

**ANALISIS DE FONDOS DE VACIO DE CRUDOS COLOMBIANOS
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS)**

MARÍA DEL ROSARIO SÁNCHEZ FUENTES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2007**

ANALISIS DE FONDOS DE VACIO DE CRUDOS COLOMBIANOS
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS)
MARÍA DEL ROSARIO SÁNCHEZ FUENTES

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Químico.

Director:
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Dr. Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2007

DEDICATORIA

*A **Dios** por su infinita misericordia y bondad, por mi madre, **Rosario Helena Fuentes** una mujer llena de virtudes, principios y sabiduría, por mi padre, **Wilfredo Emilio Sánchez**, quien con su carácter logró forjar en sus hijos todos los fundamentos de una persona de bien, al cual llevaré en mi corazón y recuerdos diarios inmortalizado, como un padre sin igual.*

AGRADECIMIENTOS

*A mi familia que siempre me impulsó a esforzarme para alcanzar esta meta, a mis amigos, a todas esas personas que siempre estuvieron presentes en los momentos difíciles dándome animo para seguir adelante, a **Alejandro David** por su comprensión, confianza y cariño, al profesor **Enrique Mejía Ospino**, por sus invaluable enseñanzas y apoyo para la realización de este proyecto, a los profesores **Orlando Aya Ramírez** y **Rafael Cabanzo Hernández**, por su importante contribución intelectual, a mis amigos del Laboratorio por su amistad, compañerismo y colaboración.*

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	4
1.1. EL LÁSER	4
1.1.1. La inversión de la población	4
1.1.2. Emision estimulada	5
1.1.3. Funcionamiento del láser	6
1.2. LA ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATÓMICA	7
1.3. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)	9
1.4. NATURALEZA Y CLASIFICAIÓN DEL PETROLEO	12
1.4.1. La composición del Crudo	12
1.4.2. Clasificación química del petróleo.	15
1.4.3. Clasificación por densidad.	16
1.4.4. Propiedades generales del petróleo crudo.	17
1.5. ANÁLISIS ELEMENTAL DE UN CRUDO.	20
1.5.1. Análisis de los elementos que conforman la matriz.	20
1.5.2. Análisis de los elementos trazas.	21
2. ESTADO DEL ARTE	25
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
3.1. EQUIPOS Y MONTAJES	29
3.1.1. El láser de Nd:YAG	30
3.1.2. Cámara de ablación	32
3.1.3. Espectrógrafo	32
3.2. OPTIMIZACIÓN DE PARAMETROS	33
3.3. TRATAMIENTO DE ESPECTROS	34
3.3.1. Calibración espectral	34
3.3.2. Determinación de las intensidades del las líneas $H\alpha(656.28nm)$ y $C(247.86nm)$	34
4. RESULTADOS Y DISCUSION	36
4.1. SELECCIÓN DE ESPECTROS	36
4.2. ANALISIS CUALITATIVO	37
4.3. ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA MATRIZ (C e H)	42
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	45
7. BIBLIOGRAFÍA	46
8. ANEXOS	51

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación química del petróleo, teniendo en cuenta la fracción de 250-300°C, porcentajes dados en peso.	16
Tabla 2: Clasificación del crudo por gravedad API.	16
Tabla 3. Hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo	18
Tabla 4. Estándares más comunes para los análisis elementales	21
Tabla 5. Análisis cualitativo elemental de los fondos de vacíos.	37
Tabla 6. Líneas analíticas de los elementos evidenciados en las muestras.	38 40
Tabla 7. Datos para la curva de calibración Intensidades LIBS C/H Vs. % p C/H.	

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ejemplo de un sistema en el cual se puede dar una inversión de la población.	5
Figura 2. Esquema de un láser.	6
Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia.	10
Figura 4. Estructuras de algunos asfáltenos	14
Figura 5. Esquema del proceso de destilación de un crudo.	19
Figura 6. Instrumento portátil LIBS (tracer 2100).	26
Figura 7. Instrumento portátil LIBS desarrollado para aplicaciones in-situ.	26
Figura 8. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.	27
Figura 9. Sistema de con dos cables de fibras ópticas y lentes esféricos.	27
Figura 10. Esquema del equipo experimental.	29
Figura 11. Fotografía del equipo láser	31
Figura 12. Fotografía del espectrógrafo	33
Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	35
Figura 14. Espectros del fondo de vacío de la muestra Tocaria	37
Figura 15. Identificación de las líneas analíticas para cada muestra	38-41
Figura 16. Curva de calibración para la relación $\%(\text{w}) \text{C} / \%(\text{w}) \text{H}$	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Figura A.1. Espectro del fondo de vacío del crudo Chaparrito	51
Figura A.2. Espectros del fondo de vacío del crudo Palmarito	51
Figura A.3. Espectros del fondo de vacío del crudo Los Toros	52
Figura A.4. Espectros del fondo de vacío del crudo Santiago	52
Figura A.5. Espectros del fondo de vacío del crudo Tocaria	53
Figura A.6. Espectros del fondo de vacío del crudo Balcon	53
Figura A.7. Espectros del fondo de vacío del crudo Caño Garza	54
Figura B.1. Espectro del fondo de vacío del crudo Palmarito	54
Figura B.2. Espectro del fondo de vacío del crudo Caño Garza	55
Figura B.3. Espectro del fondo de vacío del crudo Balcon	55
Figura B.4. Espectro del fondo de vacío del crudo Tocaria	56
Figura B.5. Espectro del fondo de vacío del crudo Santiago	56
Figura B.6. Espectro del fondo de vacío del crudo Chaparrito	57
Figura B.7. Espectro del fondo de vacío del crudo Los Toros	57
Figura C.1. Espectros del fondo de vacío del crudo Santiago	58
Figura C.2. Espectros del fondo de vacío del crudo Chaparrito	58
Figura C.3. Espectros del fondo de vacío del crudo Los Toros	59
Figura C.4. Espectros del fondo de vacío del crudo Tocaria	59
Figura C.5. Espectros del fondo de vacío del crudo Caño Garza	60
Figura C.6. Espectros del fondo de vacío del crudo Palmarito	60
Figura C.7. Espectros del fondo de vacío del crudo Balcon	61

TÍTULO: ANÁLISIS DE FONDOS DE VACÍOS DE CRUDOS COLOMBIANOS POR ESPECTROSCÓPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS).*

AUTOR: María del Rosario Sánchez Fuentes**

Palabras claves: LIBS, crudo, fondos de vacíos, análisis cualitativo, análisis cuantitativo, espectroscopia.

RESUMEN

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), es una técnica donde se focaliza un haz láser pulsado sobre una muestra, produciendo la ablación de pequeñas cantidades de material y la formación de un plasma.

El análisis de la radiación emitida por las especies excitadas en la pluma del plasma permite detectar la presencia de elementos y determinar su concentración. LIBS es una eficiente técnica analítica para la determinación de elementos trazas en muestras sin importar el estado de agregación; es un método rápido, local y no destructivo, que permite trabajar a grandes distancias entre la muestra y el sistema de detección.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) ha venido desarrollando un sistema experimental para aplicar esta técnica a diferentes materiales de interés tecnológico. En este estudio se presentan los primeros resultados de la utilización de esta técnica en la caracterización espectroscópica de fondos de vacío de crudos Colombianos. Se identificaron líneas analíticas para los elementos Fe, V, K, Mg, Na, Ca y Ni; también se determinó de manera cuantitativa la relación C/H por medio curvas de calibración, logrando de esta manera hacer un análisis prácticamente completo del crudo, sin la necesidad de procedimientos complejos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD.

TITLE: ANALYSIS OF COLOMBIAN CRUDE OIL RESIDUES BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS).*

AUTHOR: María del Rosario Sánchez Fuentes **

Keywords: LIBS, crude, crude oil residue, qualitative analysis, quantitative analysis, spectroscopy.

ABSTRACT

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a technique in which a pulsed laser beam is focused on the sample surface, producing ablation of small quantities of material and the generation of plasma. The spectroscopy analysis of the radiation emitted by this plasma, allows detection of the elements in the sample and determination its concentration.

LIBS is an efficient analytic technique for the elemental analysis of samples in any aggregation states. It is a rapid, local and not destructive method. Also, LIBS allow working at large distance between the sample and the system of detection. This advantage is adequate to analyze dangerous materials.

The Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) is working in the development of experimental systems for applications of LIBS to several materials of technological interest. In this study, we have reported the first results of the use of this technique in the spectroscopic characterization of Colombian crude oil residues. The elements Fe, V, K, Mg, Na, Ca and Ni were identified; also we have determined the %wC/H ratio using calibration curves without complex procedure.

* Thesis of degree

** Science College. Department of Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja, de hidrocarburos aromáticos, alifáticos, heteroátomos, etc, los cuales les imparten propiedades dependiendo de la proporción en la cual se encuentren. Por lo cual una de las formas de clasificación de un crudo esta basado en el tipo de hidrocarburo predominante. La relación C/H, permite ubicar el crudo como liviano, medio o pesado, esta información permite seleccionar un método correcto para el procesamiento del crudo y se puede utilizar para realizar seguimientos de procesos. La calidad de un crudo esta relacionada con la presencia de ciertos elementos como el azufre, níquel, hierro y vanadio. Por tal razón, se hace indispensable realizar análisis tanto de estos elementos como de la relación C/H antes y durante el proceso al que se somete el petróleo. La absorción atómica (AA) y la espectroscopia de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES) son las técnicas más utilizadas, 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 técnica LIBS (laser induced breackdown spectroscopy), 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, la contaminación que estos causan y los peligros de los sistemas de incineración. Otra ventaja muy importante es que los tiempos de análisis son relativamente cortos. Además permite la utilización de fibra óptica y lentes, que permiten dirigir y recolectar la radiación 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.

Es posible realizar análisis locales, ya que el haz láser se puede focalizar permitiendo el muestreo de áreas de unos pocos micrómetros, ya sea en una superficie o en volumen. La técnica LIBS no es destructiva, 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 pueden analizar prácticamente todo tipo de muestras ya sean conductoras o no, sin importar el estado de agregación en el que se encuentran.

La técnica LIBS se basa en la observación espectroscópica del plasma inducido por un haz láser cuando un material en cualquier estado de agregación es irradiado con un haz láser intenso, produciéndose ablación del material, atomización, excitación y generación de un plasma (ionización) que al relajarse emite radiación característica de las especies que lo componen, permitiendo de esta manera realizar análisis elemental, cualitativo y cuantitativo.

El sistema experimental básico para realizar LIBS consta de los siguientes elementos: Una celda porta muestra, una fuente láser, un sistema óptico para enfocar el haz láser sobre la superficie de la muestra y otro sistema óptico para recolectar la radiación emitida por el plasma y conducirla hasta un espectrógrafo.

En el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) se ha montado un sistema experimental LIBS, que se ha utilizado para el análisis elemental en aceros (Epalza, 2006), soluciones acuosas (Villabona, 2006), carbones (Ortiz and Blanco, 2005), etc. En este trabajo se utilizó este sistema para determinar cualitativamente la composición elemental y la relación $\%(p)$ C/H de algunos fondos de vacío de crudos colombianos.

En el primer capítulo se hace una revisión de los fundamentos de esta técnica como son: funcionamiento de un láser, espectroscopia de emisión atómica, en que consiste la espectroscopia de plasma inducido por láser y por último en que consiste un análisis completo de un crudo.

En capítulo dos se hace una revisión detallada de los avances de la técnica desde sus inicios hasta sus aplicaciones más recientes y los últimos equipos.

En los capítulos tres y cuatro, se consignan los equipos, montajes y procedimientos realizados para implementar la técnica al estudio de fondos de vacíos de crudos colombianos.

Logrando de esta manera la determinación cualitativa de Ni, V, Fe, K, Na, Ca; y la construcción de una curva de calibración que permite por medio de la relación de intensidad C/H conseguir la relación porcentaje en peso C/H .

1. MARCO TEÓRICO

1.1. EL LÁSER

El LÁSER es el acrónimo en inglés de amplificación de luz por emisión estimulada de radiación (Light Amplificación by stimulated emission of radiation). Un láser es un dispositivo que produce radiación que se caracteriza por su monocromaticidad, direccionalidad, intensidad y coherencia. Estas propiedades han convertido al láser en una fuente de radiación de particular importancia en espectroscopia. La invención del láser en 1960 permitió a los científicos observar con mayor claridad fenómenos que habían sido predichos desde los inicios de la teoría mecánico- cuántica (Procesos multifotónicos, generación de armónicos, autoenfocamiento, etc.).

Para la generación de radiación láser es indispensable que se lleven a cabo dos fenómenos: Inversión de la población y Emisión estimulada.

1.1.1. La inversión de la población

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico lo normal es que la población en el estado fundamental sea mayor que la de los estados excitados ($N_i \geq N_j$), donde N_i y N_j son las poblaciones en el estado basal y en uno de los estados excitados respectivamente, en esta situación la absorción predomina sobre la emisión; si por algún medio, se logra aumentar N_j a expensas de N_i , es decir que ($N_j \geq N_i$), situación que se conoce como *inversión de población*, la emisión estimulada predomina sobre la absorción (**figura 1**).

1.1.2. Emisión estimulada

Se tiene un átomo, el cual se encuentra en su estado fundamental E_i y un fotón dotado con la energía adecuada interacciona con él, cediéndole su energía de manera que el átomo pasa a un estado de mayor energía E_j , el cual tiene una vida media corta, en ausencia de interacciones, el átomo libera su exceso de energía emitiendo un fotón, recuperando su estabilidad en un proceso llamado *emisión espontánea*. También puede ocurrir, que el átomo en un medio denso interactúe con otros átomos vecinos, transmitiéndole este exceso de energía por *colisión*.

En otro caso, un fotón puede chocar con un átomo excitado y si la energía del fotón incidente es suficiente, puede ocurrir una ionización del átomo. Otra posibilidad es que por efecto de la colisión el átomo retorne a su estado basal, emitiendo un fotón con igual energía, en fase y en la misma dirección que el fotón incidente, el cual no es absorbido, por lo tanto al final se obtienen dos fotones, a este proceso se le conoce como *emisión estimulada*, y es la base del funcionamiento del láser (Hecht, 2000).

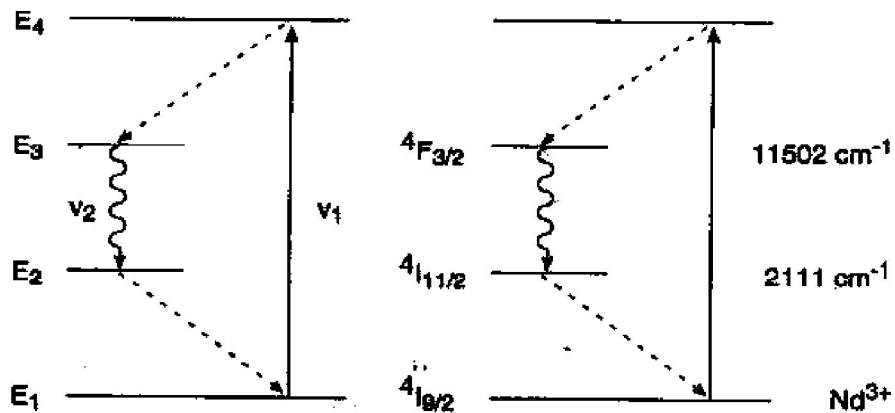


Figura 1. Ejemplo de un sistema en el cual se puede dar una inversión de la población.

1.1.3. Funcionamiento del láser

El láser es un sistema, en donde el medio activo son átomos, iones o moléculas que son excitados a un estado metaestable, ya sea por radiación electromagnética o descarga eléctrica, logrando de esta manera una inversión en la población. Para que un fotón pueda inducir a uno de estos átomos (iones o moléculas) excitados hacia la emisión estimulada, debe tener una frecuencia $\nu_{ji} = (E_j - E_i)/h$, donde E_j y E_i son la energía del estado metaestable y del estado basal respectivamente y h es la constante de Planck, entonces el fotón emitido se caracteriza por presentar la misma frecuencia, fase, polarización y dirección del fotón estimulante. Por tanto se produce una amplificación de la radiación de esta frecuencia, siempre y cuando se mantenga la inversión de la población; es por eso que el dispositivo láser debe contar con una fuente que excite de manera continua los átomos (iones o moléculas) y a ésta se le denomina fuente de bombeo.

El láser consiste en una cavidad resonante, compuesta por una par de espejos, colocados en cada extremo de un tubo, aunque uno de ellos permite la salida del haz láser en condiciones particulares; éstos reflejan la radiación de regreso a la muestra con el fin de que la intensidad de ésta aumente, al inducir la emisión de otros átomos excitados en el medio, de esta manera, la radiación así generada alcanza intensidades muy altas (Ver **figura 2**).

