

ANÁLISIS ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS  
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (*LIBS*) USANDO  
UN MÉTODO CONVENCIONAL DE CALIBRACIÓN

ISABEL CRISTINA RINCÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA

2013

ANÁLISIS ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS  
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (*LIBS*) USANDO  
UN MÉTODO CONVENCIONAL DE CALIBRACIÓN

ISABEL CRISTINA RINCÓN

TRABAJO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE FÍSICO

DIRECTOR

RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ, M.Sc

CODIRECTOR

ENRIQUE MEJÍA OSPINO, Ph. D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA

2013

**Dedicatoria:**

**A Jehová quién es la porción de mi herencia y de mi copa;  
Tú sustentas mi suerte.**

**Salmo 16:5**

## **Agradecimientos:**

*Agradezco a mi madre y a mis tías, por brindarme su amor y ayuda incondicional durante mi vida.*

*A mi esposo y su familia, por creer en mí y apoyarme.*

*Al profesor Rafael Cabanzo Hernández, director de este proyecto, por la oportunidad brindada y su valiosa colaboración.*

*Al profesor Enrique Mejía Ospino, por su apoyo e instrucciones en el desarrollo del proyecto.*

*A la Doctora Diana Johana Padilla Rueda, por su gran ayuda y acompañamiento en la fase de entrega de este proyecto.*

*A los compañeros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular, por su compañerismo.*

*A la Escuela de Física, a los Profesores, compañeros y amigos de pregrado y posgrado, que contribuyeron a mi desarrollo intelectual.*

*Al Instituto Colombiano de Petróleo por facilitar las muestras caracterizadas, objeto de este estudio.*

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	13
1. CONCEPTOS GENERALES .....	16
1.1 FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS .....	16
1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA .....	18
1.2.1. Aspectos generales .....	18
1.2.2. Técnicas de emisión atómica.....	20
1.3. LIBS.....	22
1.3.1 Descripción fenomenológica .....	22
1.3.2. Espectros LIBS.....	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL .....	27
2.2 MUESTRAS DE ESTUDIO .....	28
2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS DEL TRABAJO ....	30
2.3.1. Atmósfera de la cámara de ablación.....	30
2.3.2 Tiempo de retardo en la adquisición ( <i>delay</i> ). .....	30
2.3.3 Selección de las ventanas y líneas espectrales para efectuar el análisis .....	31
2.3.4. Parámetros de trabajo seleccionados .....	31
3. RESULTADOS.....	36
3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO .....	36
3.1.1 Análisis cualitativo.....	36
3.1.2. Detección de contaminación .....	41
3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	45
CONCLUSIONES .....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	52

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA. 1. Diagrama del ciclo de vida que muestra los eventos principales en el proceso de <i>LIBS</i> .....	24
FIGURA. 2. Periodos de tiempo importantes después de la formación del plasma, durante los cuales predomina la emisión de diferentes especies .....	26
FIGURA 3. Esquema montaje <i>LIBS</i> .....	28
FIGURA 5. Superposición de espectros de fondo de vacío en aire y en atmosfera controlada, en la misma escala.....	30
FIGURA 6. Espectros <i>LIBS</i> de fondo de vacío en función del <i>delay</i> , intensidad normalizada. ....	33
FIGURA 8. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 290nm.....	37
FIGURA 9. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 315nm.....	38
FIGURA 10. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 340nm.....	38
FIGURA 11. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 390nm.....	39
FIGURA.12. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 430 nm.....	39
FIGURA .13. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 590nm.....	40
FIGURA 14. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 760nm.....	40
FIGURA 15. Espectros, a la misma escala de intensidad, correspondientes a la muestra M1. Se evidencia la detección de elementos contaminantes.....	42
FIGURA 16. Curva de calibración V ( $\lambda= 289,33$ nm) .....	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparativa de las características de la técnica <i>LIBS</i> .....	21
Tabla 2. Composición de fondos de vacío de crudos colombianos obtenidos por medio de ICP (valores suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo). ...	29
Tabla 3. Líneas espectrales usadas en el análisis .....	35
Tabla 4. Resultado del análisis cualitativo .....	40
Tabla 5. Concentraciones predichas por la curva de calibración del vanadio, $\lambda=289,33$ nm, y del níquel, $\lambda=300,25$ nm .....	46

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Espectros de vacío de crudo colombiano .....	52
ANEXO A.1. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M2 .....	52
ANEXO A.2. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M3 .....	53
ANEXO A.3. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M4 .....	54
ANEXO A.4. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M5 .....	55
ANEXO A.5 . Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M6 .....	56
ANEXO A.6. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M7 .....	57
ANEXO B. Curvas de calibración.....	58

## RESUMEN

**TÍTULO:** ANÁLISIS ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (*LIBS*) USANDO UN MÉTODO CONVENCIONAL DE CALIBRACIÓN.\*

**AUTOR:**

RINCÓN Isabel Cristina \*\*

**PALABRAS CLAVES:**

Fondos de vacío de crudo, espectroscopía de emisión atómica, ablación láser, petróleo, *LIBS*, análisis cualitativo, análisis cuantitativo.

**DESCRIPCIÓN:**

A nivel mundial se está incrementando el interés en métodos directos de Espectroscopía de Emisión Atómica (Atomic Emission Spectroscopy, AES), debido a que ofrecen alta sensibilidad, selectividad, rapidez, mínima interferencia y análisis simultáneo de elementos; entre ellos la Espectroscopía de Plasma Inducida por Láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) se diferencia por requerir poca o ninguna preparación de la muestra, poder trabajar in situ o remoto en tiempo "real", entre otras, diferencias que la califican como una alternativa eficiente para el análisis elemental.

El Laboratorio de Espectroscopía 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 el análisis elemental de Fondos de Vacío de crudos colombianos mediante la técnica LIBS, usando un método convencional de calibración. Las muestras, debidamente analizadas, fueron suministradas por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) y provienen de diferentes pozos. En este estudio se presentan los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo de fondos de vacío de crudos colombianos, utilizando la técnica LIBS, en tiempo "real" y empleando un método convencional de calibración. Se determinó la presencia de elementos propios de la matriz como son C, H, O y N, y de Fe, Mg, V, Ni, Ca, Al, Cu, Na, K, Si, y Sn.

\*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:** ELEMENTAL ANALYSIS OF VACUUM RESIDUES OF COLOMBIAN CRUDE OILS BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (*LIBS*) AND USING A CONVENTIONAL CALIBRATION\*

**AUTHOR:**

RINCON Isabel Cristina \*\*

**PALABRAS CLAVES:** LIBS, vacuum residues, qualitative analysis, quantitative analysis, oil, spectroscopic techniques

**DESCRIPCIÓN:**

Worldwide there is increasing interest in direct methods Atomic Emission Spectroscopy (Atomic Emission Spectroscopy, AES), because they offer high sensitivity, selectivity, speed, minimal interference and simultaneous analysis of elements. Among them Spectroscopy Laser Induced Plasma (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) differs by requiring little or no sample preparation, to work on-site or remote in "real time", among others, have positioned differences as an efficient alternative for elemental analysis.

The Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy (LEAM) Industrial University of Santander has been applying various analytical techniques for different physicochemical systems. The overall objective of this work was to implement an experimental setup to perform elemental analysis of vacuum residues of Colombian crude oils by LIBS technique, using a conventional method of calibration. The samples, properly analyzed, were supplied by the Colombian Petroleum Institute (ICP) and come from different wells. In this thesis is presented the implementation of LIBS experimental setup and the results of this application, for qualitative and quantitative analysis of vacuum residues of Colombian crude oils and using a conventional calibration. The presence of C, H, O y N are reported as principal elements in the samples, and the Fe, Mg, V, Ni, Ca, Al, Cu, Na, K, Si and Sn as traces elements in the samples.

