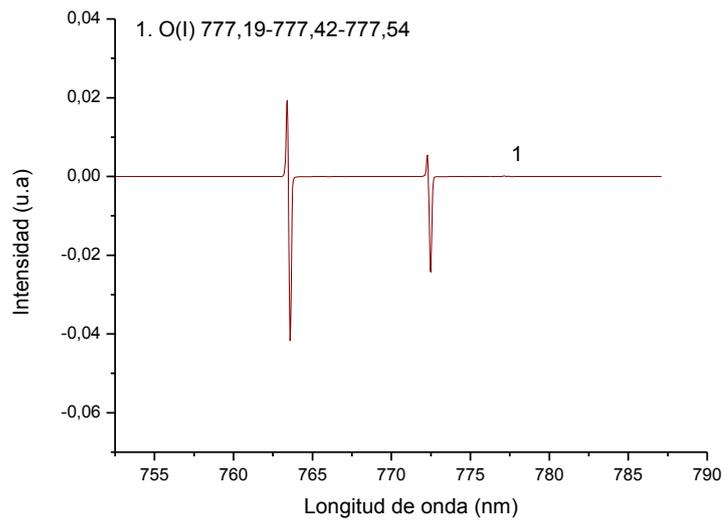
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.2.5. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 670nm



Fuente: Autor del proyecto

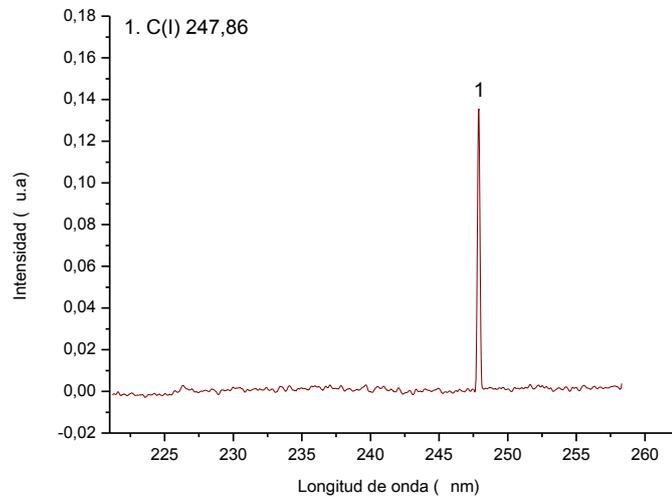
Figura A.2.6. Espectro de muestra de fondo de vacío N°2 correspondiente a la ventana 770nm



Fuente: Autor del proyecto

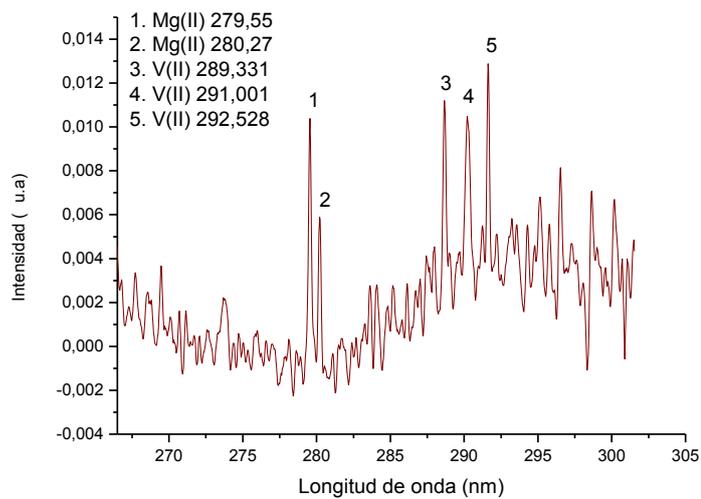
A.3 Espectros de muestra de fondo de vacío N°3

Figura A.3.1. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 240nm



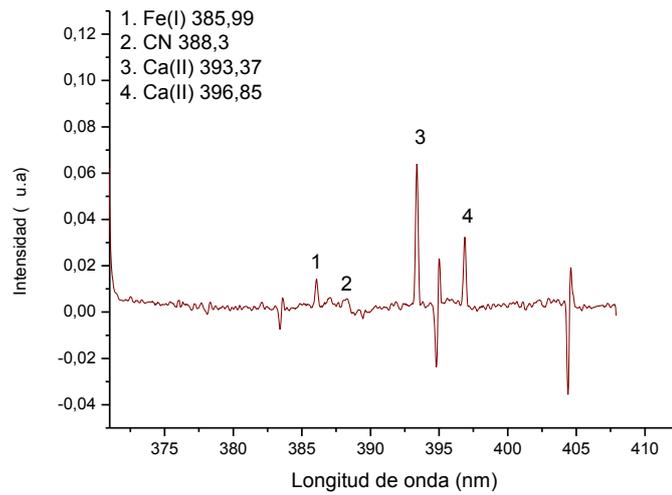
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.3.2. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 285nm