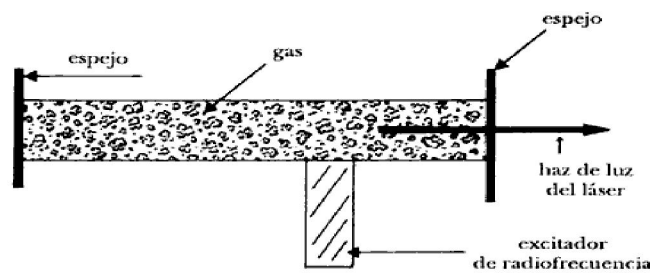


Figura 2. Esquema de un láser

1.2. LA ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATÓMICA

Los métodos espectroscópicos de emisión analizan la radiación emitida cuando el analito es excitado por energía térmica, radiante o eléctrica. Se pueden clasificar según la región del espectro electromagnético que se analiza; abarcando desde los rayos gamma y rayos X hasta los límites del infrarrojos o del sonido.

La línea espectral se origina cuando se presenta una transición electrónica entre dos estados de energía en una especie excitada, generando la emisión de un foton cuya energía se encuentra definida por una longitud de onda específica:

$$(1) E_{foton} = E_s - E_i = h\nu = hc/\lambda$$

Donde **h** es la constante de Planck, ν la frecuencia, **c** la velocidad de la luz, λ la longitud de onda, **E_s** y **E_i** son las energías del estado excitado superior y del inferior respectivamente.

Las especies excitadas (átomos o iones) se caracterizan por la emisión de radiación electromagnética con valores típicos, definidos por los estados de energía de dicha especie y por ende por las transiciones permitidas para estos.

Las líneas espectrales de emisión son utilizadas para determinar la presencia de las especies en el plasma.

La intensidad de una línea de emisión depende de la población en el estado superior (**N_s**), de la probabilidad de transición del estado superior al inferior (**A_{si}**) y la diferencia de energía entre ambos estados (**E_{foton}**).

$$(2) I = A_{si} N_s h\nu$$

A su vez la población en el estado superior sigue la distribución de Boltzmann que se expresa:

$$(3) N_s = g_s \left(\frac{N}{Z} \right) e^{(-E_s/KT)}$$

Donde **N** es la concentración de especies en el estado inferior, **Z** es la función de partición total de átomo, **g_p** es el peso estadístico del estado excitado, **E_s** es la energía del estado excitado, **K** es la constante de Boltzmann y **T** la temperatura absoluta.

Por lo cual la intensidad se puede expresar como:

$$(4) I = A_{si} h\nu \left(\frac{N}{Z} \right) g_s e^{(-E_s/KT)}$$

Se puede observar que la intensidad está determinada en gran manera por la concentración y la temperatura, entonces se puede utilizar las líneas de emisión para determinar la concentración de un elemento.

La determinación espectroscópica de especies atómicas solo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso, en el cual los átomos individuales y/o iones elementales están separados. Por lo cual la eficiencia y reproducibilidad del proceso de atomización determina en gran parte la sensibilidad, precisión y exactitud del método.

La atomización por plasma se ha utilizado para espectroscopia de emisión y fluorescencia. El plasma es un gas suficientemente ionizado, que permanece macroscópicamente neutro, pero es un buen conductor eléctrico.

El plasma generado por la ablación láser de una muestra, alcanza temperaturas del orden de los 10^4 K y su tiempo de duración después del pulso láser está alrededor de los microsegundos. A estas temperaturas, los átomos son ionizados y excitados, al relajarse emiten radiación, la cual es observada en las regiones del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano (Skoog, et al, 1994). Hay que tener en cuenta que muchas veces las especies que emiten no siempre hacen parte de la matriz, se pueden haber formado en procesos de recombinación, o pueden estar presentes en la atmósfera donde se generó el plasma.

La sensibilidad de estos métodos está dentro de los límites de partes por millón a partes por billón y tienen como ventajas adicionales, rapidez y selectividad elevada (Magyar, 1982).

1.3. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS).

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) es una técnica en la cual un láser de alta potencia se usa como fuente de muestreo y excitación, mediante la ablación de pequeñas cantidades de material, y la formación de un plasma. El proceso comprende un conjunto de fenómenos complejos que ocurren en varios pasos. La formación del plasma se inicia con la absorción de la energía electromagnética por parte de la muestra, cuando el haz láser la irradia, según la duración del pulso y la irradiancia del láser (energía del pulso por unidad de área por unidad de tiempo), puede primar uno de los dos procesos siguientes: evaporación o ablación.

La ablación es una extracción de material por un proceso explosivo que ocurre cuando sobre cualquier superficie de una muestra se focaliza un haz láser de pulsos cortos y alta irradiancia, superior a 10^9 W/cm², la superficie del material, al interactuar con la radiación electromagnética, se calienta instantáneamente alcanzando su temperatura de evaporación a través de una absorción no lineal

fotónica (absorción multifotónica), presentándose una descomposición del material y otros mecanismos adicionales no muy bien definidos.

La interacción explosiva ha sido descrita como un mecanismo no térmico, se observa fundición alrededor del cráter, evaporación; expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia, ondas de choque, deformación del material, iniciación y expansión del plasma, y un híbrido de estos y otros procesos (ver **figura 3**).

La mínima densidad de potencia que se necesita para producir un plasma es llamada *umbral del plasma*; depende de la muestra, del tipo de láser, y las condiciones del entorno (Pozhidaev and Fatievskii, 1981).

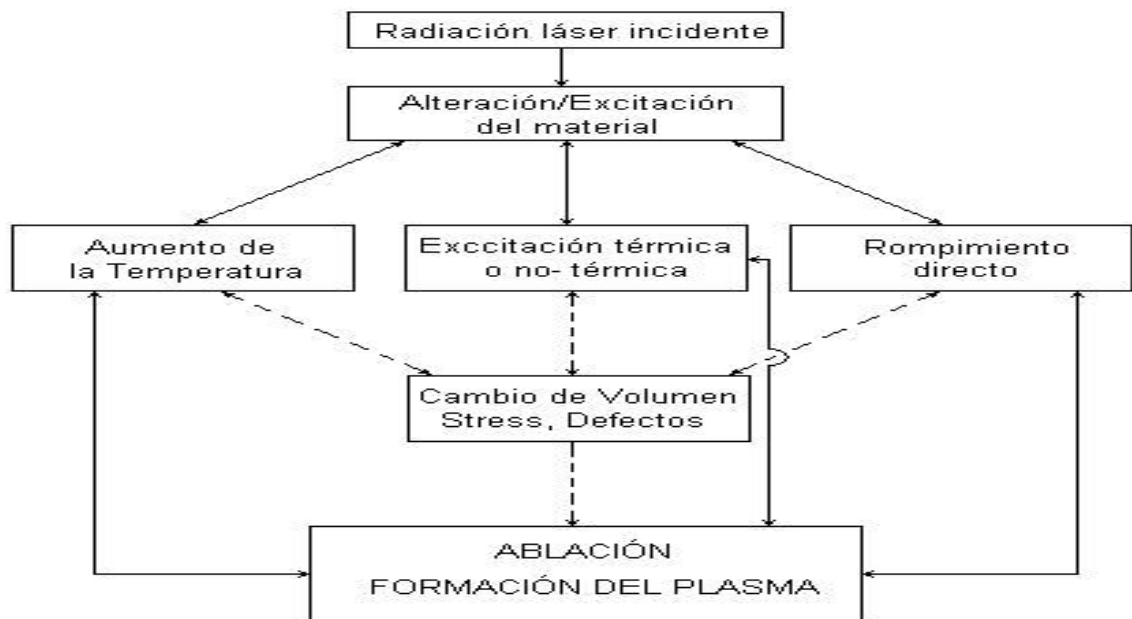


Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia (Ortiz and Blanco, 2005).

Hay dos maneras de generar electrones y por tanto la formación de un plasma inducido por láser (LIP): *absorción multifotónica* e *ionización inducida por colisión*.

El proceso de absorción multifotónica consiste en la absorción simultánea de un cierto número de fotones por un átomo o molécula hasta alcanzar su estado de ionización. Al inicio de éste proceso se produce una pequeña cantidad de electrones en el volumen focal; luego la densidad electrónica va creciendo linealmente con el tiempo, hasta la generación del plasma. Este proceso es más importante para longitudes de onda corta del láser ($\lambda \leq 1\mu m$) o para presiones bajas ($P \leq 10\text{torr}$) (Weyl, 1981).

Por otra parte, en la ionización inducida por colisión los átomos son excitados y se ionizan liberando electrones con tan alta energía, que al chocar con otros átomos los ionizan haciendo que la densidad de electrones crezca exponencialmente con el tiempo; este proceso es dominante a altas presiones y longitudes de onda larga (Bye and Scheeline, 1993).

La evolución de un plasma puede dividirse en varias etapas. La inicial (0-100 ns) la cual se caracteriza por una alta densidad electrónica e iónica y temperaturas alrededor de 20000K, el espectro de emisión en esta etapa se caracteriza por un fondo continuo debido a las colisiones entre electrones libres, iones y átomos. Después de los 300ns se pueden observar líneas de emisión de iones y átomos que se imponen sobre el fondo continuo. Debido a la alta densidad electrónica estas líneas de emisión aparecen ensanchadas por el efecto Stark. Finalmente, el plasma se expande y enfría, los iones se recombinan, en esta etapa la señal ruido del espectro disminuye rápidamente y las líneas de emisión atómica se van volviendo más delgadas y finas.

Sabiendo que el plasma es un sistema heterogéneo para el cual es muy difícil conseguir condiciones de equilibrio total, se puede suponer que en las regiones adyacentes al sitio de observación las distribuciones de sus propiedades se mantienen en equilibrio, estas regiones se dicen que están en equilibrio termodinámico local (LTE), esta aproximación permite modelar plasmas. El LTE debe cumplir las siguientes condiciones (Boumans, 1987):

- Las temperaturas de excitación, ionización y disociación, de todas las especies, deben ser iguales.
- La energía cinética de todas las partículas con una temperatura común, debe ser descrita por las distribuciones de Maxwell sin importar la masa o la carga neta.
- Las velocidades de excitación-relajación e ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, las diferencias entre las formas directas e inversa de estas velocidades representan procesos radiativos y calentamiento de Joule (Woodroffe, 1980).

1.4. NATURALEZA Y CLASIFICACIÓN DEL PETROLEO CRUDO

1.4.1. Composición del Crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos y sólidos, que la mayoría de las veces contiene disueltos hidrocarburos gaseosos, con pequeñas fracciones de compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno. El oxígeno también está presente en el petróleo 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.

Los hidrocarburos más simples son los acíclicos saturados o parafinas, estos pueden ser normales, pero en la mayoría de los casos están sustituidos con grupos metilos en diferentes posiciones. Las parafinas de C_1 - C_4 son gases, de C_5 - C_{17} , son líquidas y de C_{18} en adelante son sólidas.

Por lo general el punto de ebullición del crudo se hace más alto entre menos fracción de parafina esté presente. Las parafinas son sometidas a reacciones como oxidación e isomerización catalítica.

Los hidrocarburos cíclicos saturados conocidos como nafténicos, aumentan el punto de ebullición del petróleo. De estos los más comunes en los crudos ligeros, son los monocíclicos, y de estos los más estables son los ciclopentanos y los ciclohexanos sustituidos. Los policíclicos se encuentran con mayor frecuencia en crudos pesados.

Dentro del petróleo crudo también se encuentran los cíclicos insaturados o aromáticos, los cuales pueden presentar dos o más anillos aromáticos fusionados en su estructura.

La proporción de aromáticos en un crudo puede variar desde 15-50%; entre mayor sea la fracción de aromáticos, mayor es la temperatura de ebullición del crudo.

Los asfáltenos y resinas son sustancias oscuras (rojo oscuro a marrón), estos son solubles en solventes aromáticos pero insolubles en solventes parafínicos (Simanzhenkov and Idem, 2003). Los asfáltenos presentan varios tipos de heteroátomos ubicados en las cadenas alquílicas y/o alicíclicas sustituyentes de compuestos aromáticos fusionados, los cuales se cree que son el resultado de la deshidrogenación y condensación de compuestos nafténicos y aromáticos. Son los compuestos más complejos del petróleo crudo; tienen como propiedades especiales su tendencia a asociarse, alto peso molecular y el paramagnetismo, estas propiedades dificultan su análisis e investigación (Ver figura 4).

Entre los compuestos de origen orgánico que se encuentran dentro de un crudo están los de nitrógeno siendo de estos los más comunes las porfirinas; se cree que se originaron de la clorofila de las plantas y de la hemoglobina de los animales.

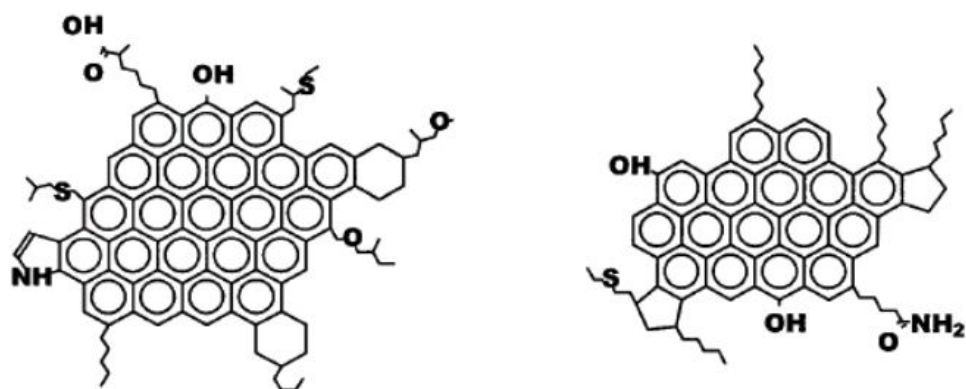


Figura 4. Estructuras de algunos asfáltenos

Otros compuestos de nitrógeno con carácter básico fuerte son las hinolinas y piridinas. Entre los alcalinos débiles están las anilinas, las amidas y las imidas. Los compuestos no sustituidos como indoles, carbazoles son compuestos con nitrógeno aun menos básicos que los anteriores.

Los compuestos de nitrógeno son surfactantes naturales que tienen gran influencia en las propiedades físicas y químicas del petróleo crudo.

Otra clase de compuestos con heteroátomos son los compuestos con oxígeno, su presencia aumenta la temperatura de ebullición del crudo. Entre los compuestos débilmente ácidos del oxígeno encontramos éteres, anhídridos, y furanos.

El azufre también puede estar presente en el crudo como mercaptanos, tiofenoles, cicloalcanotioles, tiofenos, benzotiofenos, alquilbenzotiofenos, etc, o como azufre elemental. La combustión de productos del petróleo que contiene azufre da como resultado la emisión de compuestos dañinos como ácido sulfúrico y dióxido de azufre.

1.4.2. Clasificación química del petróleo.

El petróleo está constituido de carbono (83-87%), hidrógeno (11.5-14%) y heteroátomos (1-5.5%), como se puede observar, la composición elemental de un crudo es muy variada, por lo cual se hace necesario hacer una clasificación basada en la clase de hidrocarburos que predominan en el crudo, esto permite seleccionar un método correcto para su procesamiento. Los compuestos orgánicos antes nombrados son las bases para esta clasificación:

Petróleo de base parafínica

Predominan los hidrocarburos saturados o parafínicos, muy fluidos de colores claros y bajo peso específico (aproximadamente 0,85 kg/lt). Por destilación producen alrededor del 5% de parafina y poco asfalto.

Petróleo de base asfáltica

Predominan los hidrocarburos etilénicos y diétilínicos, nafténicos, y bencénicos o aromáticos.

Son muy viscosos, de coloración oscura y mayor peso específico (aproximadamente 0,950 kg/lt), por destilación produce un abundante residuo de asfalto y menos del 2% de parafinas.

Petróleo de base mixta o híbridas

De composición de bases intermedias, formados por toda clase de hidrocarburos: Saturados, no saturados, no cíclicos (parafínicos y olefinas) y cíclicos (ciclánicos o nafténicos y bencénicos o aromáticos). La mayoría de los yacimientos mundiales son de este tipo. De esta clase podemos encontrar: bases parafínicas-nafténicas, parafínicas-nafténicas-aromáticas (Ver **tabla 1**).

Tabla 1. Clasificación química del petróleo, teniendo en cuenta las fracciones en porcentajes en peso de 250-300°C, .