\* 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

La sustancia de interés en este estudio, son los fondos de vacío de crudos colombianos dada la gran complejidad en composición y la necesidad de realizar detección de metales en el rango de trazas, los cuales son altamente contaminantes y pueden causar dificultades en el proceso de refinación y reutilización de dichos residuos, además, su estudio puede dar pistas de la geografía o geología del lugar de extracción [1, 6, 14].

A nivel mundial, se ha incrementado el interés en métodos directos de espectroscopía de emisión atómica. Estos métodos ofrecen alta sensibilidad, selectividad, rapidez, mínima interferencia y análisis simultáneo de elementos [2, 5, 6, 8].

La espectroscopía del plasma inducido por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy *LIBS*), se destaca entre las otras técnicas, desde el punto de vista de la flexibilidad instrumental, el no requerimiento de tratamiento previo de la muestra, de no ser contaminante, de la capacidad de análisis in situ o remoto, de ser una técnica no destructiva (ng), de las medidas en tiempo “real”, entre otras. Estas singulares características, han despertado y estimulado, de manera vertiginosa su aplicación en ciencia y otros escenarios asociados con diferentes ramas de la investigación, evidenciadas por la cantidad de publicaciones reportadas [2, 5, 6, 8, 17]. Esta técnica es de interés, tanto para investigación básica como para la industria, como una alternativa rápida, no contaminante y económica, de análisis elemental, de diversos tipos de materiales. Es tal su crecimiento actual, que como aplicación más reciente, se puede mencionar su uso en combinación con la técnica de espectroscopía Raman en el estudio de geoquímica y mineralogía, en el planeta Marte. Por lo anteriormente mencionado y por la disponibilidad instrumental en el Laboratorio de Espectroscopía de

Emisión Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, progresivamente se ha implementado la técnica *LIBS* para analizar diferentes materiales de interés tecnológico [4,7, 9, 14, 18].

El objetivo de esta investigación es realizar el análisis elemental de muestras de fondos de vacío de crudo colombianos, por medio de *LIBS*. Estas muestras son suministradas y caracterizadas, por diversas técnicas analíticas, por el Instituto Colombiano de Petróleo. En esta tesis, se demuestra la aplicación de *LIBS* para el análisis de fondos de vacío y se muestran los resultados obtenidos.

El primer capítulo contiene los conceptos generales de los fondos de vacío de crudo y una breve descripción de las técnicas espectroscópicas utilizadas para análisis de materiales, lo cual conlleva una revisión bibliográfica bastante extensa. Se presentan de manera esquemática los procesos que ocurren durante un análisis *LIBS*, junto con las características por las cuales fue escogida como técnica analítica.

En el capítulo dos, se muestra el desarrollo de la metodología para la adecuación del montaje experimental *LIBS* en el análisis de los fondos de vacío. Se demuestra brevemente, la escogencia de los parámetros experimentales (atmósfera de la cámara, tiempo de retardo en la adquisición espectral y selección de las ventanas y líneas espectrales). Estos parámetros fueron utilizados a lo largo del trabajo de investigación.

Los resultados, cualitativos y cuantitativos, se muestran en el capítulo 3. Se presentan los datos asociados a una única muestra y un elemento, los demás son presentados en los anexos. A su vez, se demuestra la capacidad de *LIBS* como técnica de análisis cualitativo al detectar contaminación de las muestras, después de su análisis.

Finalmente, en el capítulo cuarto se presentan las conclusiones de este estudio. A la pregunta inicial de este trabajo: ¿Es posible analizar, cualitativa y cuantitativamente, muestras de fondo de vacío de crudos colombianos, mediante la técnica LIBS, utilizando métodos convencionales de análisis?, es posible responder que la aplicación de la técnica LIBS para el análisis de fondos de vacío, es una alternativa de interés para la caracterización de elementos por la concordancia de los datos obtenidos en este trabajo con los valores de referencia.

# 1. CONCEPTOS GENERALES

## 1.1 FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos: básicamente contiene carbono (C), en concentraciones superiores al 80%, hidrógeno (H) en cantidades inferiores al 14%, además de diversos heteroátomos (1–5,5%), entre ellos metales<sup>1</sup>. Las concentraciones de los metales, usualmente, varían en un amplio rango desde unas pocas ppm a más de 1000 ppm<sup>2</sup>. La importancia del análisis de los metales en el crudo, radica en el hecho de que son altamente contaminantes y durante el proceso de extracción y refinación, pueden causar dificultades (por ejemplo oxidación y taponamiento de tuberías)<sup>3 4</sup>. Además, el estudio de ellos, puede dar pistas de la geografía o geología del lugar de extracción, sirviendo de base para la toma de decisiones y/o acciones correctivas durante la producción y refinación.

En la refinación del petróleo crudo, el primer paso es la separación de éste en sus fracciones (gas, gasolina, etc.). Este primer proceso, conocido como “*destilación primaria*” o “*destilación atmosférica*”, se hace por medio de calentamiento ( $\approx 300^{\circ}\text{C}$ ), en torres de fraccionamiento. Las fracciones que se obtienen son las más valoradas, se conocen como “*fracciones livianas*”. Los residuos de la destilación primaria, son sometidos a otro proceso de destilación, que se realiza a bajas presiones, se conoce como “*destilación al vacío*”. Éstas son las fracciones de menor demanda y precios más bajos, se conocen como “*fracciones pesadas*”. Se denominan fondos de vacío (FV), a los residuos de las fracciones pesadas del

---

<sup>1</sup> Sánchez, M. (2007). *Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)* (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.

<sup>2</sup> Ali, M.F., Abbas, S. (2006). *A review of methods for the demetallization of residual fuel oils*. ELSEVIER, Fuel Processing Technology, 87, 573 – 584.

<sup>3</sup> Ibid.

<sup>4</sup> Gondal, M. A., Hussaint, T., Yamani, Z., H., Baig, M. A. (2006). *Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Talanta 69, 1072 -1078.

crudo. Los FV son sometidos a procesos químicos y térmicos. Para la optimización de estos procesos, se requieren diversos análisis <sup>5</sup>.

En el análisis, no ha sido posible la implementación de métodos eficientes para detectar los elementos a nivel de trazas. La mayor dificultad en el análisis de estos elementos reside en su detección, motivo por el cual se realizan procedimientos que afectan la matriz. Algunos de ellos, son:

- Detección de metales mediante la incineración de la muestra: en su aplicación, se presentan pérdidas de ciertos elementos metálicos. Para remediar este inconveniente, se fijan los metales volátiles antes de la incineración, adicionando solventes a la muestra, incrementando las posibilidades de contaminación de ésta última.
- Digestión oxidativa: evita las posibles pérdidas asociadas a la incineración, pero, al ser aplicada, utiliza grandes relaciones ácido–muestra. Una desventaja de este procedimiento es el largo tiempo utilizado en la descomposición de la muestra <sup>6</sup>.

Teniendo en cuenta, los posibles inconvenientes, se está incrementando, a nivel mundial, el interés en métodos directos de espectroscopia de emisión atómica (AES: *Atomic Emission Spectroscopy*). Estos métodos ofrecen alta sensibilidad, selectividad, rapidez, mínima interferencia y análisis simultaneo de elementos. Como aplicación más reciente, se puede mencionar el uso de LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) y *Raman*, en el estudio de geoquímica y mineralogía, en el planeta Marte (proyecto de la ESA y la NASA denominado *ExoMars*).

---

<sup>5</sup> Ali, Op. cit.

<sup>6</sup> Sánchez, M. (2007). *Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)* (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.