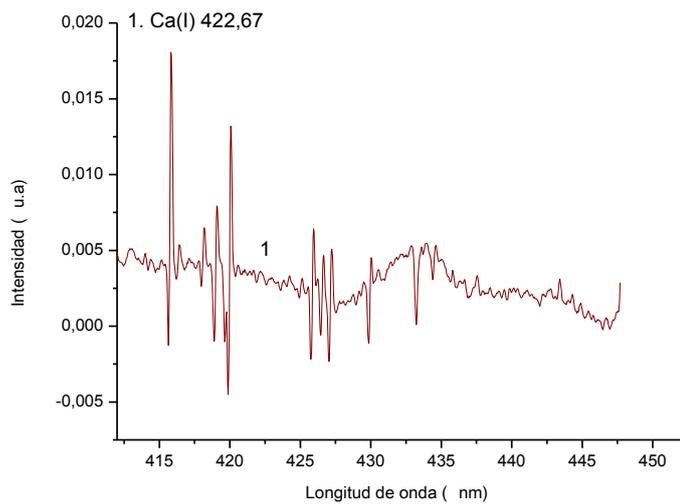
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.3.3. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 390nm



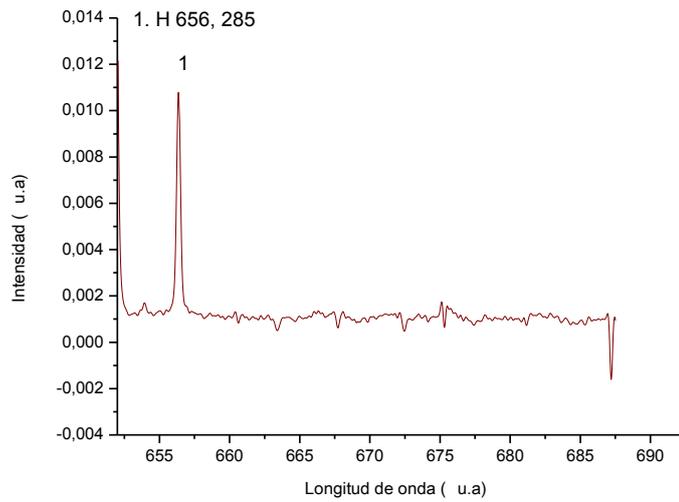
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.3.4. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 430nm



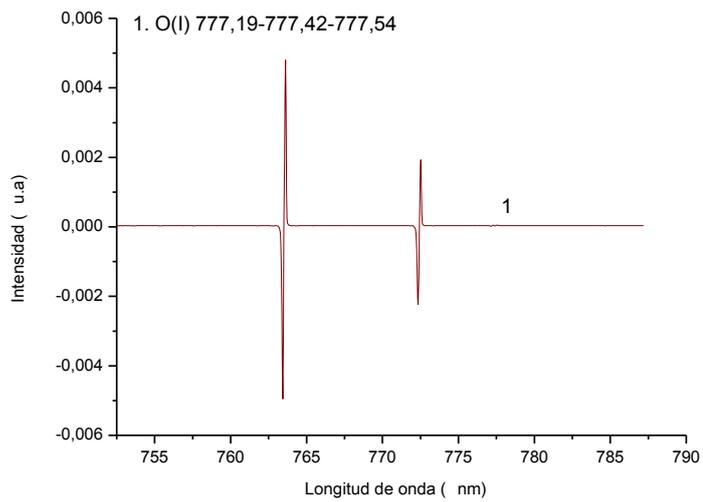
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.3.5. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 670nm



Fuente: Autor del proyecto

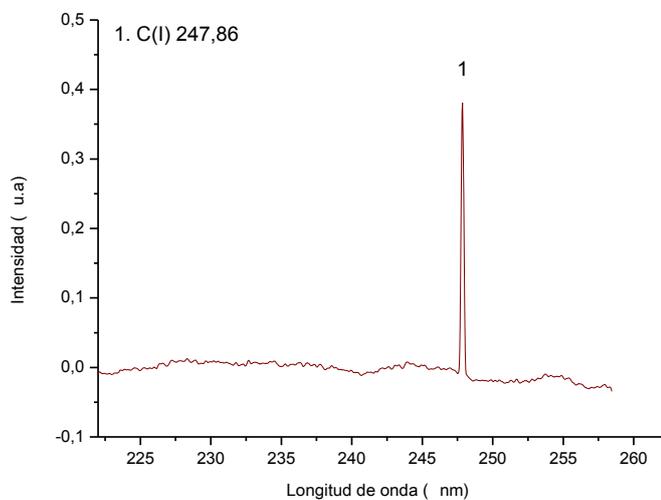
Figura A.3.6. Espectro de muestra de fondo de vacío N°3 correspondiente a la ventana 770nm