Clase de petróleo	Parafina	Nafta	Aromáticos	Asfaltos
parafínico	46-61	22-32	1.5-10	0-6
Parafínico-naftenico	42-45	38-39	16-20	0-6
naftenico	15-26	61-76	8-13	0-6
Parafi-nafte-aromat	27-35	36-47	26-33	0-10
aromático	0-8	57-78	20-25	0-20

1.4.3. Clasificación por densidad

Los crudos también se pueden clasificar por su densidad, o gravedad °API (American Petroleum Institute). Siguiendo esta escala tenemos la siguiente clasificación (remitir **tabla 2**):

$$\text{Gravedad específica} = 141,5 / (131,5 + \text{°API}) \quad \text{A } 60^{\circ}\text{F o } 15,5^{\circ}\text{C}$$

$$\text{°API} = \frac{141,5}{\text{gr. esp. a } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad (5)$$

Tabla 2. Clasificación del crudo por gravedad API.

Extrapesados	Menos de 16°
Pesados	Menos de 21,9 °.
Medianos	22,0 – 29,9 °.
Livianos	30 ° y más.
Superlivianos	40 ° en adelante.

1.4.4. Propiedades generales del petróleo crudo

Por calentamiento suave el crudo se puede separar en sus fracciones, siendo esta su principal propiedad. Cada fracción se caracteriza por el rango de temperaturas en la cual empieza y finaliza su ebullición. Las fracciones que son separadas a presiones atmosféricas y ebulen hasta los 400°C, son llamadas fracciones ligeras.

En las refinerías petroleras, la separación fraccional se efectúan en torres de fraccionamiento o de destilación primaria. Para ello, primero se calienta el crudo hasta 400 °C para que entre vaporizado a la torre de destilación.

En ésta los vapores suben a través de pisos o compartimentos que impiden el paso de los líquidos de un nivel a otro, al ascender por los pisos los vapores se enfrían y se condensan (Ver **figura 5**), este enfriamiento da lugar a que en cada uno de los pisos se condensen distintas fracciones:

- Fracción gasolina a 140°C.
- Nafta pesado 140-180°C
- Fracción keroseno 180-240°C
- Fracción gasoleo 240-350.

Los residuos de este proceso se someten a otra destilación a presiones bajas, permitiendo que los hidrocarburos se puedan destilar a menor temperatura, evitando así su descomposición térmica. Todas las fracciones obtenidas de este último proceso son llamadas fracciones pesadas.

Fracciones de combustibles

- Gasoil de vacío 350-500°C
- Sobre los 500°C, residuo de vacío.

Fracciones de aceite lubricante

- 300-400°C fracción de aceite ligero
- 400-450°C fracción de aceite medio
- 450-490°C fracción de aceite pesado
- Sobre los 490°C residuo de vacío.

La **tabla 3** describe aproximadamente el número de átomos de carbono que contiene cada una de las diferentes fracciones antes mencionadas; incluye los gases incondensables y el gas licuado (LP) porque éstos se encuentran disueltos en el crudo que entra a la destilación primaria, a pesar de que se eliminan al máximo en las torres de despunte que se encuentran antes de precalentar el crudo. Entre los gases incondensables se encuentran el metano y el etano; mientras el LP está formado por propano y butano.

Tabla 3. Hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo.

<i>fracción</i>	<i>núm. de átomos de C por molécula</i>
gas incondensable	$C_1 - C_2$
gas licuado (LP)	$C_3 - C_4$
gasolina	$C_5 - C_9$
kerosina	$C_{10} - C_{14}$
gasóleo	$C_{15} - C_{23}$
lubricantes y parafinas	$C_{20} - C_{35}$
combustóleo pesado	$C_{25} - C_{35}$
asfaltos	$> C_{39}$

La fracción que sigue está constituida por la gasolina virgen, que se compone de hidrocarburos de cuatro a nueve átomos de carbono. La fracción que contiene de 10 a 14 átomos de carbono corresponde a la fracción denominada kerosina o keroseno. La última fracción que se destila de la torre primaria es el gasóleo, que tiene de 15 a 18 átomos de carbono, de aquí se obtiene el combustible llamado diesel.

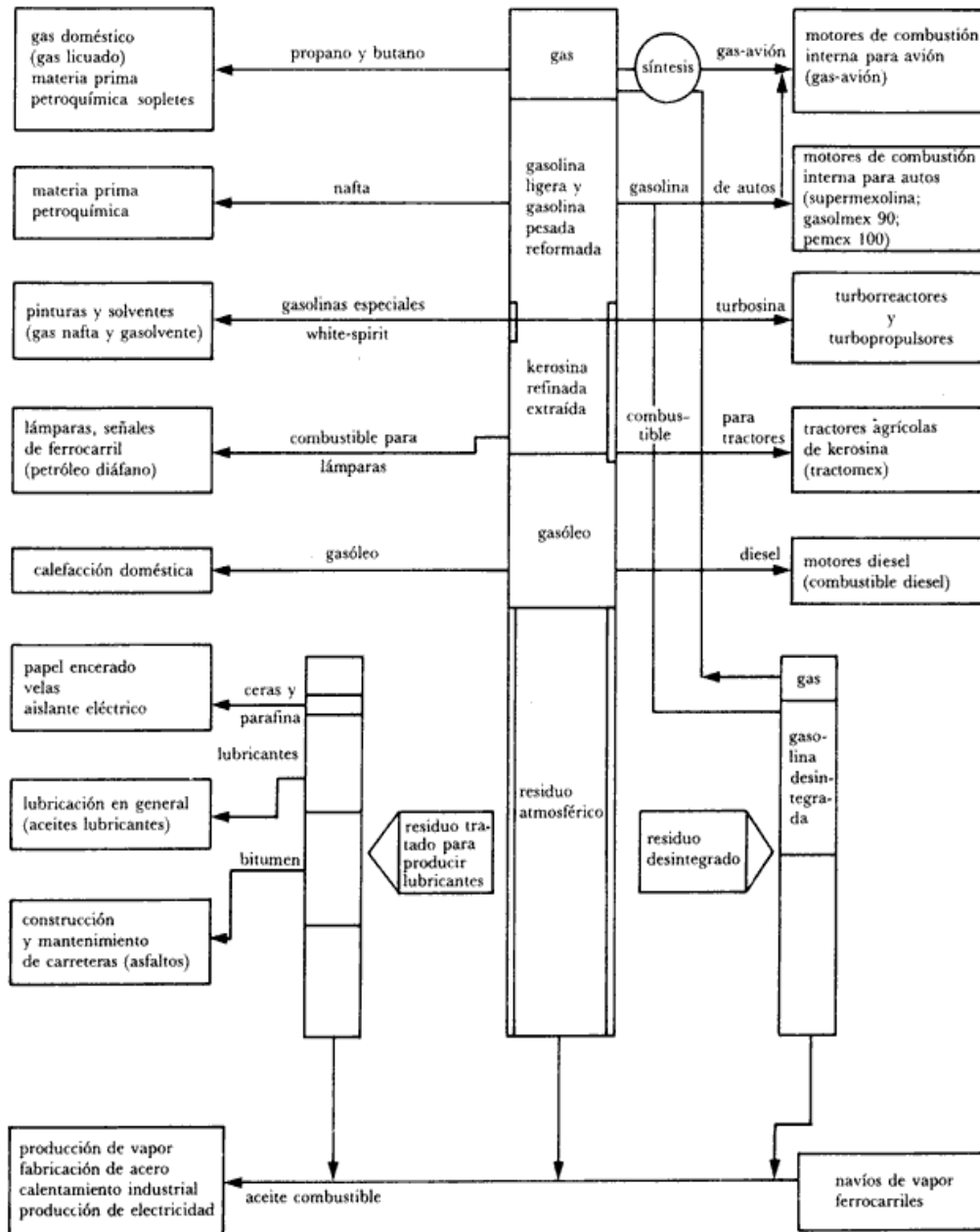


Figura 5. Esquema del proceso de destilación de un crudo

1.5. ANÁLISIS ELEMENTAL DE UN CRUDO

Como se mencionó antes el petróleo es una mezcla compleja que además de los hidrocarburos y cantidades pequeñas de compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno, también contiene pequeñas cantidades de sustancias inorgánicas y metales. 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 los otros son considerados impurezas y su contenido en el crudo está en el orden de las trazas.

1.5.1. Análisis de los elementos que conforman la matriz.

El análisis de C, H, N, S y O se realiza por calcinación de la muestra hasta su descomposición final, por medio de la cual los elementos como el C, el H, el S y el N generan CO_2 , H_2O , SO_2 , NO y NO_2 como resultado de la reacción de oxidación. Luego el tubo de combustión se rellena con óxido 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 N_2 a una temperatura de 500°C , el CO_2 y el H_2O , 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% (Centeno, *et al.*, 2004).

$$\%O = 100 - [(\%C) + (\%H) + (\%N) + (\%S)] \quad (6)$$

La relación C/H, permite determinar el grado de aromaticidad de un crudo, la proporción de alifáticos en éste, el tipo de asfalto que está presente en el crudo y la proporción de estos. Con esta información se puede realizar seguimientos de procesos, al observar que la variación de dicha relación, esta asociada a cambios en propiedades como la tensión superficial, el desarrollo de procesos como apertura de anillos, liberación de sustituyentes alquílicos, etc (Hernandez y Jelambi, 2001).

1.5.2. Análisis de los elementos trazas

En los análisis de elementos trazas hay varias fuentes de error asociados 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 en 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 lleguen a exceder el contenido original presente en la muestra.

Por lo general para el análisis de elementos trazas, se requieren patrones para una cuantificación, esto se hace preparando las muestras patron de concentración conocida en una matriz de petróleo. Hay un estándar para cada elemento traza. Estos deben ser muy estables, solubles en un amplio rango de matrices orgánicas y compatibles con otros materiales presentes en la muestra (Ver **tabla 4**).

Tabla 4. Estándares más comunes para los análisis elementales.

Elemento	Estándar
Cd	Conostan-5000 Cd, NBS-Ciclohexanobutirato
Co	Conostan-5000 Co
Hg	difenilmercurio
Mn	NBS-Ciclohexanobutirato Conostan-5000 Mn
Ni	Conostan-5000 Ni, NBS-Ciclohexanobutirato
Pb	Conostan-5000 Pb
V	Conostan-5000 V

La mayor dificultad en el análisis de elementos trazas reside en la detección, motivo por el cual se hacen procedimientos que afectan la matriz, ya sea por separación, dilución, concentración o destrucción total.

El interés en los elementos trazas reside en que al acompañar a los hidrocarburos durante todos los procesos de la refinería, pueden causar dificultades. Los materiales inorgánicos se depositan en los equipos produciendo fallas en el funcionamiento de éstos o hasta la necesidad de un reemplazo. Hay 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 o distribución de productos; además su presencia en el producto final le puede impartir propiedades indeseables, como olor desagradable. Otra razón es que la mayoría de veces pueden dar pistas de la geografía o geología del origen del crudo.

El método más usual de preparación de muestras de derivados del petróleo para la determinación de metales involucra incineración, para convertir el elemento de interés a una forma medible. Sin embargo se presentan pérdidas de ciertos elementos metálicos durante la ignición, principalmente níquel y vanadio los cuales se encuentran presentes como porfirinas volátiles (Milner, 1963). Para remediar esto, se ha utilizado para fijar los metales la presulfatación del crudo, antes de la ignición (William and Wilson, 1961). El único inconveniente es que al adicionar estos solventes, se incrementa la contaminación, por lo cual es preferible a veces la incineración simple. Otra precaución para tener en cuenta es que, en la incineración puede haber pérdidas por fusión del metal dentro de contenedor, motivo por el cual las temperaturas deben ser las mas bajas posibles.

La digestión oxidativa, permite evitar las posibles pérdidas asociadas con el procedimiento de ignición. Lo que se hace es calentar la muestra con ácido sulfúrico hasta sequedad y luego se le adiciona ácido nítrico concentrado, de manera alternativa también se le puede adicionar a la mezcla de la digestión peróxido de hidrogeno concentrado gota a gota. En general, la digestión oxidativa tiene la desventaja que utiliza grandes relaciones ácido- muestra, aparte que el tiempo para descomponer la muestra es muy largo.

La descomposición extractiva, es un procedimiento que evita las dificultades que se presentan con la digestión oxidativa y con la incineración, ya que los elementos de interés se pueden extraer antes o después de la descomposición. Este procedimiento es muy usado para la determinación de plomo, presente en la gasolina como alquil-plomo (compuestos anti-golpeteo), se hace por extracción con ácido clorhídrico caliente. El cobre se puede extraer con ácido clorhídrico, el nitrógeno con ácido sulfúrico concentrado, y el fósforo (como Ester) con hidróxido de potasio alcohólico seguido por ácido nítrico. A este procedimiento se le pueden hacer diferentes modificaciones en los solventes y mezclas de estos, para extraer diferentes metales.

Se ha incrementado el uso de la incineración a alta velocidad en una llama oxígeno-hidrógeno para la determinación de azufre y halógenos. Este procedimiento permite el análisis de hidrocarburos líquidos, gases y sólidos solubles en solventes orgánicos (5ml por minuto). La alta temperatura de la llama permite la descomposición completa de compuestos altamente fluorados.

Adicional a los métodos de combustión en hornos convencionales, encontramos un sistema de combustión cerrado, que utiliza una bomba de oxígeno. La materia orgánica puede ser descompuesta sin introducir grandes cantidades de otros reactivos y se eliminan las pérdidas de componentes volátiles.

El material de la bomba es inerte (usualmente níquel), esto permite una recuperación completa de la mayoría de los productos de combustión en la mayoría de los casos, sin embargo es un riesgo trabajar con equipo presurizados, además de que cantidad de muestra está limitado al volumen del contenedor (cantidad de oxígeno) y la utilidad del método está limitada en análisis traza, a la sensibilidad del detector.

Los tratamientos clásicos para evitar interferencias involucran extracción, precipitación, destilaciones, electrolisis, etc.

En efecto una separación de elementos como cromo, hierro, cobre, níquel, molibdeno, y titanio de magnesio, vanadio, aluminio y alcalinos, sin introducción de reactivos externos, puede ser especialmente ventajosa para un trabajo de trazas.

En la actualidad los métodos emplean el uso de 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 de petróleo por absorción sobre silica gel y el arsénico por absorción sobre alumina activada.

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 área del análisis elemental a nivel de trazas no ha sido posible.

El interés creciente está puesto sobre 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.

2. ESTADO DEL ARTE

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

En 1963 se publicó el primer uso analítico para caracterización espectroquímica de superficies en aleaciones de aceros (Debras and Liodec, 1963), en estas investigaciones usaban un equipo muy sencillo y los resultados no fueron competitivos en precisión ni exactitud con las técnicas convencionales del momento (Radziemski, 2002).

Después en 1970 se fabricaron los primeros láseres pulsados y se practicaron estudios que comparaban los resultados de los procesos con láseres pulsados con los de láseres continuos en análisis espectral (Scott and Strasheim, 1970), en 1972 se analizaron aceros utilizando este dispositivo, obteniéndose mejores resultados (Felske, et al., 1972).

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 (Radziemski and Loree, 1981), líquidos tanto en la superficie como en el seno de su volumen (Cremers, et al., 1984).

Hacia los años noventa las aplicaciones de LIBS fueron más prácticas como monitoreo de la contaminación ambiental (Yamamoto, et al., 1996), contenido de carbón en aceros (Aragon, et al., 1993). El estudio continuó por este camino analizándose también aleaciones de aluminio (Sabsabi and Cielo, 1995), esto condujo al mejoramiento continuo de los equipos.

Del 2000 en adelante, se fabricaron sistemas portátiles de análisis elemental LIBS (Rosenwasser, *et al.*, 2001) (ver **fig. 6**), hasta los sistemas más compactos para aplicaciones en situ. (Ver **fig. 7**). 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 mas comunes en estudios tipo LIBS son el de CO₂ (Rinaldo and Ferrero, 2001), el excimer, el cual se ha utilizado para la determinación de sodio y potasio en glóbulos rojos en la sangre de humanos, además de diversas aplicaciones (Li, *et al.*, 2001), el Nd: YAG, para estudios de carbonos (Ortiz and Blanco,2005), aleaciones(Jaimes, 2005), soluciones(Villabona,2006) etc (Gomba, *et al.*,2001).



Figura 6. Instrumento portátil LIBS (Tracer 2100) desarrollado por Advanced Power Technologies Inc.