## 1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

### 1.2.1. Aspectos generales

En este tipo de técnicas se realiza el análisis mediante el estudio de la radiación que la muestra excitada, independientemente del mecanismo de excitación, emite durante el proceso de de-excitación. Las especies excitadas (átomos e iones) se caracterizan por la emisión de radiación electromagnética (REM) de valores discretos, definidos por los estados de energía de dicha especie, y por ende, por las transiciones permitidas para éstos. Cuando se presenta una transición electrónica entre dos estados de energía en una especie excitada, se genera la emisión de un fotón, cuya energía se encuentra definida por la expresión (1) (línea espectral):

$$E_f = E_s - E_i = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

Dónde:

$E_f, E_s, E_i$  → Corresponden a las energías del fotón emitido por la especie excitada en el proceso de deexcitación, y a las de los estados electrónicos superior e inferior de ésta, respectivamente.

$h$  → Constante de Plank

$\nu$  → Frecuencia de la radiación

emitida

$\lambda$  → Longitud de onda de la radiación emitida     $c$  → Velocidad de la luz

En términos generales, para el uso de técnicas de espectroscopía de emisión atómica se requiere:

- Atomización/Evaporación de la muestra, para producir especies atómicas (neutras e ionizadas).
- Excitación de los átomos.
- Detección de la REM emitida.
- Calibración de la intensidad, para obtener la relación entre masas o concentración relativa entre los elementos de cada muestra.

- Determinación de concentraciones, masas y otras informaciones<sup>7</sup>.

La identificación de un elemento en una muestra, se realiza mediante el registro de varias líneas espectrales, ordenadas por su longitud de onda o frecuencia, que coincidan con las líneas espectrales características de dicho elemento<sup>8,9,10</sup>, éste proceso se conoce como análisis cualitativo.

La intensidad de una línea de emisión depende de la población del estado superior ( $N_s$ ), de la probabilidad de transición del estado superior al inferior ( $A_{si}$ ) y de la diferencia de energía de ambos estados, expresión (2). El análisis cuantitativo se basa en la relación entre la intensidad de la línea emitida ( $I$ ) y el número de átomos emisores ( $N$ ):  $I \propto f(N)$ , que puede expresarse por medio de la ecuación de Scheibe-Lomakin (3)

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

$$I = KC^n \quad (3)$$

Dónde:

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

$K \rightarrow$  es la constante de proporcionalidad, incluye diversos parámetros experimentales<sup>11</sup>.

Para el uso de (3) se toma como medida de la intensidad de la línea, el área bajo la curva del espectro (gráfica): Intensidad versus Longitud de Onda. Se procede

<sup>7</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1 y 3.

<sup>8</sup> National Institute of Statistics and Tables E.E.U.U. (2012). Sansonetti, J. E. y Martin, W.C. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. Recuperado de <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>

<sup>9</sup> Zaidel. (1976). *Table of Spectral Lines*. Editorial Mir. Moscú

<sup>10</sup> Fortes, F.J., Civrtníková, T., Mateo, M.P., Cabalín, L.M., Nicolas, G., y Laserna, J.J. (2010). *Spectrochemical study for the in situ detection of oil spill residues using laser-induced breakdown spectroscopy*. ELSEVIER, *Analytica Chimica Acta* 683, 52-57. Recuperado de: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

<sup>11</sup> Padilla, D. (2001). *Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo ICP* (Tesis de maestría). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander. 16-18.

a la realización de curvas de calibración con muestras con elementos de concentraciones establecidas<sup>12</sup>.

### **1.2.2. Técnicas de emisión atómica**

Entre las técnicas de espectroscopía de emisión atómica se pueden mencionar:

- La espectroscopía de emisión en Llama: La muestra se introduce a la llama como gas o solución rociada. El calor desde la llama evapora el solvente y rompe las uniones químicas creando átomos libres. La energía térmica también excita los estados electrónicos que subsecuentemente emiten REM cuando retornan al estado basal. Una aplicación de esta técnica es la regulación de los metales alcalinos para análisis farmacéuticos.
- La espectroscopía de emisión por chispa y arco es usada para el análisis de elementos metálicos en muestras sólidas. Para materiales no conductores, la muestra se mezcla con polvo de grafito, para hacerla conductora. En métodos de espectroscopía de arco tradicionales, una muestra sólida comúnmente se contamina y destruye durante el análisis. Un arco eléctrico o chispa se pasa a través de la muestra, calentando ésta a alta temperatura para excitar los átomos dentro de ella. Inicialmente, las condiciones de la chispa y el arco no eran estables, el análisis para los elementos en la muestra era básicamente cualitativo. Sin embargo, con las modernas fuentes de chispa de descargas controladas bajo una atmósfera de argón, la calidad del análisis permite hacerlo cuantitativo. Se usa generalmente en producción, en el control de calidad de fábricas de aceros y siderúrgicas.
- La espectroscopía de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES), usa un plasma acoplado inductivamente para producir átomos e iones excitados que emiten REM. Sus ventajas son los excelentes límites de detección y rango dinámico lineal, su capacidad multielemental,

---

<sup>12</sup> Padilla, D. (2001). *Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo ICP* (Tesis de maestría). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander. 22-25.

estabilidad y reproducibilidad de la señal. Entre las desventajas se pueden mencionar las interferencias espectrales, costo y gasto operativo y los preparativos de la muestra, que suele estar en fase líquida.

- La espectroscopía del plasma inducido por láser (LIBS), utiliza un haz láser de alta potencia enfocado sobre la muestra; que actúa como fuente de excitación para producir un plasma. La muestra no requiere tratamiento previo. Los análisis cualitativo y cuantitativo se realizan sobre la REM emitida en el plasma<sup>13 14</sup>.

Teniendo en cuenta, las características de las diversas técnicas, desde el punto de vista de flexibilidad instrumental, el no requerimiento de tratamiento previo de la muestra, la capacidad de multidetección y la disponibilidad instrumental, para el desarrollo de éste trabajo de investigación se ha escogido *LIBS* como técnica de trabajo (Tabla 1).

**Tabla 1. Comparativa de las características de la técnica *LIBS***

Características comunes con otras técnicas <sup>15</sup>	Características distintivas de <i>LIBS</i> <sup>16</sup>
Detección multielemental simultánea.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se considera no destructivo (~ng).</li> <li>- In situ: no necesita tratamiento para muestreo (poco o ningún tratamiento de la muestra)</li> <li>- Cuantitativa: La composición total de la muestra en una única medida</li> <li>- Sensibilidad de detección: La sensibilidad para, prácticamente, todos los elementos, es de unas pocas partes millón</li> <li>- Altamente dinámico: Los elementos de mayor concentración y las trazas, pueden ser medidos en un simple disparo láser               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resolución espacial alta (1-5µm)</li> </ul> </li> </ul>

<sup>13</sup> Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2001). Principios de análisis Instrumental. Quinta edición. McGraw-Hill/ Interamericana de España, S.A.U.

<sup>14</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1 y 3.

<sup>15</sup> Ventajas de *LIBS* en común con otras técnicas *AES*, sobre técnicas no *AES*.

<sup>16</sup> Miziolev, Op. Cit.

### 1.3. LIBS

Las características citadas, permiten considerar que *LIBS* es una técnica de medida en tiempo “real”, simple, si se requiere remota. Su potencial ha despertado y estimulado, de manera vertiginosa su aplicación en ciencia y otros escenarios asociados con diferentes ramas de la investigación, evidenciadas por la cantidad de publicaciones reportadas<sup>17</sup>. Esta técnica es de interés para la industria, como una alternativa rápida, no contaminante y económica, de análisis elemental.