Fuente: Autor del proyecto

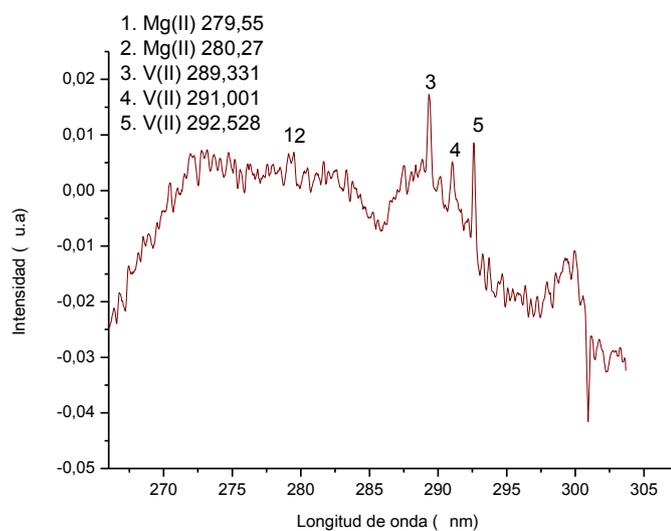
A.4 Espectros de muestra de fondo de vacío N°5

Figura A.4.1. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 240nm



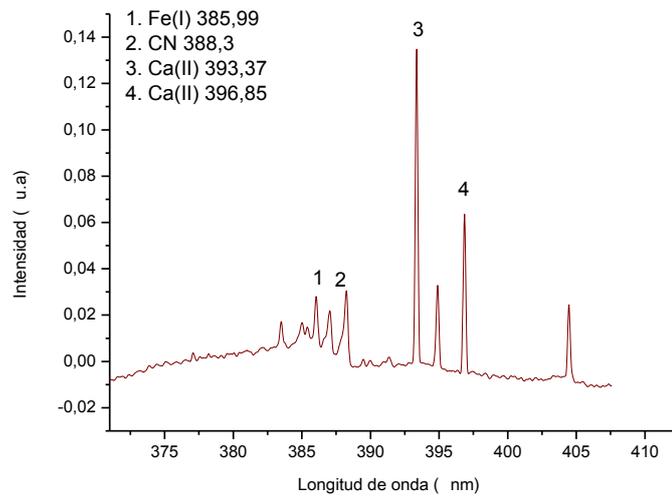
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.4.2. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 285nm



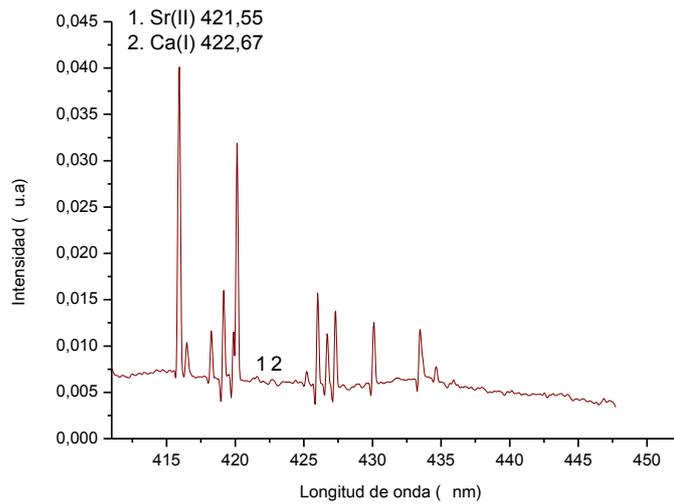
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.4.3. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 390nm