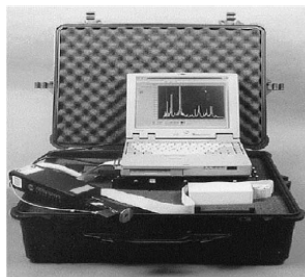


Figura 7. Instrumento portátil LIBS desarrollado para aplicaciones in-situ.

La integración de fibra óptica a los sistemas LIBS hizo posible análisis en entornos peligrosos, ya que la radiación se puede recolectar en un lugar poco accesible o en un entorno contaminado, mientras el equipo y el operario se pueden ubicar en un lugar seguro (Ver **fig.8**).

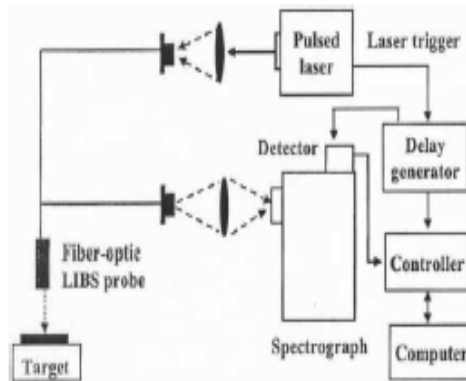


Figura 8. Esquema de un equipo experimental con fibra óptica.

Dependiendo del experimento se pueden usar dos fibras ópticas, una para irradiar un punto en la superficie de la muestra y la otra para coleccionar la emisión generada por el plasma inducido por láser (Cremers, *et al.*, 1995). (Ver **fig. 9**).

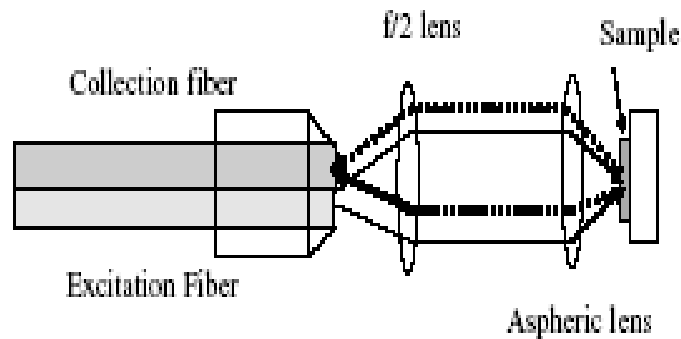


Figura 9. Sistema de con dos cables de fibras ópticas y lentes esféricas. La línea continua indica la luz del láser, mientras la línea punteada indica el colector de la emisión del LIP.

Cada ves hay mas variedad de equipos, permitiendo nuevos procedimientos, tales como aplicación de doble pulso, multifibras, acoplamiento con otras

técnicas como laser-induced fluorescence (LIF), etc., (Song , *et al.* , 2002). y las aplicaciones cobijan todo tipo de industrias como joyería (Jurado and Luque,2003),metalurgia (Epalza, 2006), cerámicas(Kleina, *et al.*, 2004), obras de arte (Scholtena, *et al.*,2003).

En cuanto a las aplicaciones de la técnica LIBS para el análisis de crudos y fondos de vacío, apenas empiezan y en laboratorio de espectroscopia atómica y molecular se cuenta con el equipo necesario para realizarlo.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Por medio de este estudio se determinaron las condiciones experimentales bajo las cuales se obtienen los mejores resultados en el análisis elemental de fondos de vacíos de crudos por medio de la técnica LIBS.

3.1 EQUIPOS Y MONTAJES

En la **Figura 10**, se puede observar un esquema del montaje utilizado para el análisis de los fondos de vacíos, con este equipo se intento obtener una información los mas precisa y amplia posible de todos y cada uno de los experimentos que se llevaron a cabo.

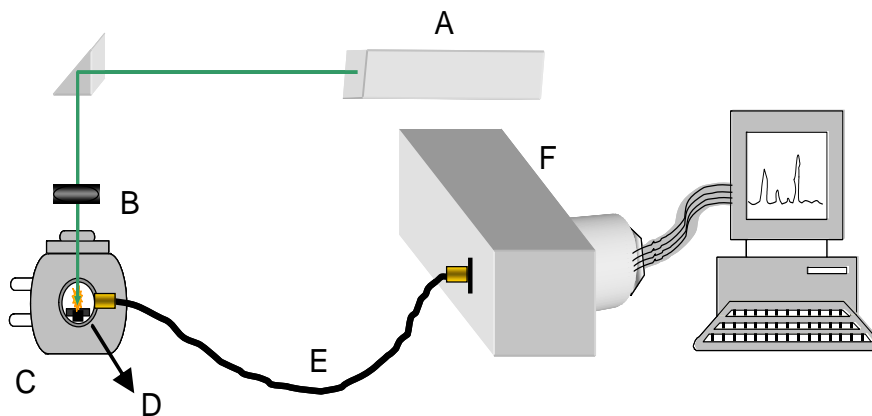


Figura 10. Esquema del equipo utilizado

3.1.1. 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 (**Figura 11**).

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 acronimo de NdYAG (*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 célula Pockels activada por un sistema electrónico, esta celda consta con un polarizador optoelectrico y es la encargada 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*.



Figura 11. Izquierda: Equipo completo constituido por el láser (superior) y la fuente de láser (inferior). Derecha: láser visto desde otro ángulo.

Esta serie de láser cuenta con cuatro cristales (Potassium Dideuterium Phosphate, KDP) que permiten operar el láser a 1064, 532, 355 y 266nm. 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 2.5ns 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 5-10ns. La frecuencia del láser es de 10Hz.

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

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

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

3.1.2. 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.

La cámara cuenta con un tornillo al cual se ajusta el portamuestra 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) esta última conducía dicha radiación a la hendidura de entrada de un espectrógrafo.

3.1.3. Espectrógrafo

El espectrógrafo utilizado en este trabajo cuenta con un detector de 3648 píxeles, los cuales tiene un tamaño de $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ cada uno, en un arreglo lineal CCD, y con rango de respuesta de 200-1100 nm. Cuenta con obturador electrónico que evita la saturación, por medio de la opción del programa que le permite al usuario seleccionar el *tiempo de integración* ($8\mu\text{s} - 10\text{s}$), el cual es el tiempo que el espectrómetro observa la radiación emitida por el plasma.

El espectrógrafo suministra un programa que permite controlar algunas condiciones del detector y la observación de los espectros, los cuales se almacenaron para su posterior procesamiento. El modelo HR4000 (Ocean Optics Inc) (F) (**Figura 12**), cuenta con un diseño óptico tipo Czerny –Turner y una longitud focal de 101,6mm.



Figura 12. Fotografía del espectrógrafo utilizado en este experimento.

3.2. OPTIMIZACIÓN DE PARAMETROS

Las muestras se prepararon fundiéndolas a temperatura controlada sin superar los 150°C para evitar la descomposición de sus componentes, luego se colocaban en unos portamuestras de aluminio de 9mm de diámetro, marcados de manera previa, en los cuales se solidificaban.

Se intentó, en otro procedimiento disolver las muestras con diclorometano, pero estas se fragmentaban de manera inmediata evitando su uso posterior, por lo cual se evitó este procesamiento.

Se analizaron 7 muestras de fondos de vacíos de crudos procedentes de:

- Tocaria
- Palmarito
- Caño Garza
- Los Toros
- Balcon
- Santiago
- Chaparrito

Los espectros LIBS fueron tomados acumulando 1, 2 y 3 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.

3.3. TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS

3.3.1. Calibración espectral

La calibración de las longitudes de onda se realizó por comparación con la línea $H\alpha$ del hidrogeno (656,28nm), ya que ésta se podía observar en todos los espectros por tratarse de muestras con matrices orgánicas de hidrocarburos principalmente.

Encontrando como resultado un corrimiento de 0.75nm; 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 identificado en cada una de las muestras.

3.3.2. Determinación de las intensidades de las líneas $H\alpha$ (656.28nm) y C (247.86nm)

Se determinaron las intensidades de las líneas de emisión a partir de la medición de las áreas bajos los picos de hidrógeno (656.28 nm) y carbono (247.86 nm) en cada una de las muestras de los fondos de vacíos analizados en este trabajo utilizando de un programa comercial. Con los datos LIBS(Intensidad de las líneas $H\alpha$ y C) y el análisis elemental de las muestras (suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), el cual fue realizado por Plasma Acoplado Inductivamente y Espectroscopia de Masas (ICP-MS)) se construyó la curva de calibración que relaciona la razón entre las intensidades LIBS C/H Vs %p C/H.

Los procesamientos realizados a los espectros fueron mínimos y consistieron en aplicar una línea base y un alisado. El procedimiento seguido se puede observar en el diagrama de flujo de la **Figura 13**.

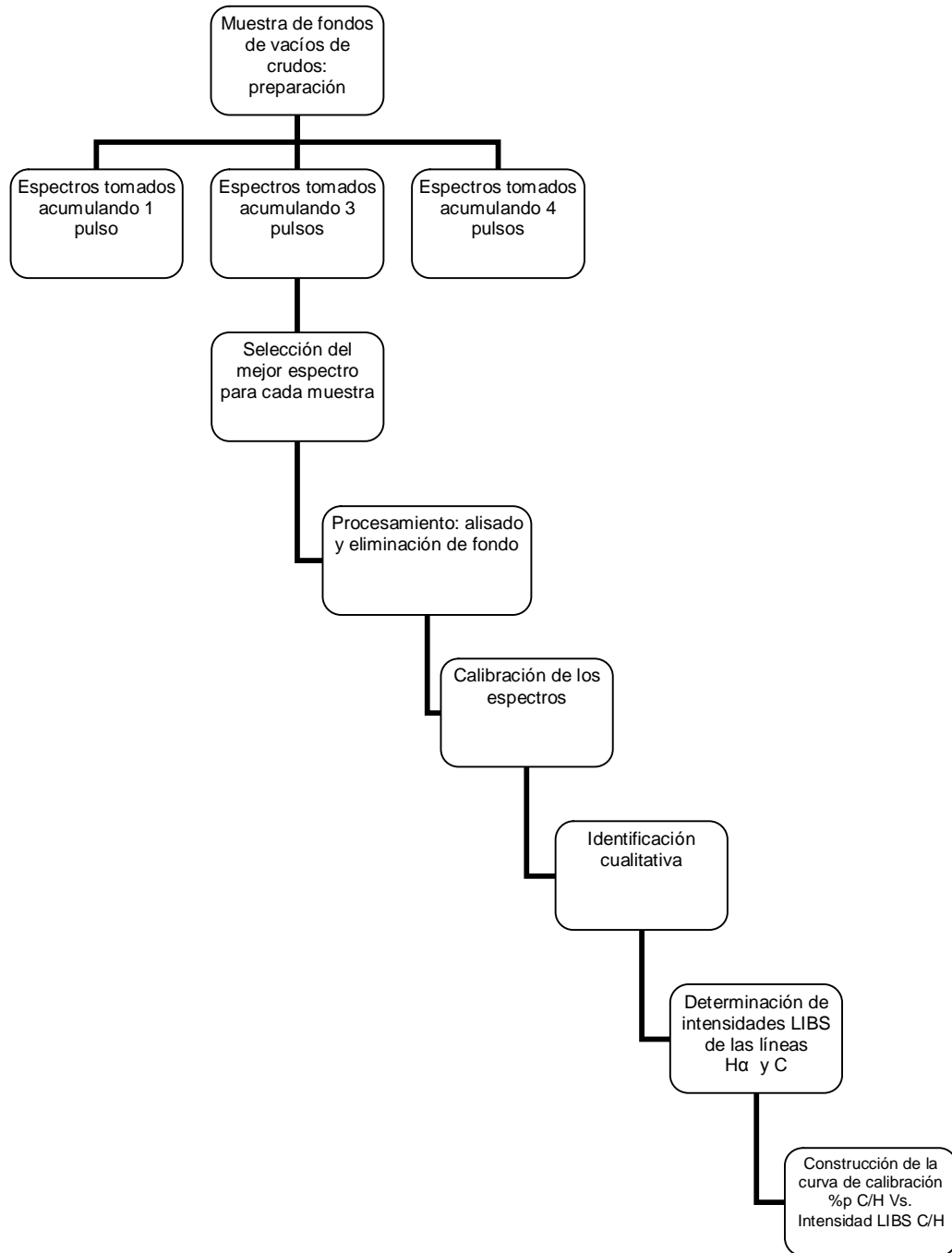


Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento experimental

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SELECCIÓN DE ESPECTROS

Los análisis se realizaron sobre los espectros seleccionados para cada muestra, de acuerdo con el parámetro de selección (numero de líneas observadas) los mejores fueron aquellos tomados por acumulación de 3 pulsos láser.

A continuación se muestran los resultados, seguidos de una breve descripción de la forma de obtención de dichos resultados.

Analizando los espectros (**Figura 14, Anexos C**) se hace evidente la ausencia de líneas de emisión en la región comprendida entre 200 y 700nm para el caso de los espectros generados con 1 y 2 pulsos a pesar del bajo fondo.

Al incrementar el numero de pulsos acumulados (3 y 4) aumenta la intensidad y el numero 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.

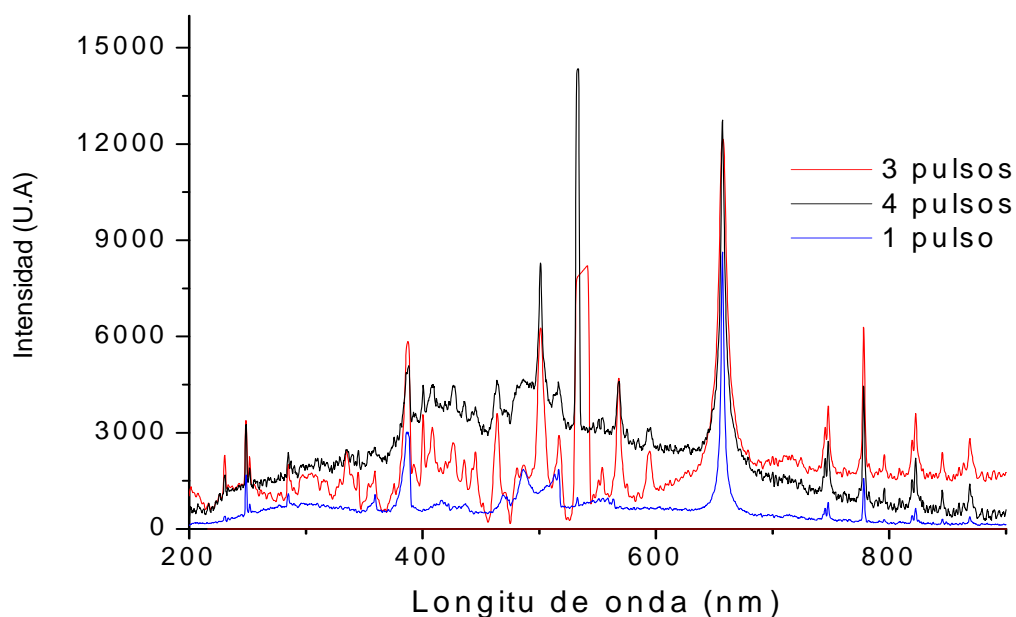


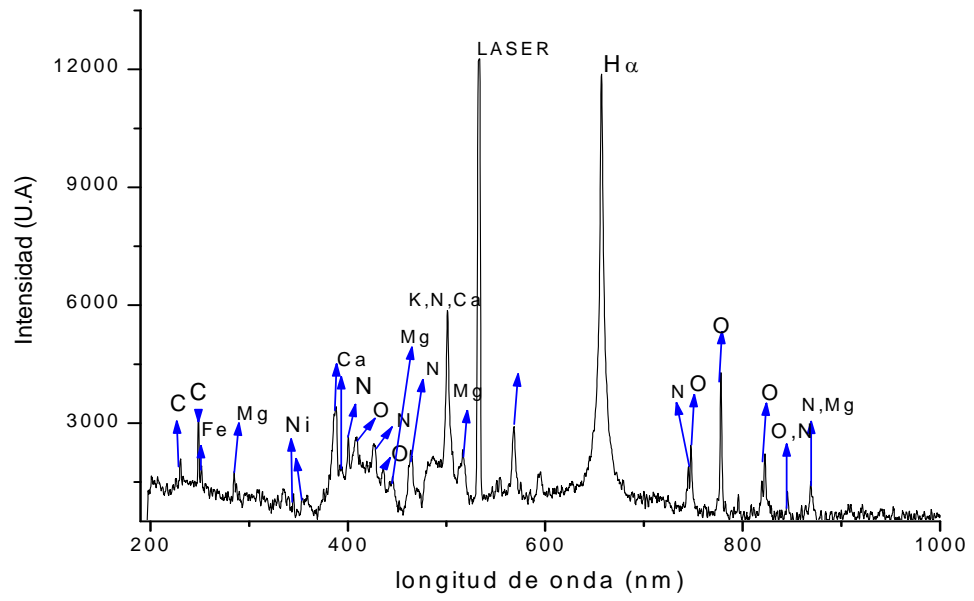
Figura 14. Espectros del fondo de vacío del crudo Tocaria a 532 nm