#### 1.3.1 Descripción fenomenológica

Teniendo en cuenta, la literatura<sup>18</sup> se puede describir la interacción radiación-materia como un proceso muy complejo; no hay modelos que lo describan completamente. Se han observado diversas etapas: una inicial donde el material interacciona con la REM, causando la evaporación, expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos; esto genera ondas de choque, y la iniciación del plasma y su expansión, además de mezclas de éstos y otros procesos. Los modelos desarrollados para describirlo están relacionados únicamente a cambios en un parámetro. Entre los parámetros de mayor influencia se pueden mencionar la irradiancia (energía por unidad de tiempo y por unidad de área) y las propiedades termo-ópticas del material. Cuando la irradiancia del láser sobre el material es menor o igual a  $10^6 \text{ W/cm}^2$  ( $10^{10} \text{ W/m}^2$ ) y la anchura del pulso del orden de los  $\mu\text{s}$  (larga), la evaporación es el proceso dominante. La relajación fonónica es del orden de 0,1 ps, la interacción predominante es térmica, la energía óptica absorbida por la muestra es rápidamente convertida en calor, la disipación y evaporación de éste son rápidos comparados con el pulso láser. La fracción de potencia incidente que es absorbida es determinada por la profundidad de la

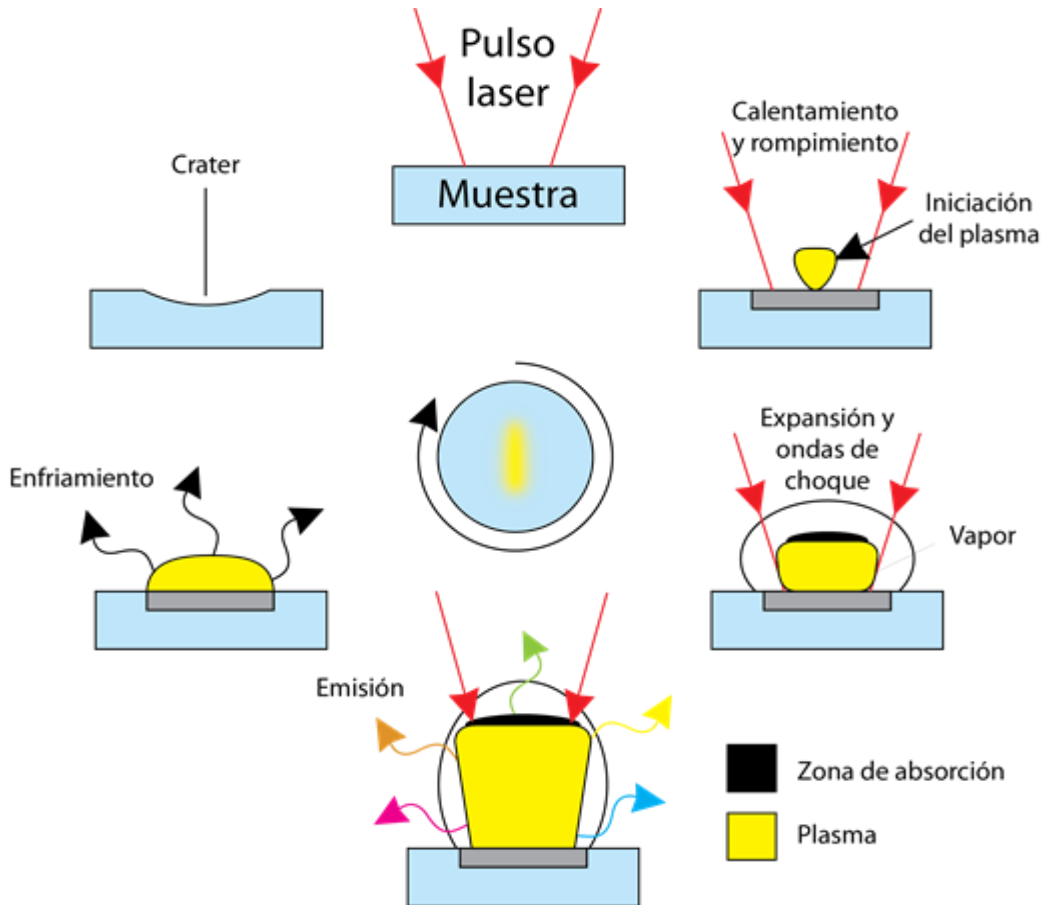
---

<sup>17</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulo 1, 3, figura 1.1.

<sup>18</sup> Russo, R. E. (1995). Laser Ablation. *Journal Appl. Spectros*, Rev. 49, 16A, lista algunos mecanismos de ablación estudiados

absorción óptica del material, esto influye la cantidad de material removido durante el pulso láser. Aunque ésta interacción se define como evaporación, la energía es distribuida en un corto tiempo y altamente localizada; los modelos termodinámicos no describen completamente la interacción. Además, las propiedades térmicas y ópticas del material afectado varían durante el pulso láser, esto dificulta predecir con exactitud la cantidad de energía acoplada al objetivo y la cantidad de masa removida. El derretimiento es común y la evaporación fraccional posible; puesto que los elementos de alta presión de vapor se enriquecen a razón de su concentración en el sólido. Increíblemente, la evaporación es considerada el caso fácil de la interacción láser–materia.

FIGURA. 1. Diagrama del ciclo de vida que muestra los eventos principales en el proceso de LIBS<sup>19</sup>



Fuente: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1, p 10

Con la incidencia de un haz láser pulsado (*Q-switched*), de ancho temporal corto ( $\leq$  ns), y con irradiancia del orden de  $\leq 10^9$  W/cm<sup>2</sup> ( $10^{13}$  W/m<sup>2</sup>), la superficie se calienta instantáneamente ( $t <$  ns) (Fig. 1). La muestra excede su temperatura de evaporación a través de diferentes mecanismos y la disipación de energía (por medio de la evaporación de la superficie) es lenta con relación al pulso láser. Antes de que la capa de la superficie pueda evaporarse, las capas de material por

<sup>19</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1, p 10, figura 1.6.

debajo de la superficie aumentan su temperatura y presión, superando los valores críticos, causando la explosión violenta de la superficie, conocida como “ablación láser”. El material extraído en la ablación es disociado, excitado e ionizado con la fracción del pulso láser que continua incidiendo sobre el volumen focal, iniciándose un plasma en la superficie de la muestra<sup>20 21</sup>.

El plasma inicialmente formado (primeros ns), recibe radiación del haz láser incidente, aumentando su energía, se incrementan su temperatura y presión, inicia su expansión en todas las direcciones a partir del volumen focal. Debido a la gran diferencia de presión entre el plasma y el medio, se genera una onda de choque, que se percibe como una explosión<sup>22</sup>. Este plasma actúa como pantalla, entre la radiación y la muestra durante el resto de la interacción. Durante todo este proceso, el plasma emite REM. En el plasma las especies excitadas se de-excitan emitiendo radiación, los electrones y los iones se recombinan para formar átomos neutrales, y algunos de estos se recombinan para formar moléculas. La energía escapa a través de radiación y de conducción<sup>23</sup>. Una vez finalizado el pulso láser, el plasma se enfría, decae y se extingue; en la muestra queda un cráter en el lugar de donde se extrajo el material. Esta interacción explosiva es descrita como “no térmica”; no suele observarse derretimiento alrededor del cráter. La evaporación fraccional es despreciable, la composición del plasma es estequiométricamente representativa de la muestra<sup>24 25</sup>.

### 1.3.2. Espectros LIBS

La información en LIBS se obtiene del registro de la REM emitida del plasma. En la figura 2 se presenta esquemáticamente el desarrollo temporal del plasma. El pulso láser que incide sobre la muestra, ( $\tau=10$  ns). La primera etapa de vida del

---

<sup>20</sup> Russo, R. E. (1995). Laser Ablation. *Journal Appl. Spectros*, Rev. 49, 14A – 28A.

<sup>21</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1 y 3.

<sup>22</sup> Alvira, F. (2010). Espectroscopia de plasmas inducidos por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.