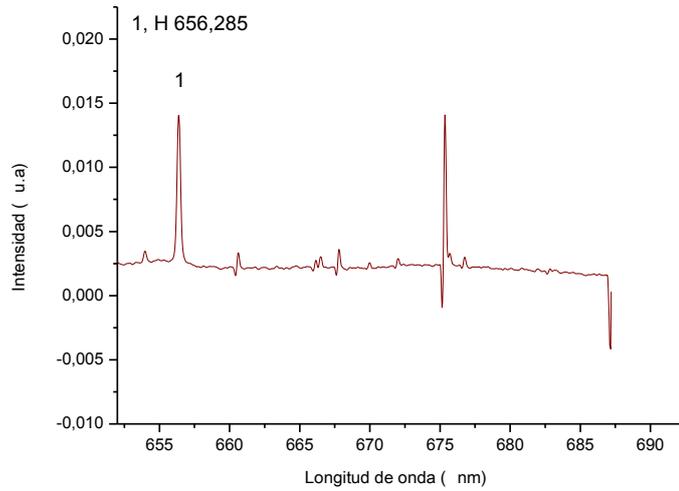
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.4.4. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 430nm



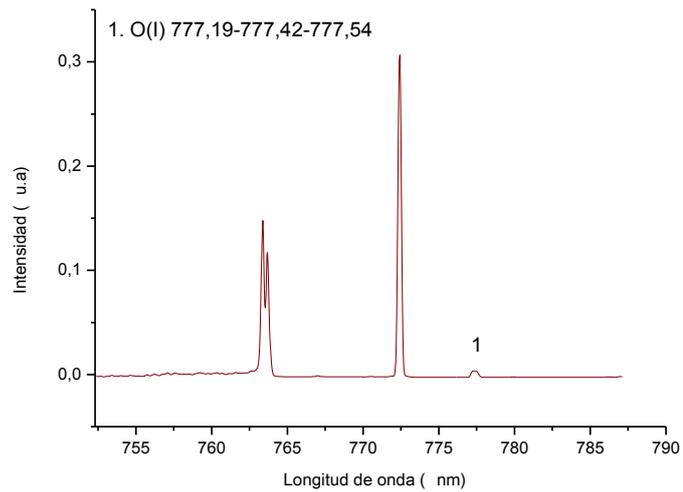
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.4.5. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 670nm



Fuente: Autor del proyecto

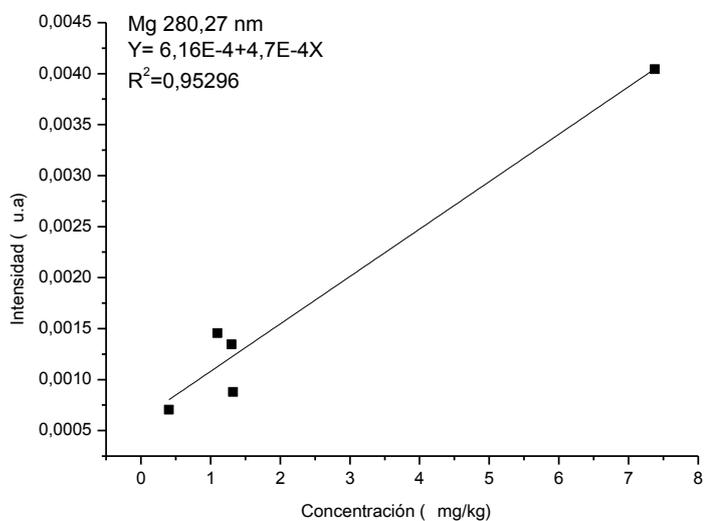
Figura A.4.6. Espectro de muestra de fondo de vacío N°5 correspondiente a la ventana 770nm



Fuente: Autor del proyecto

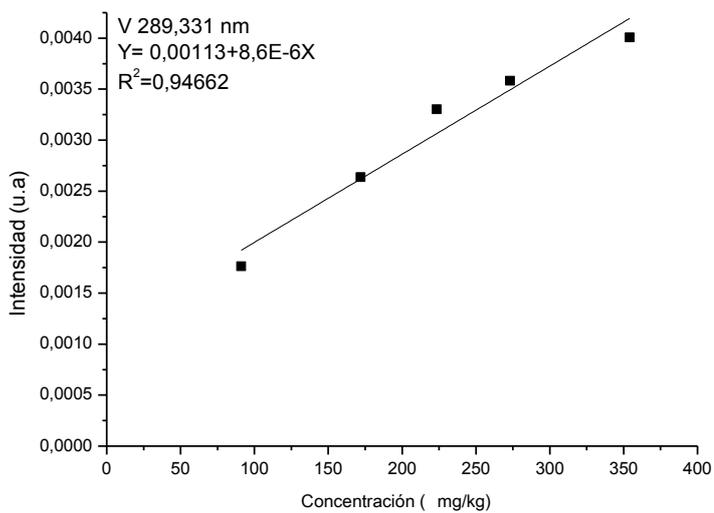
A.5 Curvas de calibración de las demás líneas espectrales