4.2. ANALISIS CUALITATIVO

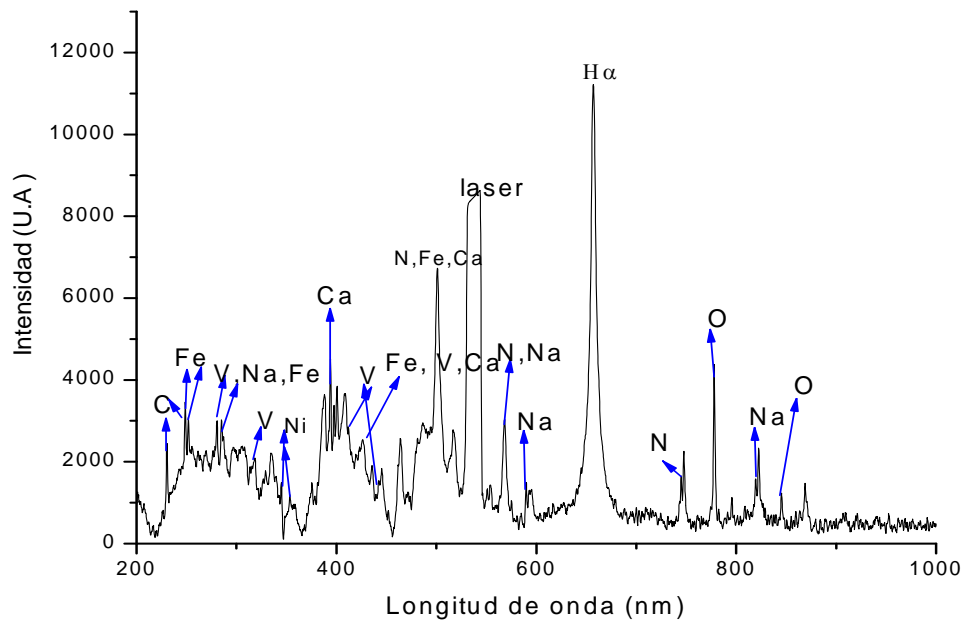
En **Figura 15**, se presentan los espectros procesados y calibrados donde se han asignado las líneas de emisión correspondiente a los diferentes.

Dichas asignaciones se realizaron utilizando las bases de datos que se encuentran a nuestra disposición (National Institute of Standards and Technology, NIST, Zaidel *et al* 1970).

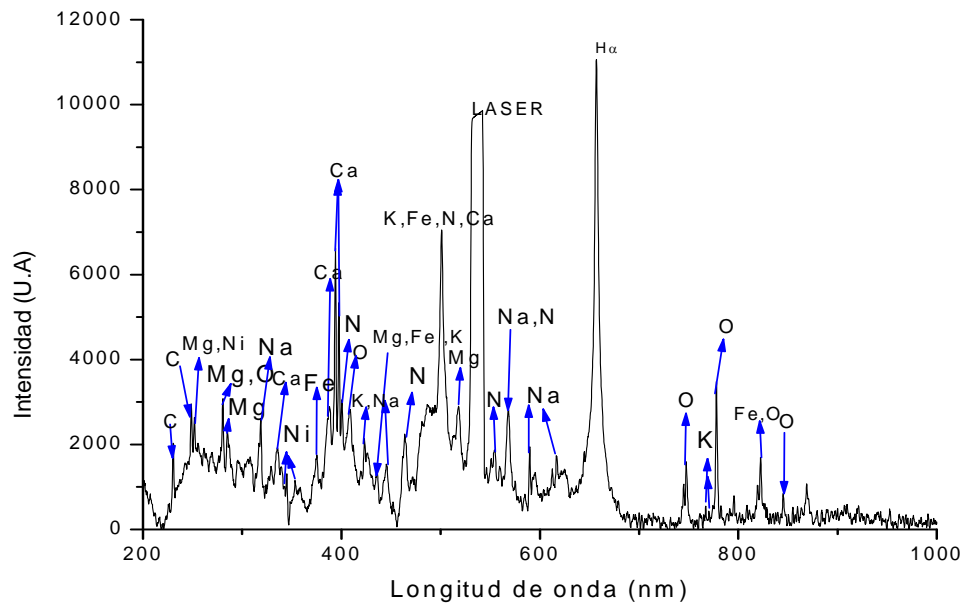
a.



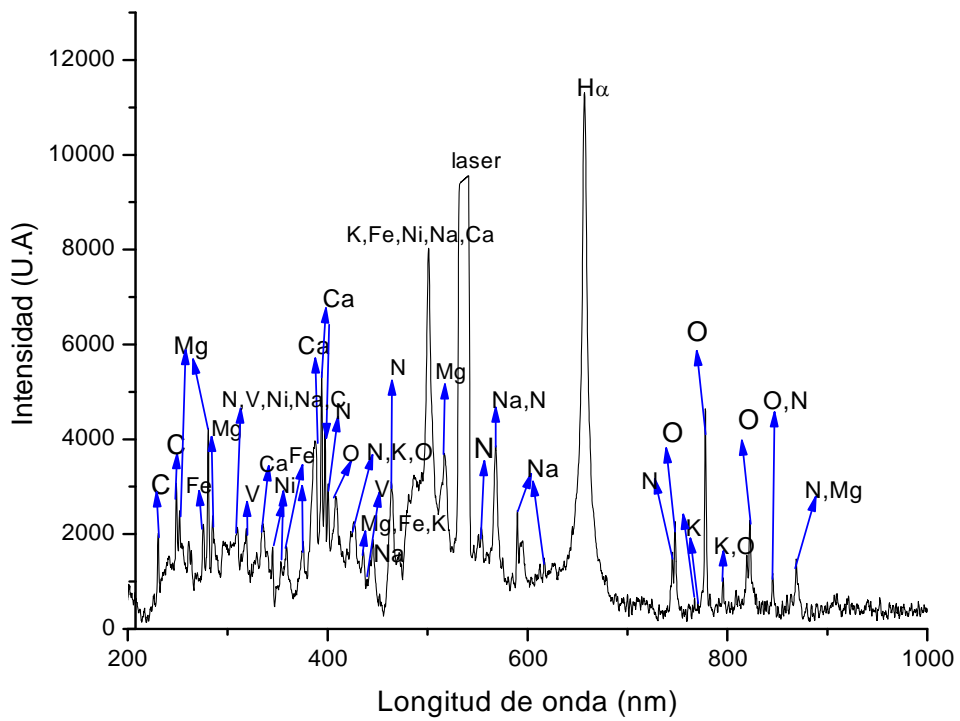
b.



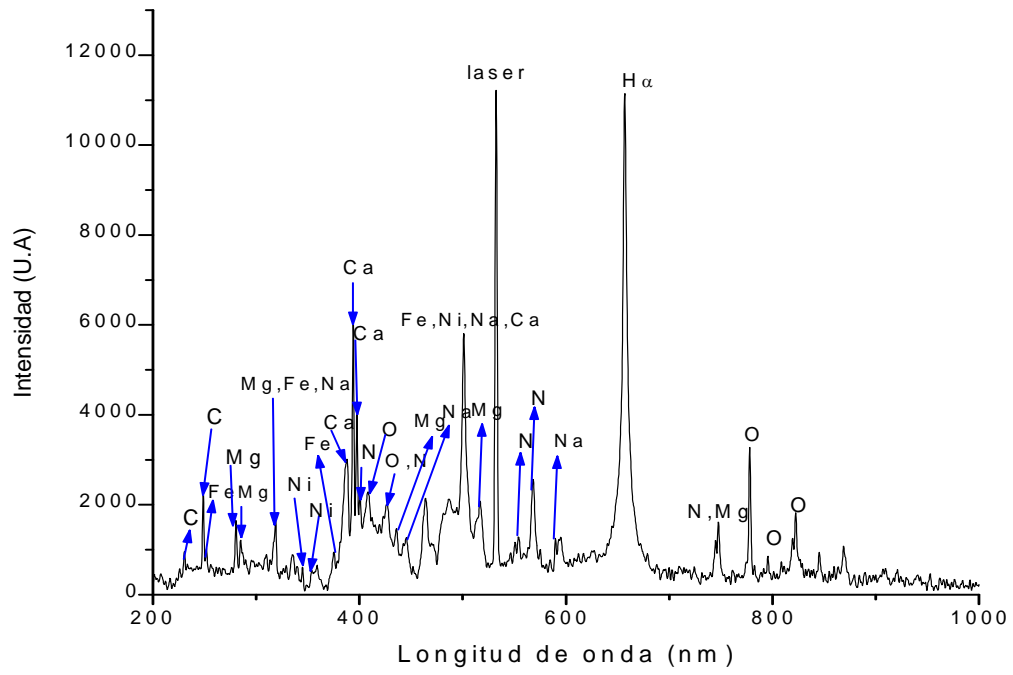
c.



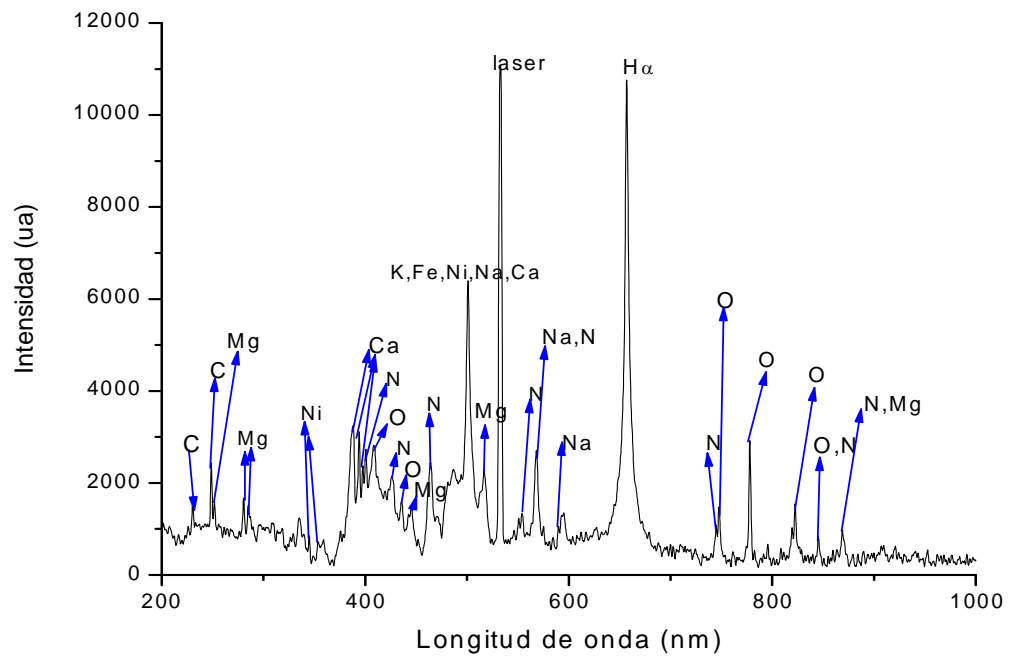
d.



e.



f.



g.

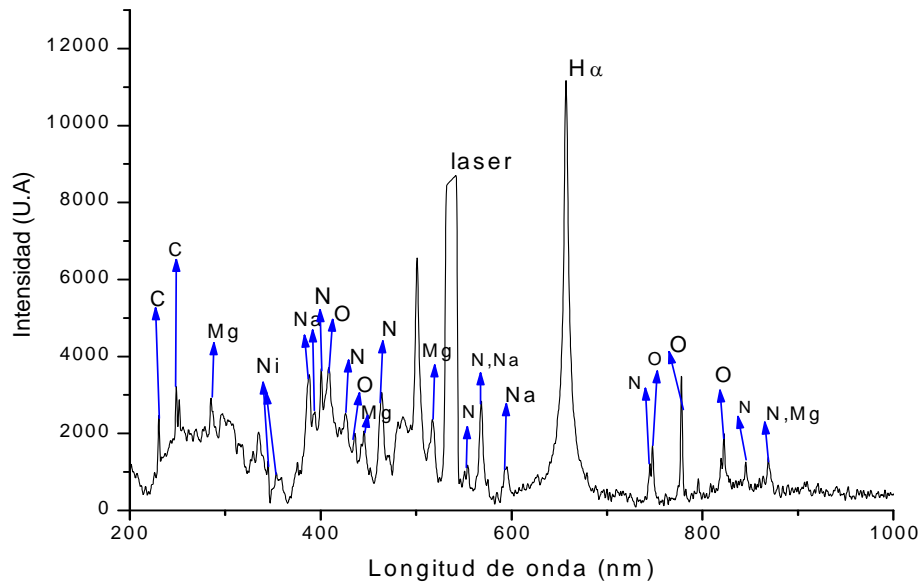


Figura 15. Identificación de líneas de emisión de elementos en la muestra:

- a. Tocaria. b. Palmarito. c. Caño garza. d. Balcon. e. Santiago.
- f. Chaparrito g. Los Toros.

En la siguiente tabla se muestran los elementos cuyas líneas de emisión fueron evidenciadas en cada una de 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 (**Tabla 5**).

Tabla 5. Análisis cualitativo elemental de fondos de vacíos

Muestras	Balcón	Caño Garza	Chaparrito	Los Toros	Palmarito	Santiago	Tocaria
V	X	X	X	X	X	X	X
Na	X	X	X	X	X	X	
Mg	X	X	X	X		X	X
Ni	X	X	X	X	X	X	X
Ca	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X	X	X	X	X	X
K	X	X	X	X			

Tabla 6. Líneas analíticas (λ_1 y λ_2), con sus respectivas intensidades (I_1 y I_2) y las especies que las emiten (Esp_1 y Esp_2).

Elemento	λ_1	I_1	Esp_1	λ_2	I_2	Esp_2
<i>Calcio</i>	393.36	230	II	396.84	220	II
<i>Magnesio</i>	285.21	6000	I	279.55	1000	II
<i>Níquel</i>	341.47	8200	I	352.45	8200	I
<i>Nitrógeno</i>	399.5	1000	II	746.83	900	I
<i>Oxígeno</i>	844.63	1000	I	278.10	1000	V
<i>Potasio</i>	766.49	25	II	769.89	24	I
<i>Sodio</i>	588.99	80000	I	589.59	40000	I
<i>Vanadio</i>	437.92	12000	I	438.47	7000	I
<i>Hierro</i>	248.32	10000	I	371.99	6000	I

Los fondos de vacíos con mayor contenido de elementos son los de Balcón, Santiago, Los Toros, Chaparrito y Caño Garza, todos con 8 elementos.

Para el análisis del vanadio, las muestras donde se observó más claramente las líneas de emisión de este elemento fueron Balcon, Tocaria y Caño Garza; en los espectros de las demás muestras no se observan las dos líneas analíticas del elemento, sino una banda de muy baja intensidad, sin embargo cuando la observación se realiza sobre los espectros sin alisar en estos si se observan las dos líneas más intensas del elemento (**Tabla 6**).

4.3. ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA MATRIZ (C e H).

La intensidad de los picos de C (247.86nm) e H (656.28 nm), el porcentaje en peso de C e H suministrado por el ICP (analizado por ICP-MS) y la relación de intensidades C/H LIBS para cada muestra, son reportados en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Datos utilizados para la construcción de la curva de calibración %p(C/H).

Muestra	Área de C	Área de H	%C	%H	Relación Área C/H	Relación % C/H
Tocaria	3879	89687	84.55	10.27	0.04326	8.23
Palmarito	3414	100605	87.22	10.94	0.03393	7.97
Los Toros	3535	77709	87.55	10.96	0.0455	7.99
Chaparrito	3442	124604	87.93	11.04	0.02763	7.96
Balcon	3663	101955	89.26	10.93	0.03593	8.17
Santiago	3732	81648	89.52	9.92	0.04572	9.02
Caño Garza	2505	78451	89.71	11.28	0.03193	7.95

La **figura 16** muestra la curva de calibración generada por los datos anteriores, en el cual se observa la tendencia lineal que siguen dichos valores, con una correlación igual a 0.95, considerada aceptable para esta metodología.