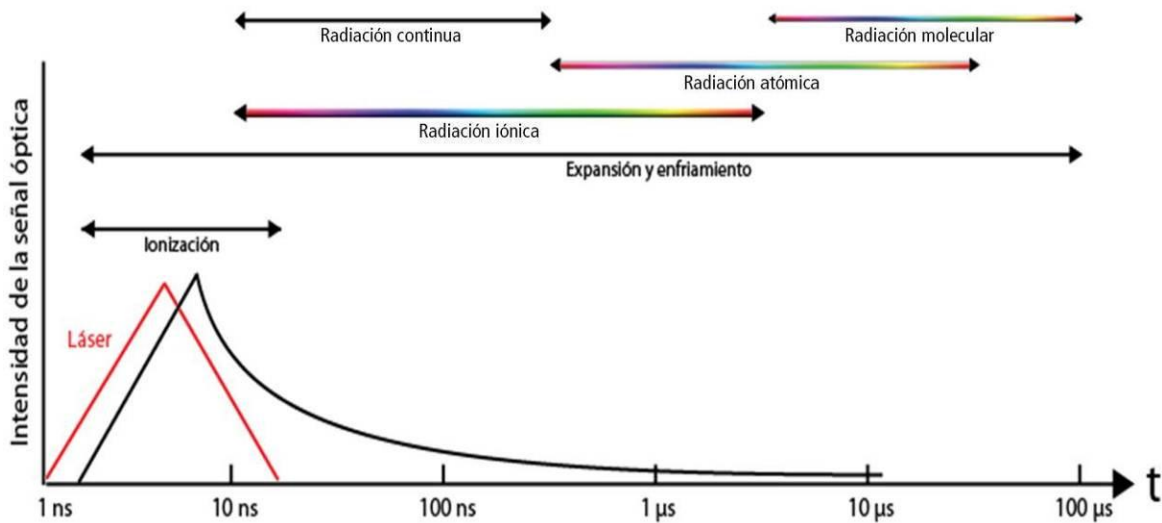
<sup>23</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Capítulos 1 y 3.

<sup>24</sup> Ibid.

<sup>25</sup> Russo, R. E. (1995). Laser Ablation. *Journal Appl. Spectros*, Rev. 49, 14A – 28A.

plasma es dominada por una emisión continua. Esta radiación se origina como consecuencia de las altas temperaturas y densidades (electrónica e iónica) del plasma; es una combinación de diversos procesos (*Bremsstrahlung* y procesos de recombinación electrón-ion). Al disminuir el continuo, predomina una emisión de origen iónico y atómico. Posteriormente, se registran emisión de radiación iónica, atómica y molecular. Poco tiempo después, se observa radiación atómica y molecular; y por último, la radiación del plasma es dominada por la emisión de radiación molecular hasta la extinción del mismo<sup>26</sup>. La energía e intensidad de la radiación decrecen con el tiempo. En términos generales, en los estudios analíticos *LIBS* un parámetro a tener en cuenta para la colección de los espectros, es el  $t_d$  (*delay* o retardo), que es tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la observación o adquisición de la luz del plasma; esto permite coleccionar información de la zona espectral de interés.

**FIGURA. 2.** Periodos de tiempo importantes después de la formación del plasma, durante los cuales predomina la emisión de diferentes especies<sup>27</sup>



<sup>26</sup> El tiempo de vida del plasma es variable, esta representación es de un estudio particular.

<sup>27</sup> Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006). Cambridge University press : *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Fundamentals and applications*, Cap. 1, p 7, figura 1.4(a).

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la figura 3 se representa esquemáticamente el sistema experimental utilizado. Consta de un láser Nd:YAG, en modo *Q-switched*, operando en el fundamental (1064 nm) con un ancho temporal de 8 ns y energía máxima de 94,15 mJ por pulso. Este haz es enfocado sobre la muestra, por medio de una lente de cuarzo ( $f=20$  cm). La muestra es ubicada en una celda de ablación (portamuestras) que permite hacer estudios en ambientes controlados. El posicionamiento de la muestra se controla por medio de una combinación de una plataforma de traslación horizontal de tornillo micrométrico y un sistema semiautomatizado que consta de motores de rotación paso a paso y software diseñado en el laboratorio<sup>28</sup>, que permiten trasladar y rotar la muestra durante el proceso de adquisición de datos (Fig. 4). La colección óptica del plasma se hace por medio de una fibra óptica. Para la detección y colección de la señal, se utilizó un espectrógrafo modelo Shamrock SR 500i de Andor Technology, de rango espectral 200-1100 nm y resolución 0.05 nm/pixel, acoplado a un detector ICCD Star 720 Gen II de Andor Technology, junto con el software de adquisición y procesamiento de datos.

En la figura 4A se observa una muestra de fondo de vacío en el porta muestra, antes del estudio. La figura 4B, es la muestra después de ser irradiada, con un único pulso láser por punto. Se puede ver en detalle el patrón dejado por los pulsos láser sobre la muestra, cuando ésta es desplazada, lo que permite tener control pleno sobre el número de disparos láser en cada punto de la muestra.

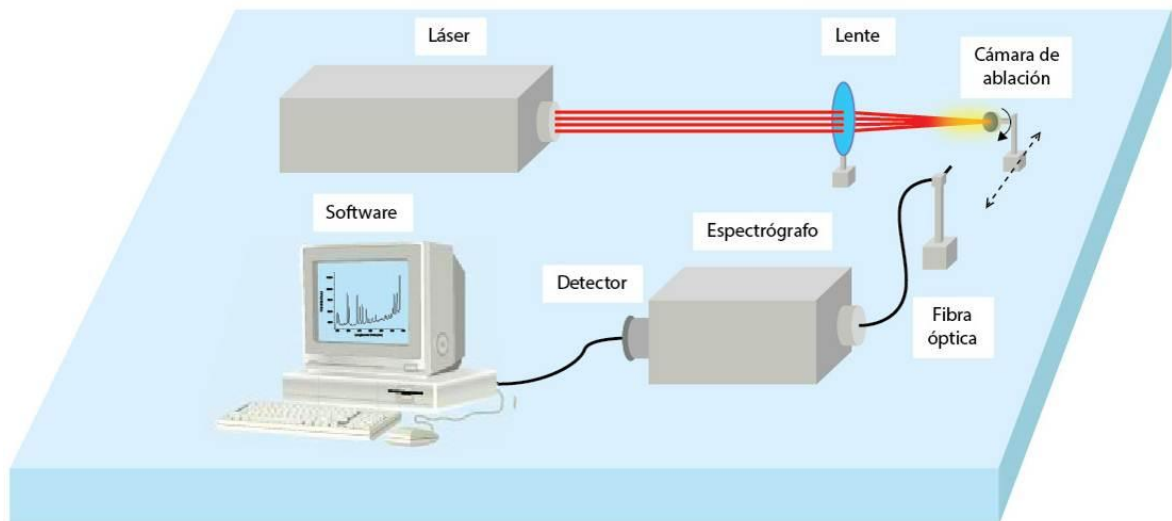
---

<sup>28</sup> Ortiz, H., Blanco F. (2005). *Análisis de elementos en Carbones Colombianos por LIBS y LA-ICP-AES* (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.

## 2.2 MUESTRAS DE ESTUDIO

Para la construcción de las curvas de calibración y para verificar la capacidad analítica, se usaron cinco muestras cedidas por el Instituto Colombiano de Petróleo (Fig. 4A). La preparación de las muestras fue mínima, se fundieron a temperatura controlada sin superar los 60°C para evitar la descomposición<sup>29</sup>, y se vertieron en porta muestras de acero de 2,4 cm de diámetro y 5 mm de profundidad. Estas muestras fueron analizadas previamente<sup>30</sup>, su composición se da en la tabla 2.

FIGURA 3. Esquema montaje LIBS



*Fuente: autor de proyecto*

<sup>29</sup> Sánchez, M. (2007). *Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)* (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.

<sup>30</sup> Castillo Rojas, A.J. (2010). *Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por ablación láser acoplada a espectroscopia de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (LA-ICP-AES)* (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.

FIGURA 4. Fondo de vacío de crudo colombiano en el porta muestra. A) Sin irradiar,  
irradiar,



B) irradiada utilizando el sistema de posicionamiento semiautomático.