Figura A.5.1. Curva de calibración de la línea 280,27nm del magnesio



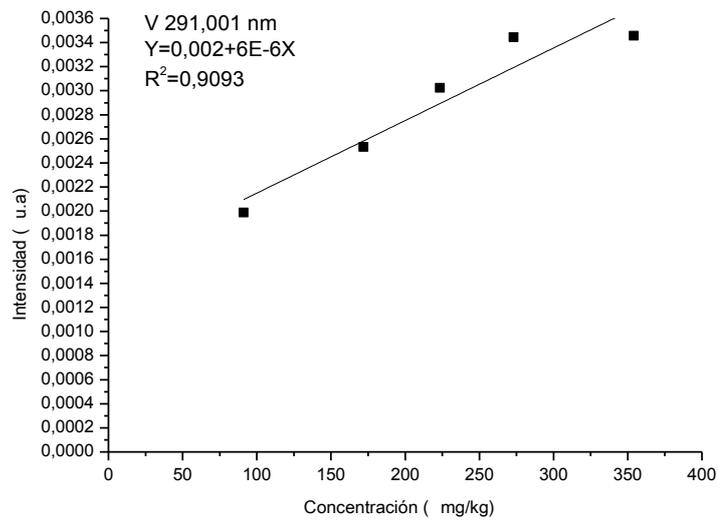
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.5.2. Curva de calibración de la línea 289,331nm del vanadio



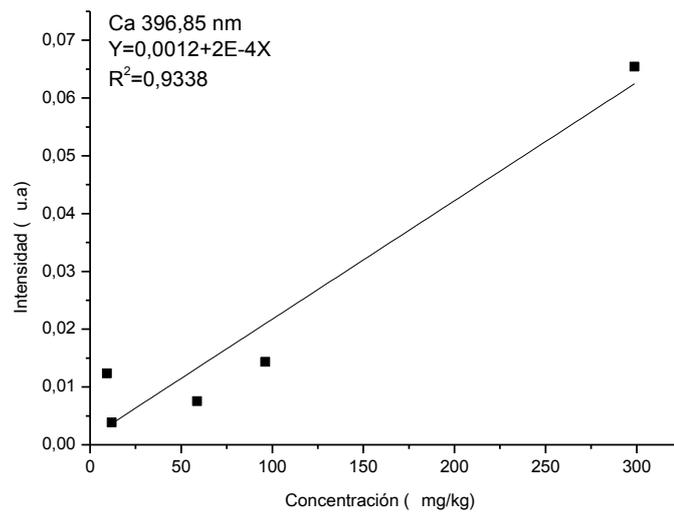
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.5.3. Curva de calibración de la línea 291,001nm del vanadio



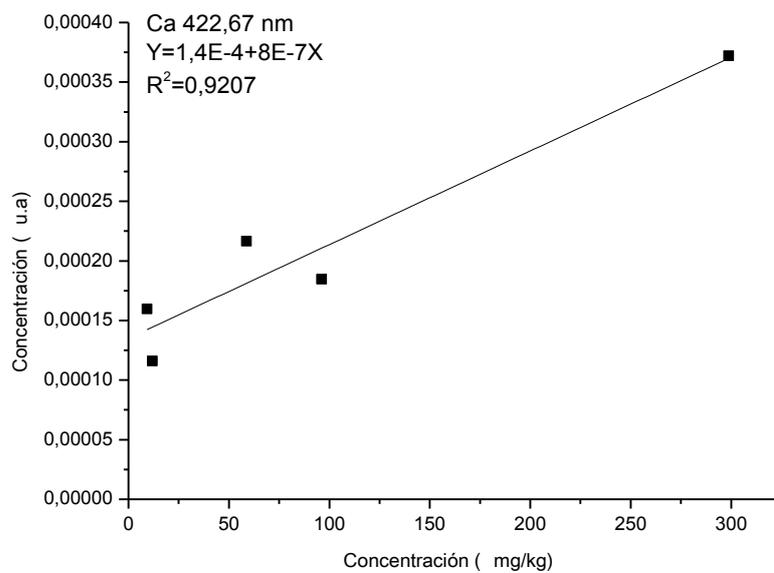
Fuente: Autor del proyecto

Figura A.5.4. Curva de calibración de la línea 396,85nm del calcio



Fuente: Autor del proyecto

Figura A.5.5. Curva de calibración de la línea 422,67nm del calcio



Fuente: Autor del proyecto