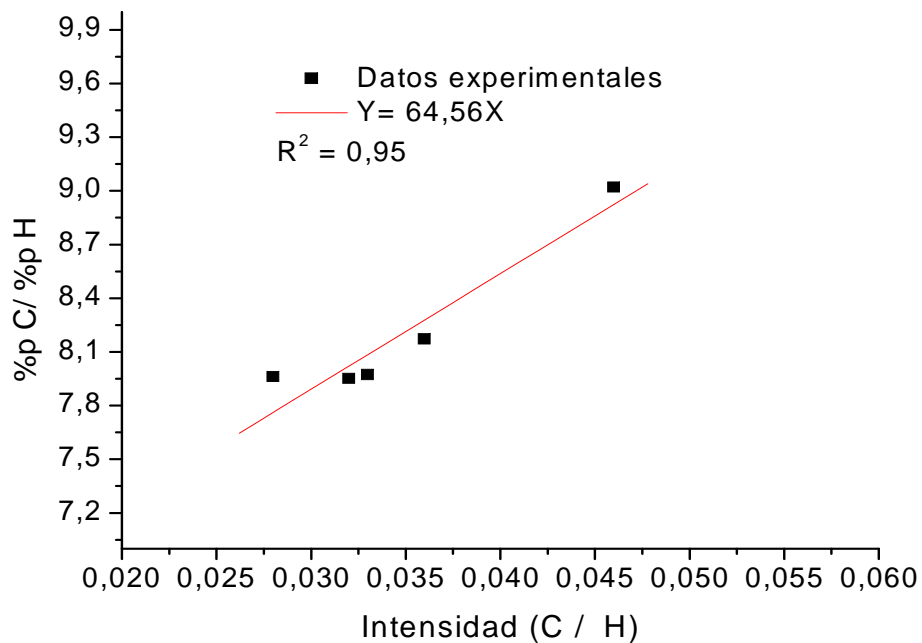


Figura 16. Curva de calibración para la relación %p C/(w) vs Intensidad C/H

5. CONCLUSIONES

- Con un montaje sencillo como el utilizado en este experimento se puede lograr análisis cualitativo y cuantitativo confiable para prácticamente cualquier tipo de muestras en cualquier estado de agregación, lo cual muestra el potencial de la técnica.
- Este estudio fue una primera aproximación para el análisis de muestras complejas de fondos de vacíos, logrando la obtención de curvas de calibración con índices confiables para la determinación cuantitativa de la relación % p C/H a partir de la relación de sus intensidades LIBS.
- Por medio de esta técnica se pueden realizar análisis multielemental con un mínimo tratamiento de la muestra, lo cual la convierte en una posible solución al los problemas de contaminación tanto de muestra como del medio ambiente causados por las digestiones a la cual son sometidas las muestras de crudos para analizarlas.

6. RECOMENDACIONES

- Es de suma importancia tener en cuenta para los análisis el número de pulsos láser acumulados por la muestra ya que para el caso de los espectros obtenidos con 1 pulso son muchas las líneas de emisión que no se observan en el espectro. Los espectros tomados con 4 pulsos en adelante el ruido y el fondo del espectro crece hasta el punto que solapa algunas líneas de emisión, haciendo muy difícil la utilización de dichos espectros para los análisis. Este problema se puede evitar con un detector temporizado (ICCD), el cual elimina la radiación de que se produce en los primeros instantes del plasma, permitiendo observar un aumento en el número de líneas de emisión.
- 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 crudo sería importante contar con una cámara de muestreo en donde se pueda generar un vacío de manera que no intervenga la presencia de estos elementos, que están presentes en la atmósfera común, en la intensidad de las líneas de emisión.
- En este estudio todos los espectros fueron tomados a 532 nm, se pueden observar las variaciones para el caso de la toma de espectros a 1064, 355 y 266nm.
- 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 30nm, pero con alta sensibilidad .

7. BIBLIOGRAFÍA

1. 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.
2. BÄUERLE, D. ; Laser Processing and Chemistry, 2000, Springer-Verlag, 3^a ed., Berlin , pp. 788.
3. BOUMANS, P. W.; Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part 1 Methodology, Instrumentation and Performance, 1987, John Wiley & Sons , New York, p 393-401.
4. BYE, C.A; SCHEELINE, A. ; Sahs-Boltzmann Statistics for Determination of Electron Temperature and Density in Spark Discharge Using an Echelle/CCD Sistem, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, pp.2022-2039.
5. CANAVAN, G.H.; *et al.*, 'CO₂ Laser Air Breakdown Calculation', *IEEEJ.Quantum Electron*, 8, 1972, pp.564.
6. CREMERS, D.A. ; BARFIELD II, J.E. ; KOSKETO, A.C.; *Appl. Spectrosc.* 49, 1995, pp. 857.
7. CREMERS, D.A. ; RADZIEMSKI, L.J. ; LOREE, T.R. ; Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 ,1984, pp. 721–729.

8. DEBRAS, J. ; LIODEC, N. ; De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des spectres d'emission des elements, *C.R. Acad. Sci*,1963, 257, pp.3336.
9. 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.
10. FELSKE, A.; HAGENAH, W.; LAQUA, K.; Uber einige Erfahrungen bei der Makrospektralanalyse mit Laserlichtquellen: I. Durchschnittanalyse metallischer Proben, *Spectrochim. Acta Part B* 27, 1972, pp.1.
11. GOMBA, J.M.; *et al.*, *Spectrochim. Acta B*, 56, 2001,pp. 695–705.
12. GONDAL, M.A. ; *et al.*, Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy, *Talanta* xxx, 2006, xxx–xxx.
13. HERNANDEZ, S.; JELAMBI C.; Evaluación S.A.R.A de alimentaciones al proceso de coquización retardada, 2001.
14. JAIMES, E.; *Tesis de grado*: Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, LEAM, 2005.
15. HECHT, E.; *Optica*, 2000, ADDISON WESLEY, 3ª ed. Madrid, pp. 594.
16. 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.

17. KLEINA, S.; *et al.*, LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass, 2004.
18. Li, T.; *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 186, 2001, pp. 225–233.
19. MAGYAR, B. ; Guidelines to Planning Atomic Spectrometric Analysis, *Elsevier*, 1982.
20. MAIMAN, T.H.; Simulated optical radiation in ruby, *Nature*, 1960, 187, pp. 493–494.
21. MAKER, P.D.; TERHUNE, R.W.; SAVAGE, C.M.; Optical third harmonic generation, Proceedings of third International Conference on Quantum Electronics, Columbia University Press, 2, 1994, New York, pp. 1559.
22. MEEHAN, E.J.; Treatise on Analytical Chemistry, 1997, 2^a ed., parte I, vol. 7, capítulo 1.
23. MILNER, I. ; Analysis of Petroleum for Trace Elements, Pergamon Press, Oxford, 1963.
24. [http: www.nist.gov/](http://www.nist.gov/),
25. 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.
26. POZHIDAEV, V.N. ; Fatievskii, A.I. ; Optical Breakdown Thresholds in Liquid Water and Micron Size Water Droplets Exposed to Single Laser Pulses, *Sov. J. Quantum Electron*, 11, 1981, pp.65-68.

27. RADZIEMSKI, L.J.; From Laser to LIBS, the path of technology development, *Spectrochimica. Acta part B* 57, 2002, pp. 1109-1113.
28. RADZIEMSKI, L.J.; LOREE, T.R.; Laser-induced breakdown spectroscopy: time-resolved applications, *J. Plasma Chem. Plasma Proc*, 1981, pp. 281–293.
29. RINALDO, C.A.; FERRERO, J.C. ;*Spectrochim. Acta B*, 56, 2001,PP. 1419-1429.
30. ROSENWASSER, S.; *et al.*, *Spectrochim. Acta B*, 56, 2001,pp. 707–714.
31. SABSABI, M.; CIELO, P.; Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 49, 1995, pp. 499-507.
32. SCHOLTENA, J.H.; *et al.*, Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection, 2003.
33. SIMANZHENKOV. V. ; IDEM, R. ; Crude oil chemistry, Marcel Dekker, 2003, New York.
34. SKOOG, D.A. ; West, D.M. ; Holler, F.J. ; Quimica analitica, 1995, Mc Graw-Hill, 6^a ed., cap. 24.
35. SKOOG, D. A, HOLLER, F. J. *Principios de análisis instrumental*, Quinta edición, España: Mac Graw Hill, 2001. pp. 13
36. SONG, K.; LEE, Y.; SNEDDON, J.; Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 37(1), 2002, pp. 89–117.
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.

38. WEYL, G. M. ; 'Physics of laser-induced breakdown: An update', in Laser induced Plasma & Application, eds. *L.J. Radziemski*, 1989, New York.
39. WILLIAMS, K.T. ; WILSON, J.R. ; *Anal. Chem.* 1961, 33, pp. 244-245.
40. WOODROFFE, J.A.; HSIA, J.; BALLANTYNE, A. ; 'Thermal and Impulse Coupling to an Aluminum Surface by a pulsed KrF laser', *Appl. Phys. Lett.*, 3, 1980, pp. 14-15.
41. 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.
42. ZAIDEL, A. N.; *et al.*, Tables of spectral lines, tercera edición, London, Plenum, 1970.