**Tabla 2.** Composición de fondos de vacío de crudos colombianos obtenidos por medio de ICP (valores suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo).

Elemento	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

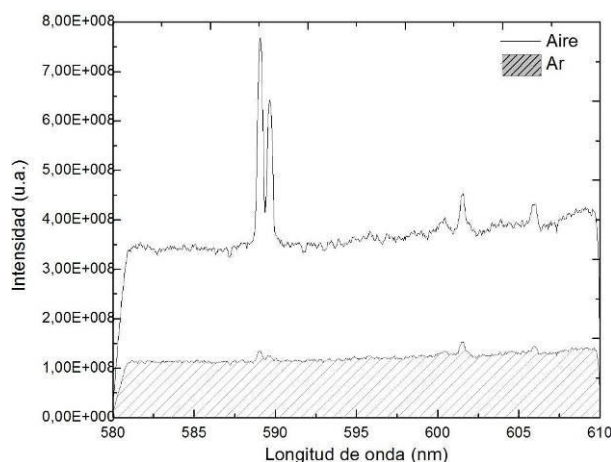
Nota: Todas las composiciones se dan en contenido de mg/kg

## 2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS DEL TRABAJO

### 2.3.1. Atmósfera de la cámara de ablación

Un parámetro estudiado es la atmósfera en la cámara durante el proceso de ablación. Se evaluó el uso de argón (Ar) (Fig. 5) y aire (sin control de atmósfera). El flujo de Ar, inicialmente se controló por medio de una válvula de presión y posteriormente, fue inyectado con una aguja. Se escogió el doblete del sodio (Na) porque es una línea de gran intensidad y sensibilidad. Los resultados obtenidos, indican que se obtienen mejores espectros, es decir, mayor intensidad en las señales analíticas, en aire, sin atmósfera controlada.

FIGURA 5. Superposición de espectros de fondo de vacío en aire y en atmosfera controlada, en la misma escala.



### 2.3.2 Tiempo de retardo en la adquisición (*delay*).

Una vez definida la atmósfera de trabajo, se realizó un estudio en función del retardo de adquisición (0,5-7,5  $\mu$ s, en paso de 1  $\mu$ s) del espectro. Se tomó como centro de detección en 290 nm (CC 290). En la figura 6, se presentan los espectros normalizados en intensidad, para efectos comparativos, y en la figura 7

se muestran los espectros sin normalizar, en la misma escala. En **td=0,5  $\mu$ s** se observan las líneas de Mg(II): 279,55 y 280,27 nm, aunque se observa el mayor valor de fondo, la relación señal ruido es baja. En **td=1,5  $\mu$ s**, la relación señal ruido de las líneas de Mg (II) se incrementa (279,55 nm, y 280,274 nm). Simultáneamente, se observan las líneas de Mg(I) 285,21 nm y Si (I) 288,16 nm, algunas otras señales tienen baja intensidad, y no son distinguibles del fondo. En **td=2,5  $\mu$ s**, la intensidad tanto de las señales como del fondo se han reducido, aunque se resuelven mejor las líneas y se observa aporte de otros elementos. En **td= 3,5  $\mu$ s**, se ha reducido la intensidad del espectro, se observa las señales de V(II) 292,40 y 292,46 nm; la relación señal-ruido en general es baja, y hay señales que no son distinguibles del fondo, y se observa claramente las interferencias (Mg(I) 285,21 nm). A partir de este tiempo de adquisición ( $t_d > 3,5 \mu s$ ), la relación señal/fondo es baja, las señales analíticas son poco intensas y no definidas, e incluso, algunas especies no se observan, por lo que los espectros no dan información analítica de interés. De acuerdo a lo anterior, se escoge el tiempo de retardo en la adquisición de 2.0  $\mu$ s para todos los análisis posteriores.

### 2.3.3 Selección de las ventanas y líneas espectrales para efectuar el análisis

Con el propósito de identificar los elementos que componen los fondos de vacío, se realizó un primer estudio cualitativo en el rango espectral de (200-1000 nm). Las líneas espectrales que se siguieron se resumen en la tabla 3.

### 2.3.4. Parámetros de trabajo seleccionados

Los parámetros de trabajo definidos para este estudio se resumen a continuación.

Láser	Nd:YAG (Q-switched)	$\lambda$	1064 nm
Energía/pulso (1Hz)	94,15 mJ	Modo	Single pulse

Cada espectro corresponde a la acumulación 8 pulsos láser (*single shot*) en 8 puntos diferentes de la muestra, para mejorar la relación señal-ruido y garantizar homogeneidad de la muestra. Cada medida, fue realizada 5 veces (5 espectros). Para efectos de suavizado de la señal, incremento de la razón señal-ruido, se hace un promedio sobre 5 espectros, de tal manera que cada señal corresponde a un promedio sobre 40 posiciones de la muestra.

FIGURA 6. Espectros *LIBS* de fondo de vacío en función del *delay*, intensidad normalizada.

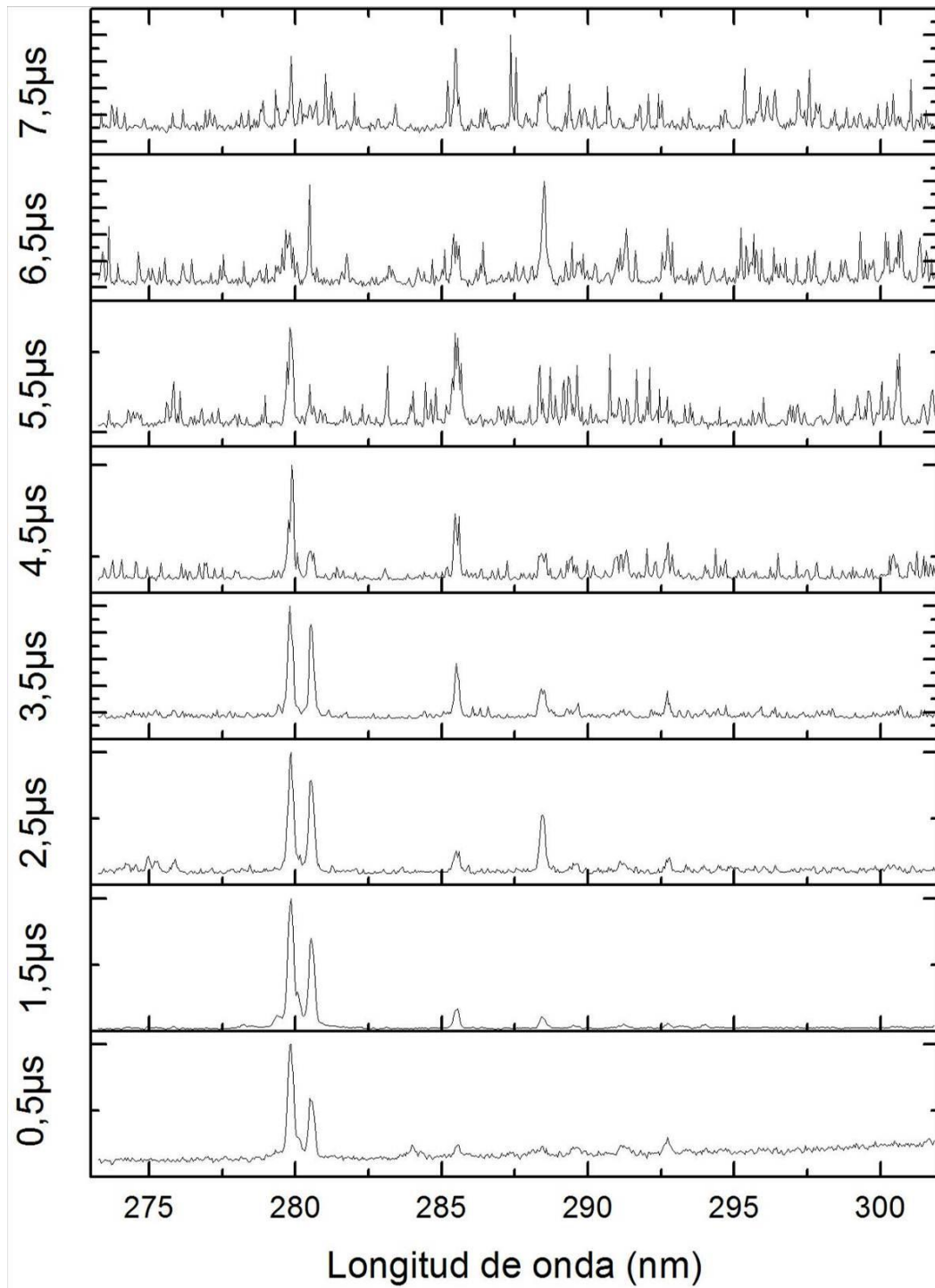
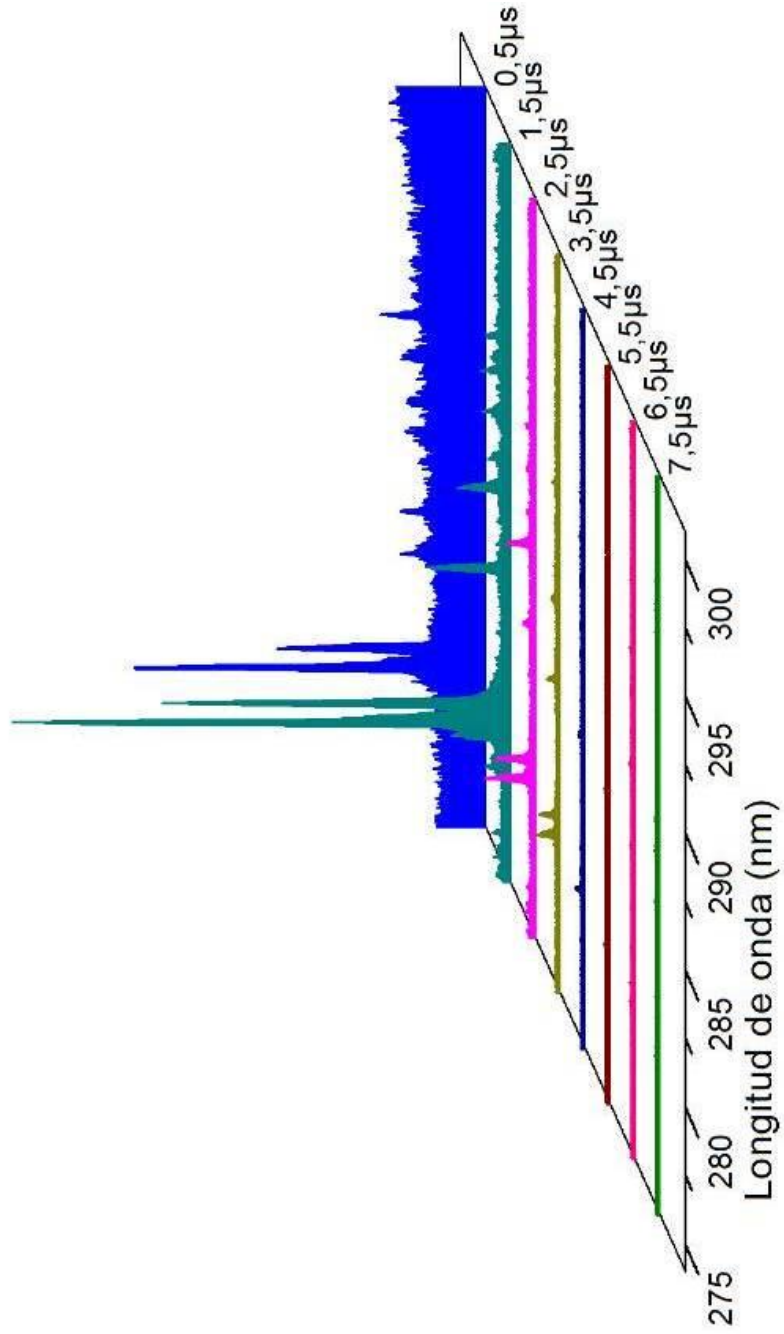


Fig. 7. Espectros LIBS de fondo de vacío, superpuestos en función del retardo o delay, en la misma escala.



**Tabla 3.** Líneas espectrales usadas en el análisis

<b>Elemento</b>	<b>Longitud de onda [nm]</b>	<b>Elemento</b>	<b>Longitud de onda [nm]</b>	<b>Elemento</b>	<b>Longitud de onda [nm]</b>
Carbono	247,86	Silicio	288,16	Hierro	275,57 358,12 371,99 373,49 373,71 374,55 382,04 385,99
Magnesio	279,55 280,27 285,2	Estaño	284 286,33	Niquel	344,62 345,84 346,16 349,29 351,5 352,45- 356,64 361,94
Vanadio	309,31 310,23 311,07 311,83 411,18 437,92	Aluminio	309,27 394,40- 396,15	Calcio	315,88 317,93 373,69 393,37 396,85 422,67
Cobre	324,75	Titanio	334,94* 336,12	Estroncio	421,55
Bario	455,40	Cadmio	479,99	Zinc	334,5
Sodio	589,00- 589,59	Litio	670,78	Hidrógeno	656,28
Potasio	766,49 769,9	Oxígeno	777,19- 777,42- 777,54		

## **3. RESULTADOS**

### **3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO**

#### **3.1.1 Análisis cualitativo**

Se presentan los resultados analíticos correspondientes a la muestra M1 (Fig. 8-14), \* líneas interferidas. En este caso, es clara la capacidad de la técnica de permitir, en una sola toma y en tiempo real, la detección de elementos de interés. En este caso, se ha realizado un análisis cualitativo, en el cual solo interesa la detección del elemento, más no su cuantificación. En la tabla 4 se resume el análisis cualitativo de las muestras.

Los resultados correspondientes a las demás muestras, se presentan en el anexo 1.