7. ANEXO A. Espectros a 53nm con diversos pulsos

Figura A. 1. Espectro del fondo de vacío del crudo Chaparrito

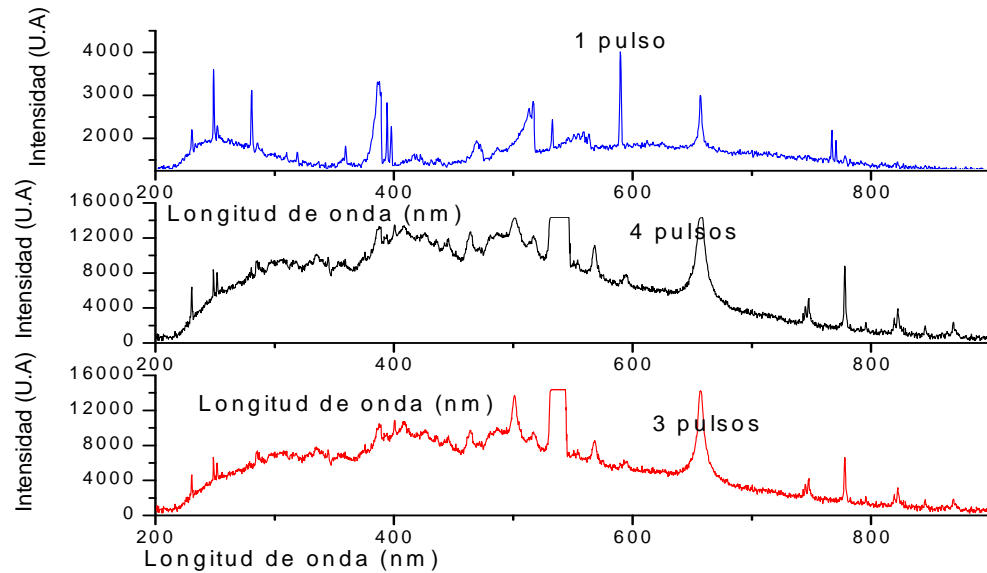


Figura A.2. Espectros del fondo de vacío del crudo Palmarito

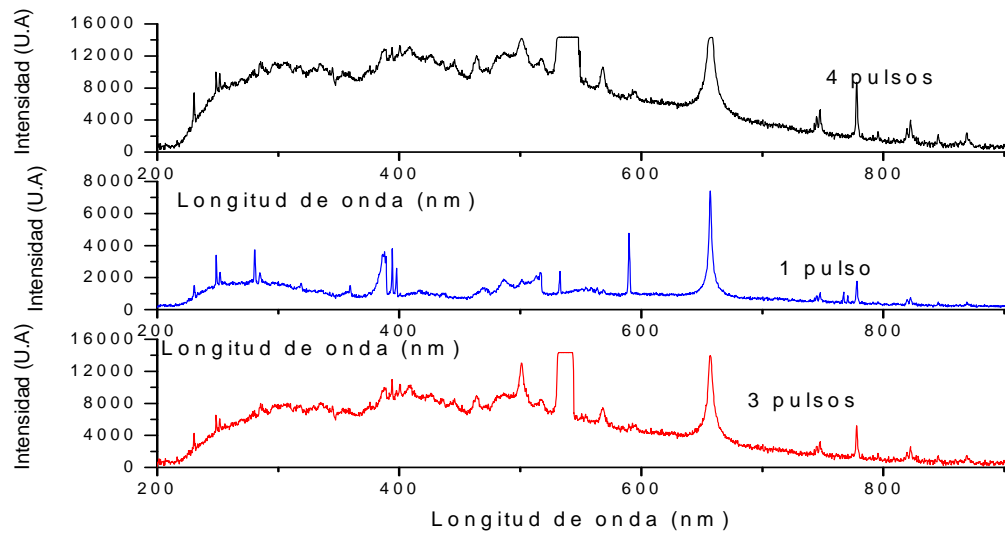


Figura A.3. Espectros del fondo de vacío del crudo Los Toros

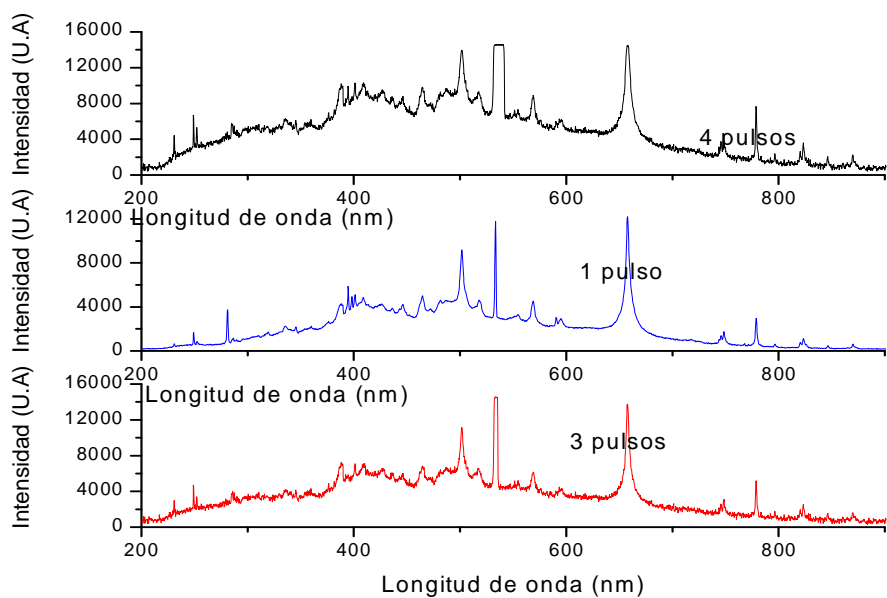


Figura A.4. Espectros del fondo de vacío del crudo Santiago

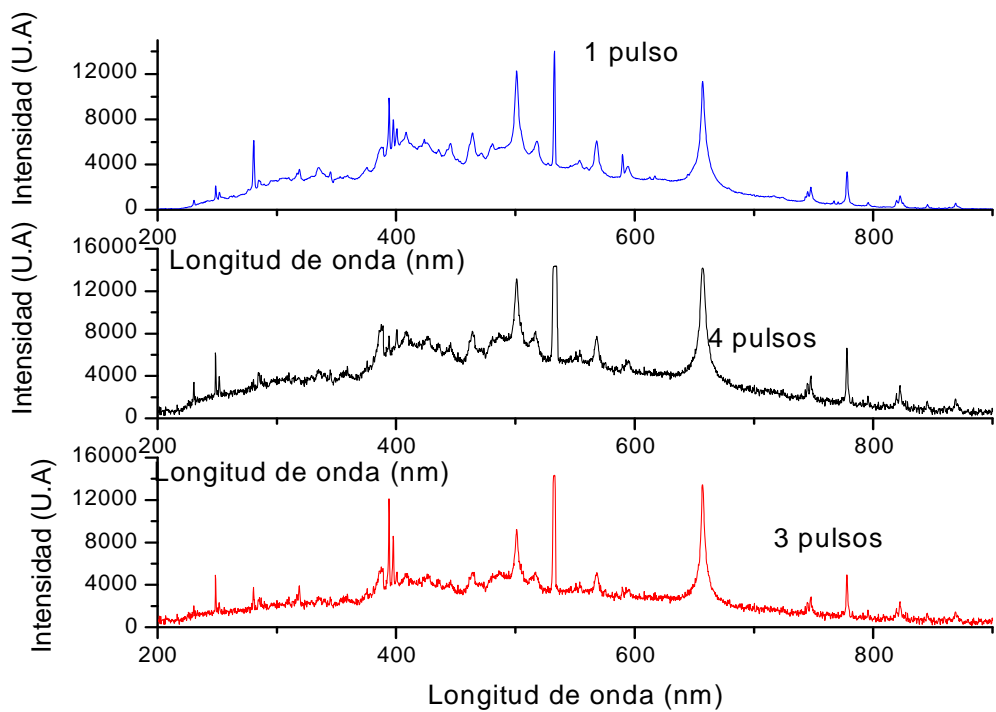


Figura A.5. Espectros del fondo de vacío del crudo Tocaria

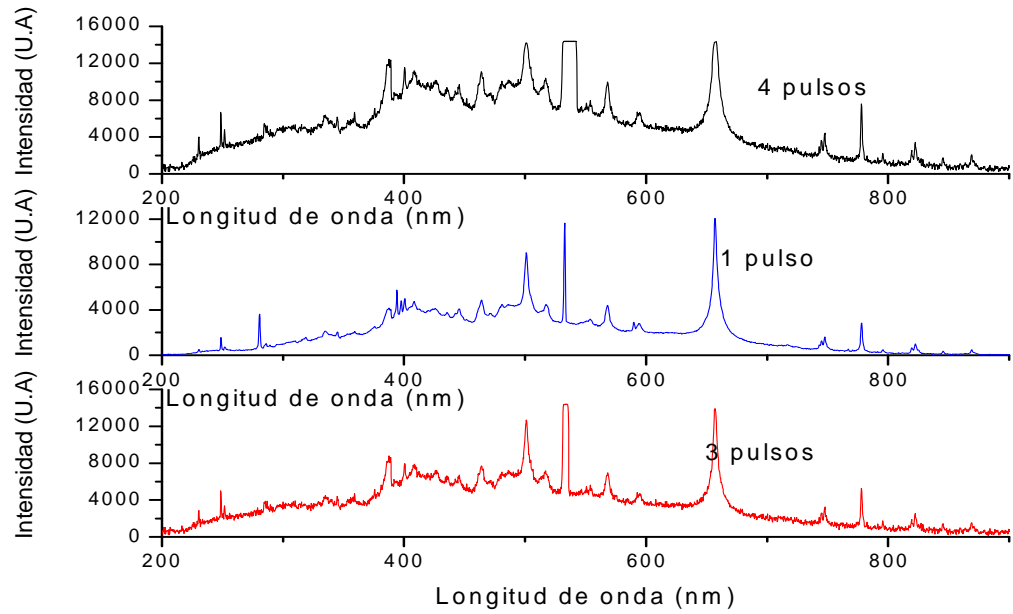


Figura A.6. Espectros del fondo de vacío del crudo Balcon

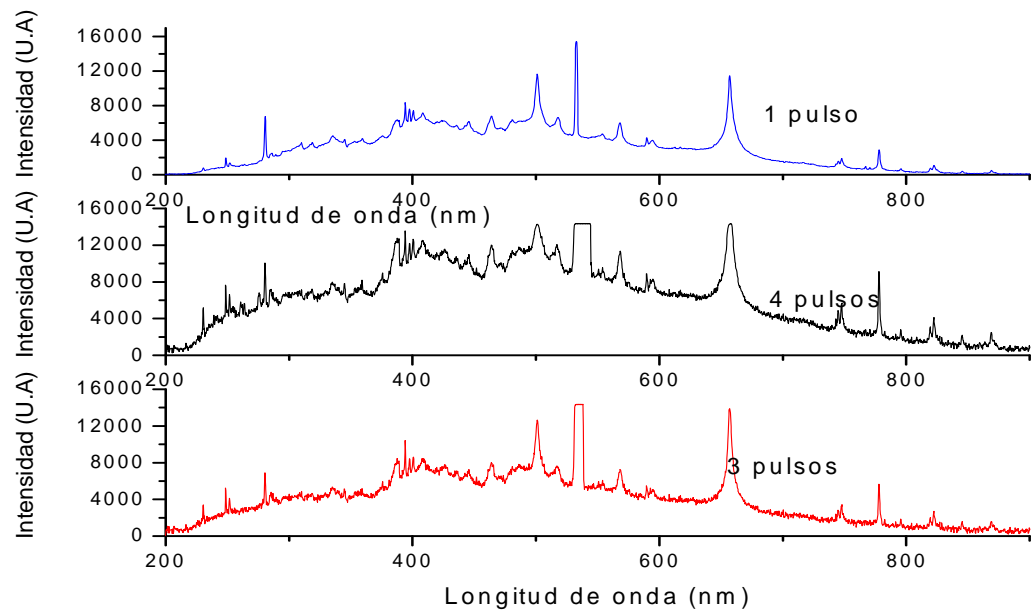
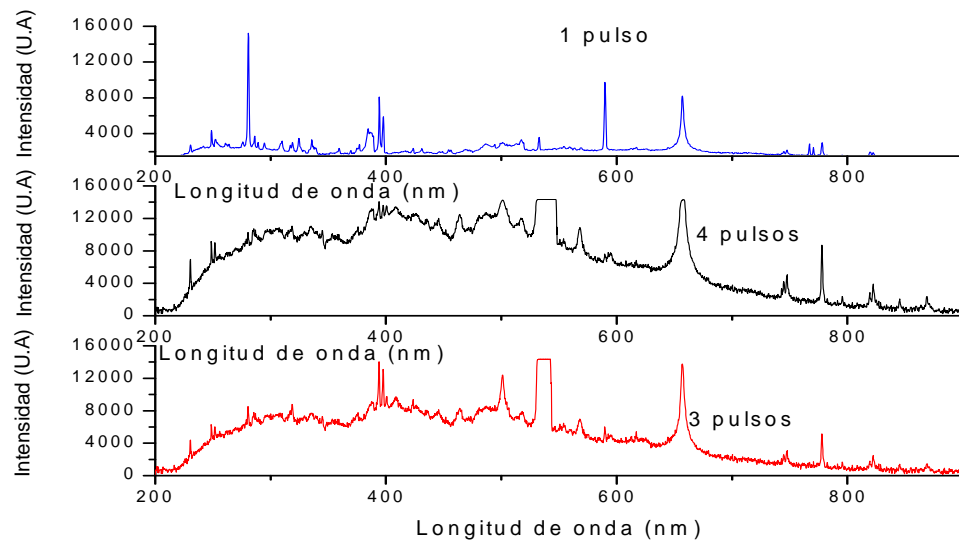


Figura A.7. Espectros del fondo de vacío del crudo Caño Garza



ANEXO B. ANALISIS ELEMENTAL DE TRAZAS EN ESPECTROS CON TRES PULSOS LÁSER.

Figura B.1. Espectro del fondo de vacío del crudo Palmarito

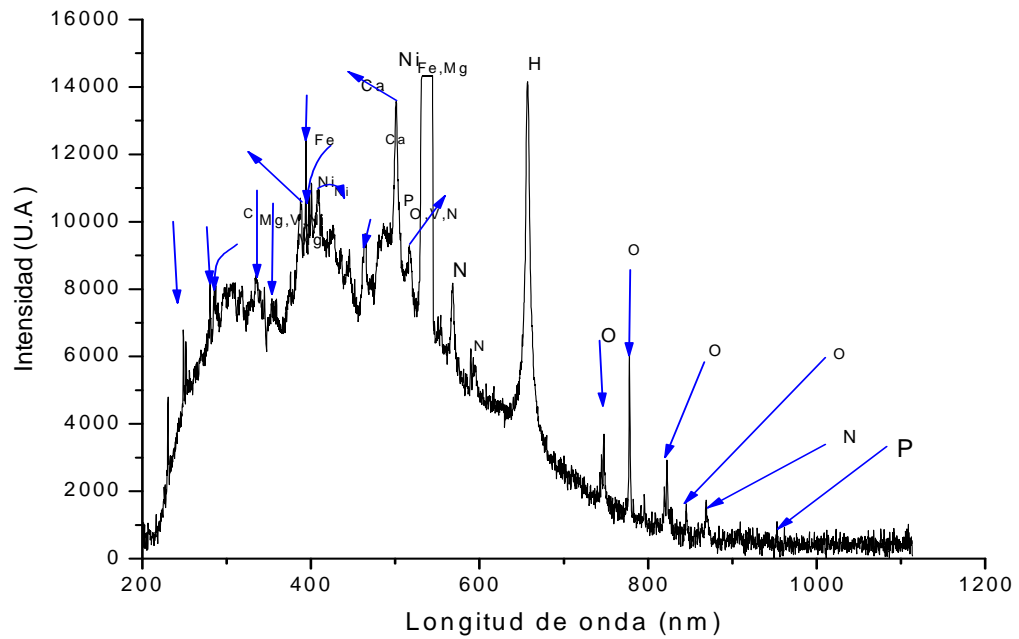


Figura B.2. Espectro del fondo de vacío del crudo Caño Garza

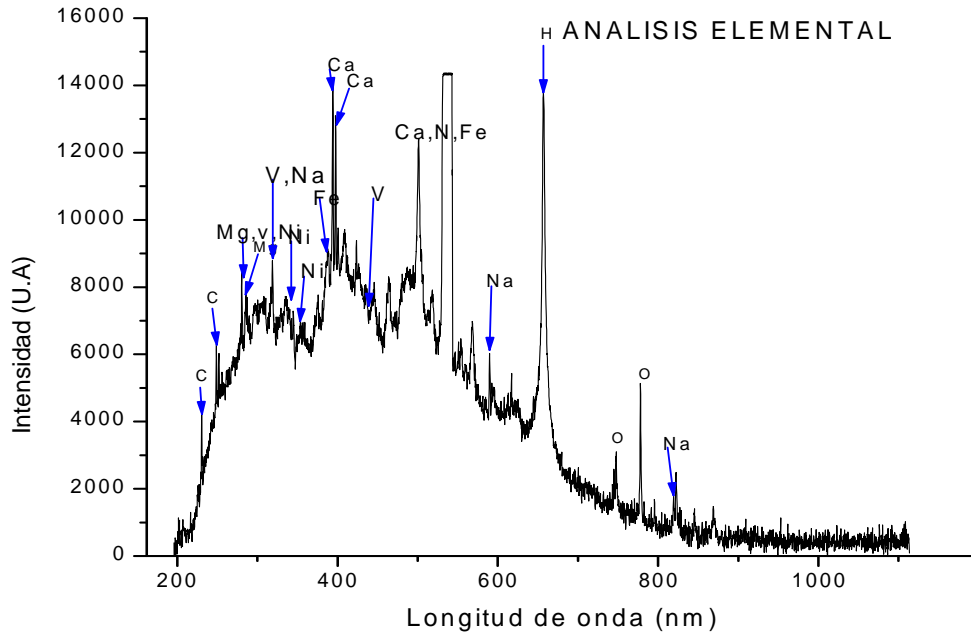


Figura B.3. Espectro del fondo de vacío del crudo Balcon

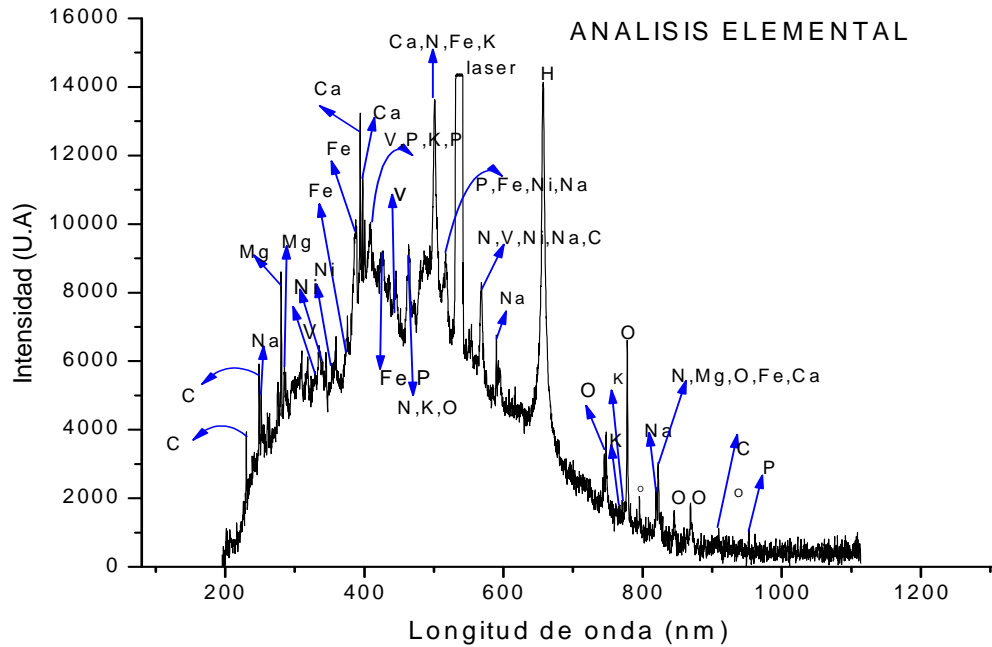


Figura B.4. Espectro con 3 pulsos del fondo de vacío del crudo Tocaria

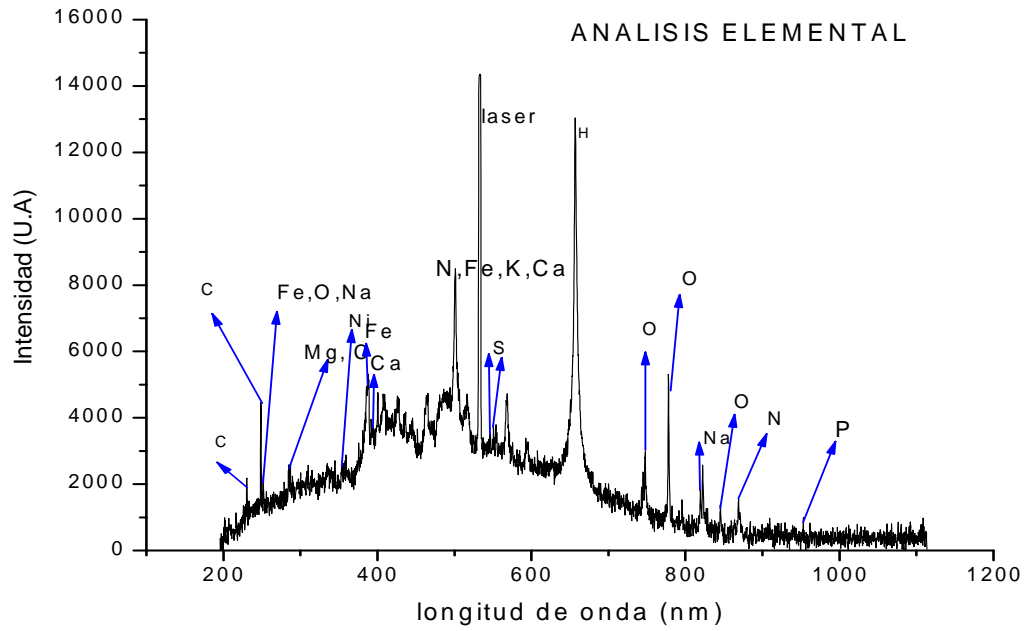


Figura B.5. Espectro del fondo de vacío del crudo Santiago

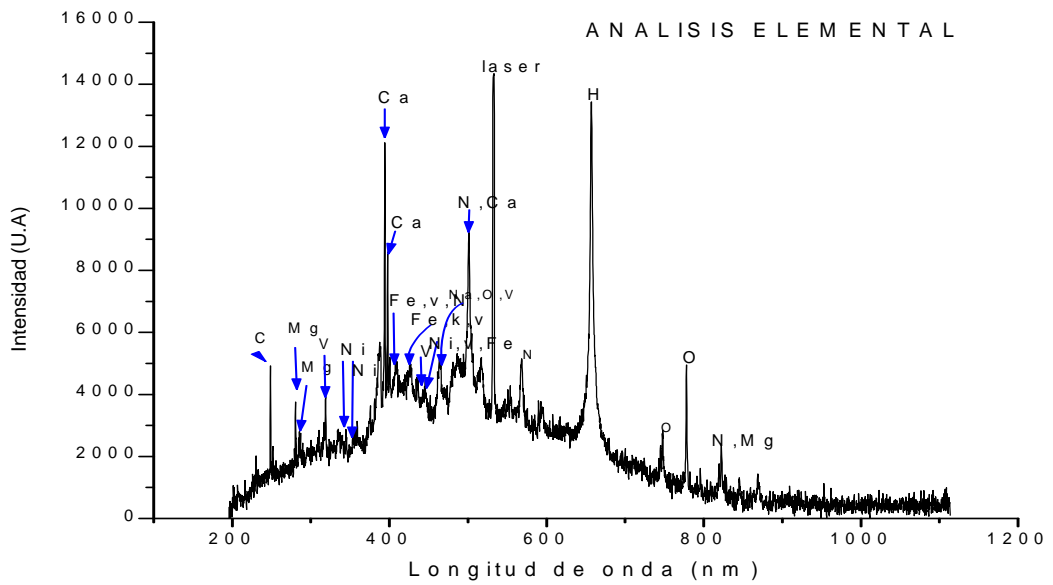


Figura B.6. Espectro del fondo de vacío del crudo Chaparrito

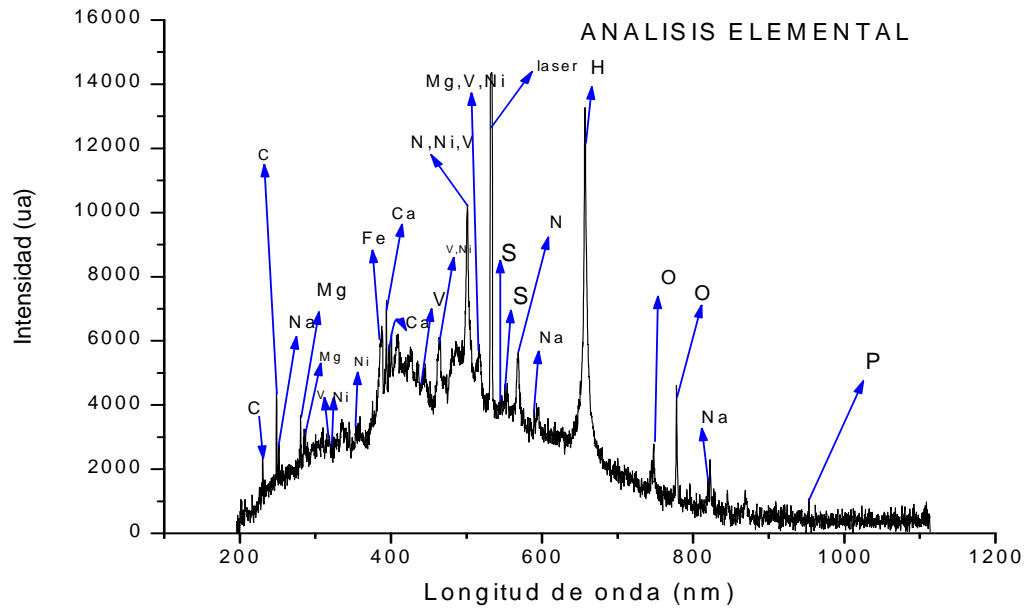
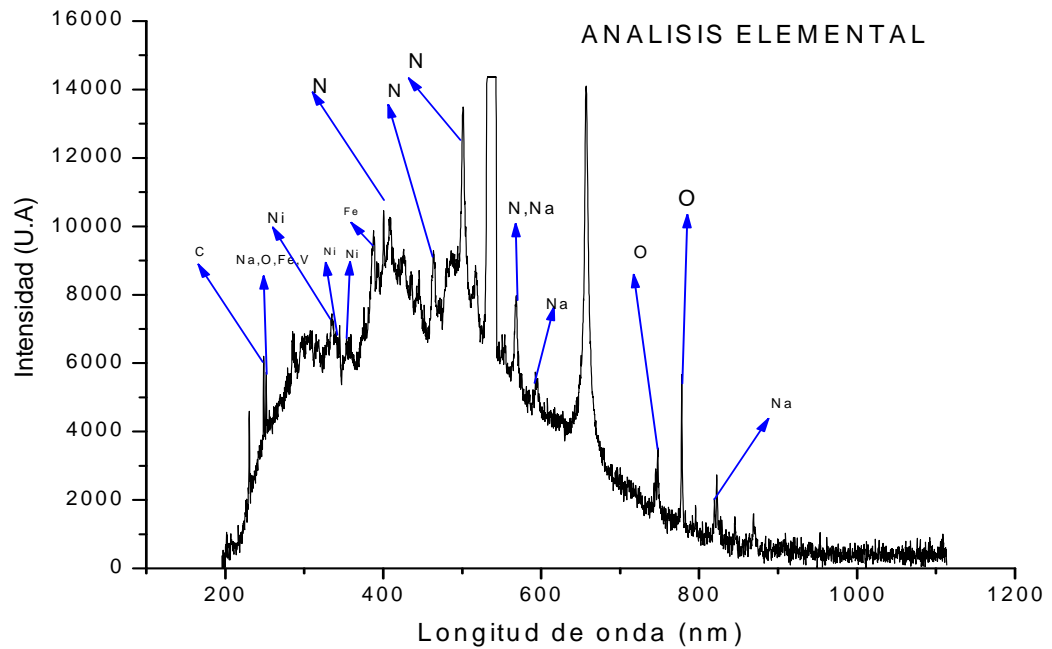


Figura B.7. Espectro del fondo de vacío del crudo Los Toros



ANEXO C. Superposición de espectros a 532nm con diversos pulsos

Figura C.1. Espectros del fondo de vacío del crudo Santiago

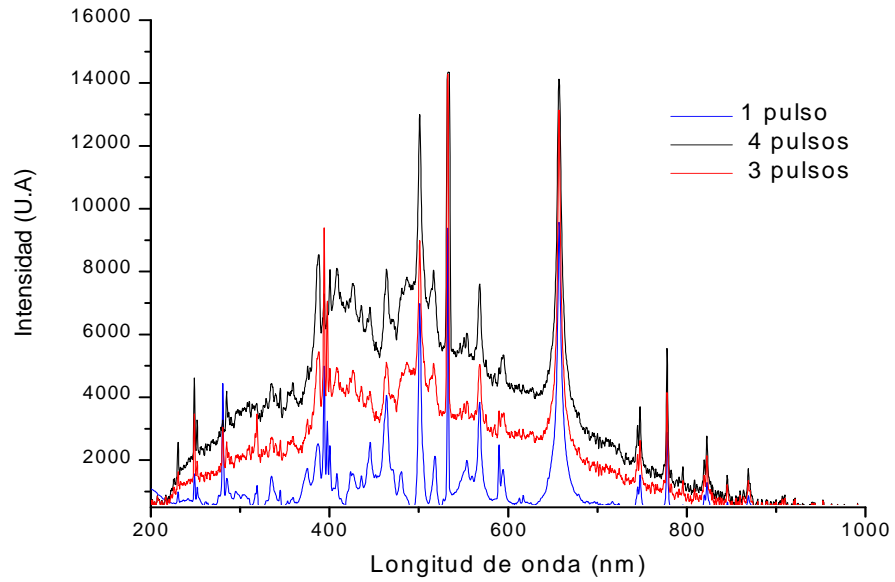


Figura C.2. Espectros del fondo de vacío del crudo Chaparrito

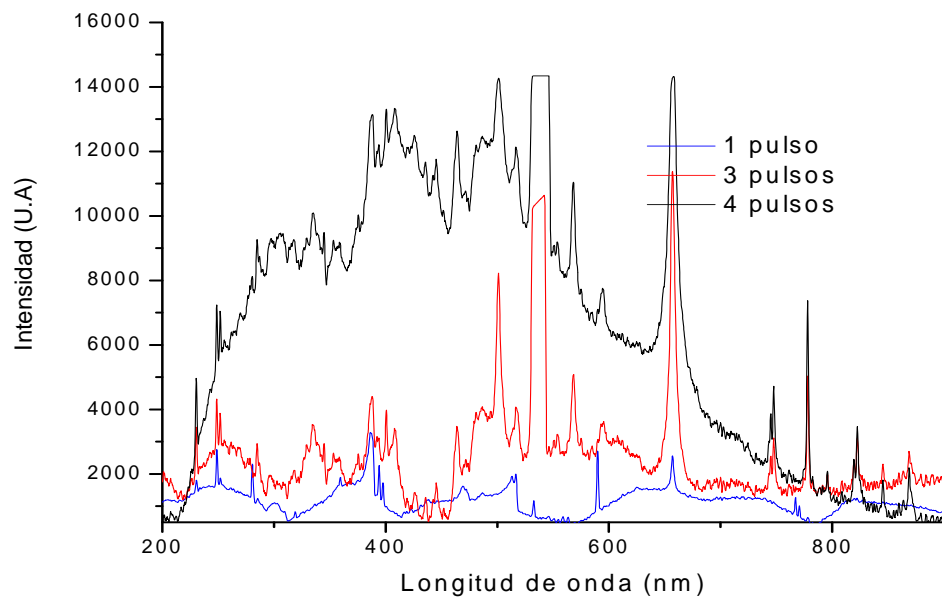


Figura C.3. Espectros del fondo de vacío del crudo Los Toros

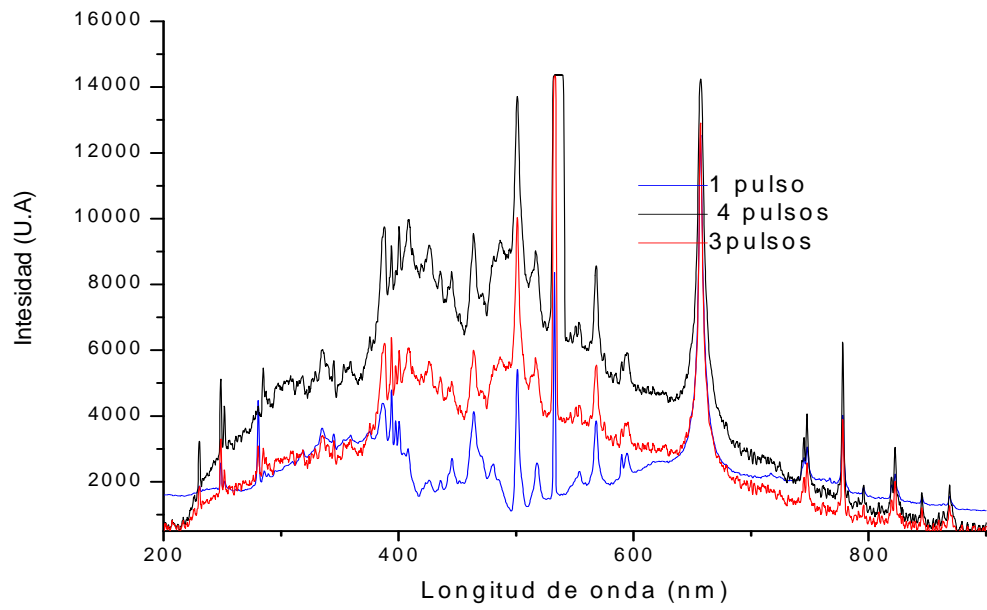


Figura C.4. Espectros del fondo de vacío del crudo Tocaria

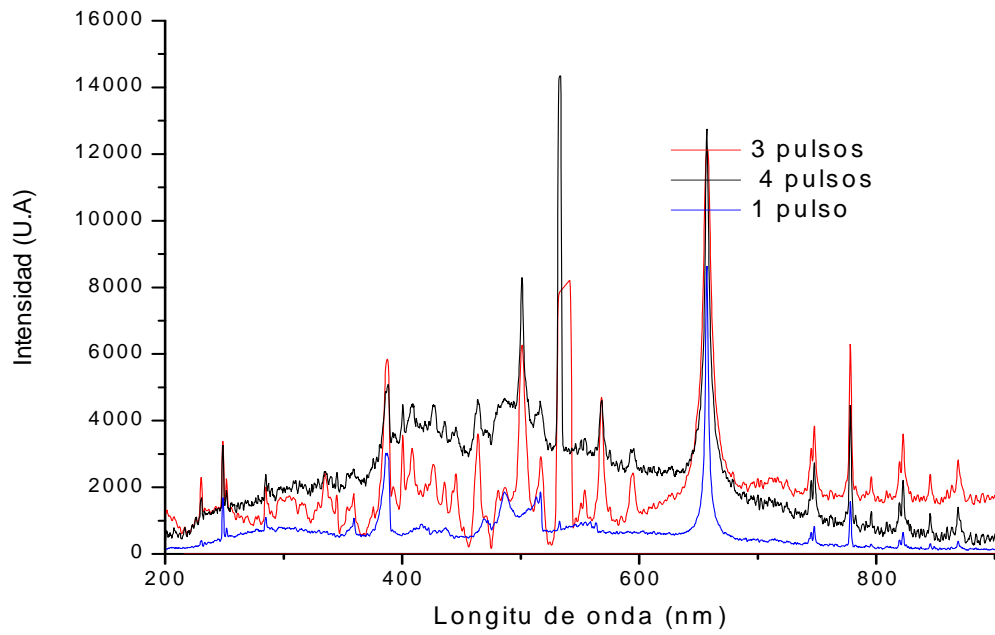


Figura C.5. Espectros del fondo de vacío del crudo Caño Garza

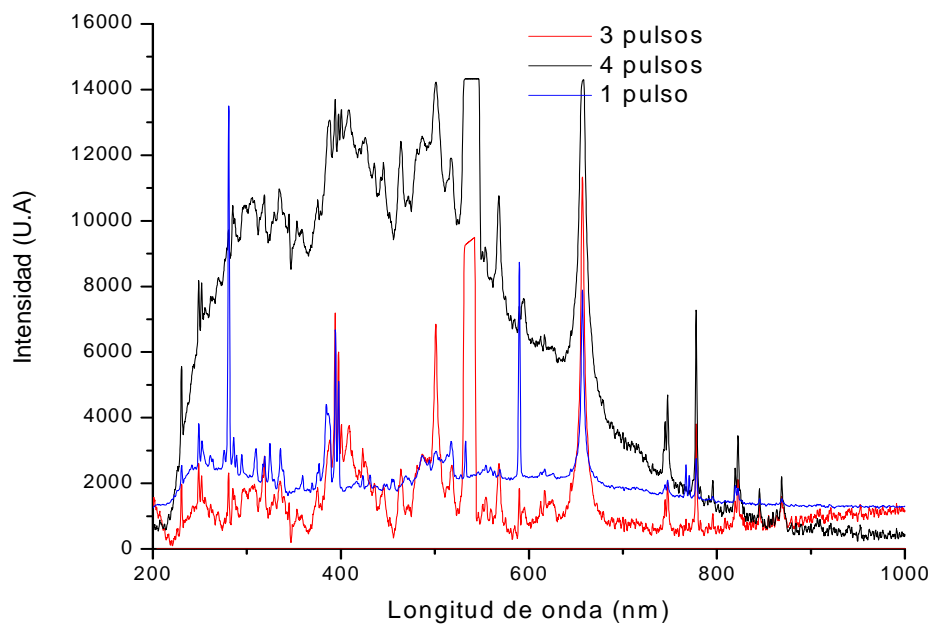


Figura C.6. Espectros del fondo de vacío del crudo Palmarito

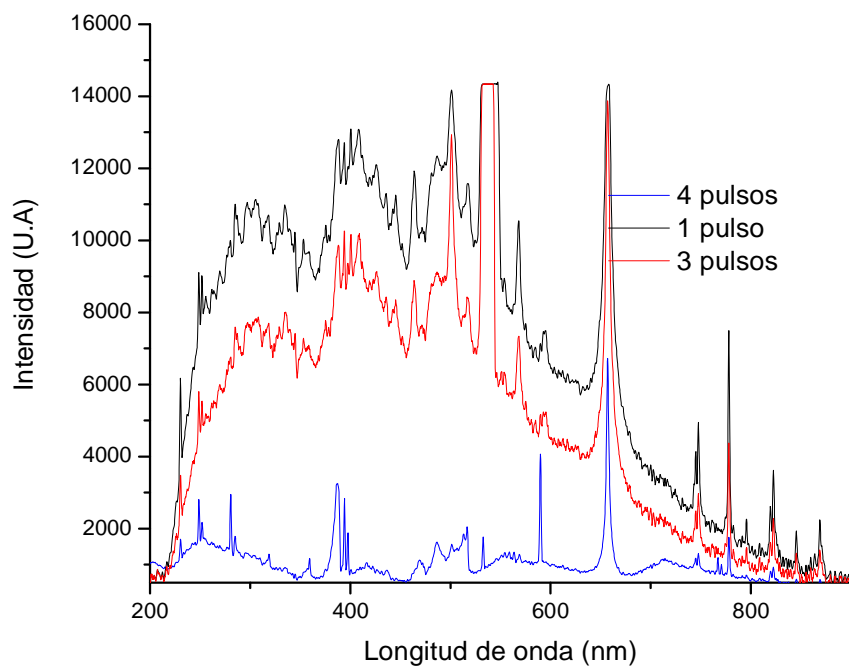


Figura C.7. Espectros del fondo de vacío del crudo Balcon a 532nm