FIGURA 8. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 290nm

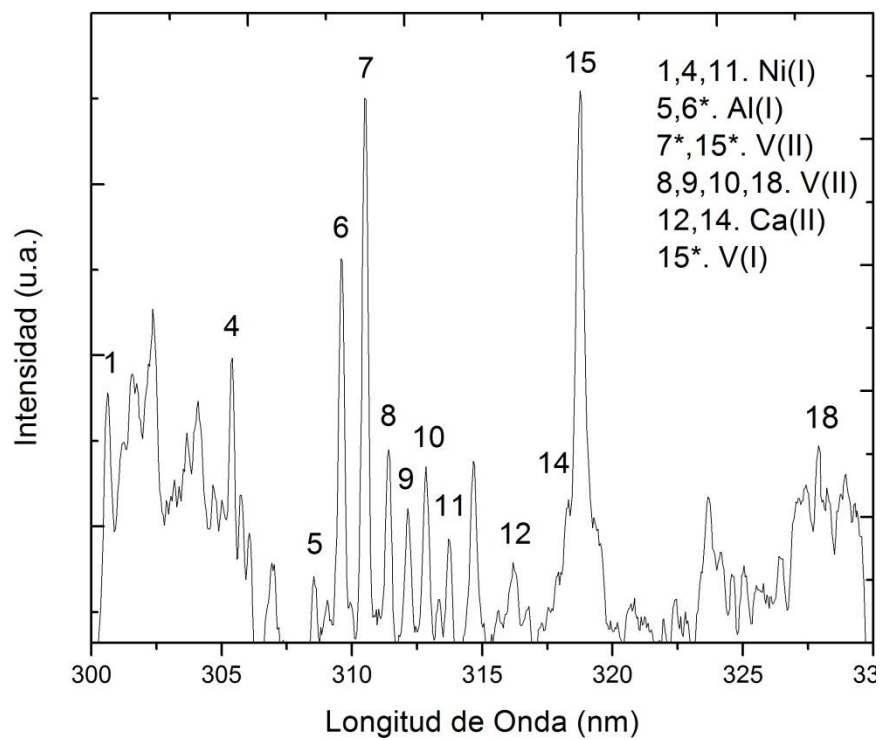
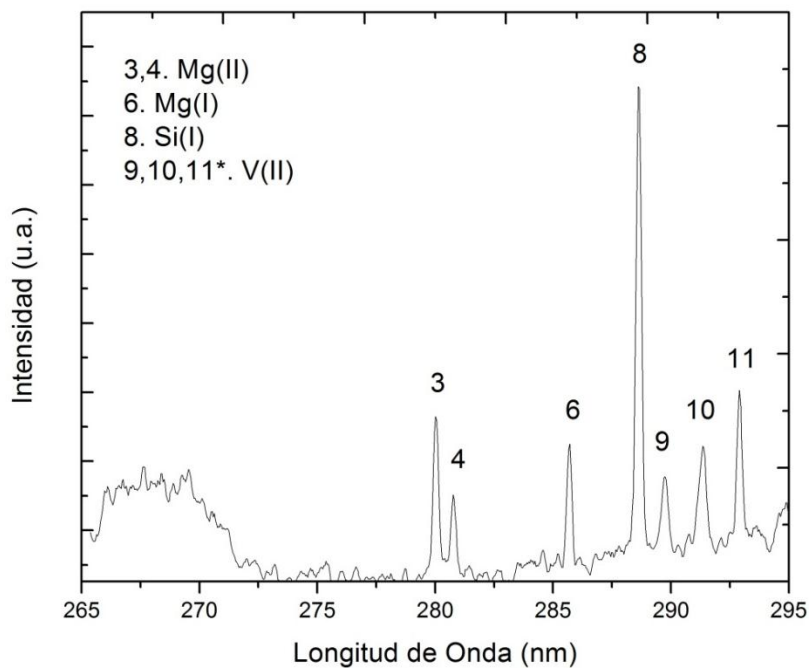


FIGURA 9. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 315nm

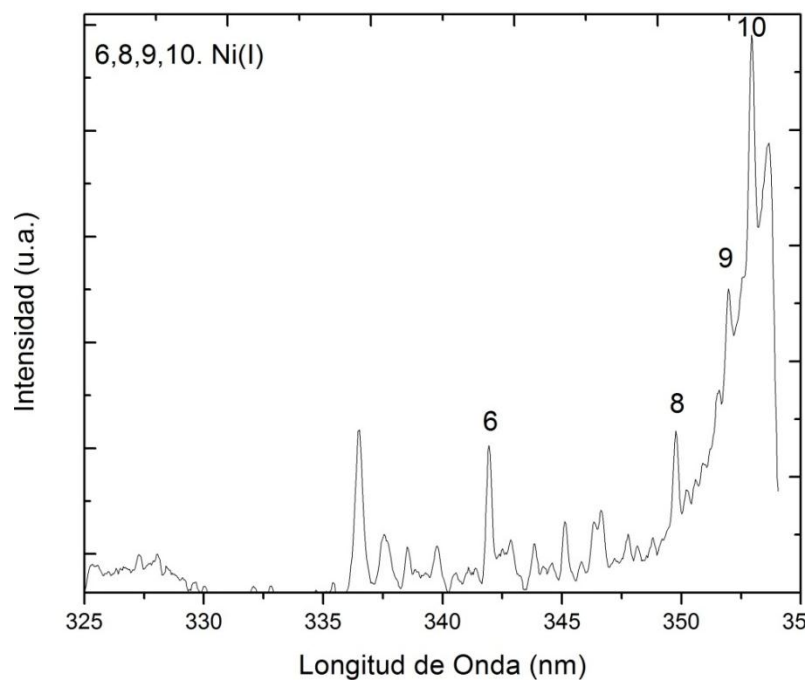


FIGURA 10. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 340nm

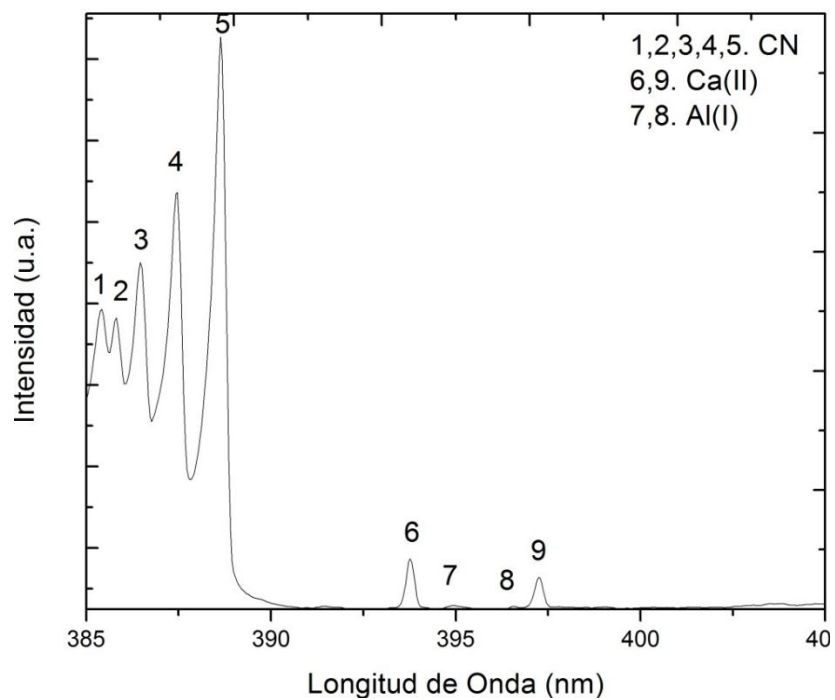


FIGURA 11. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 390nm

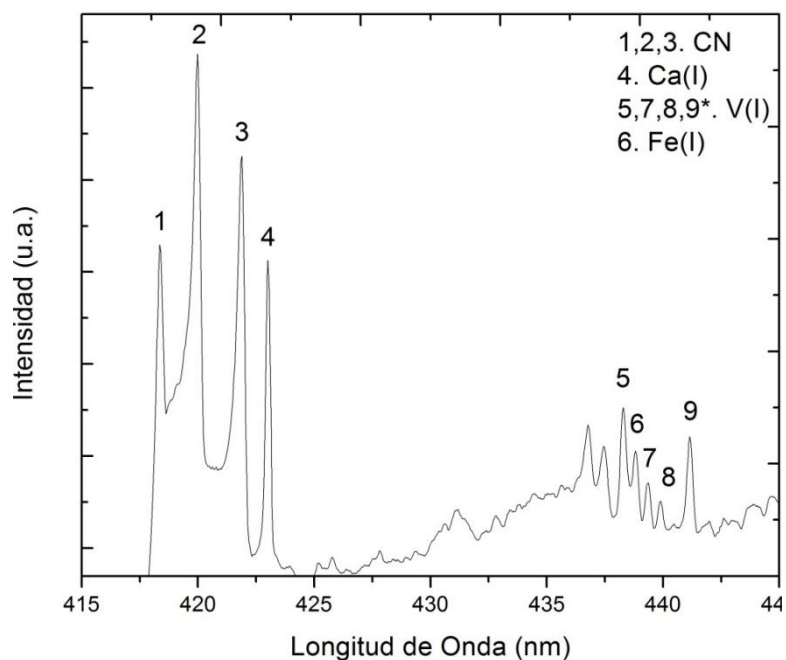


FIGURA.12. Espectro de muestra de fondo de vacío M1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 430 nm

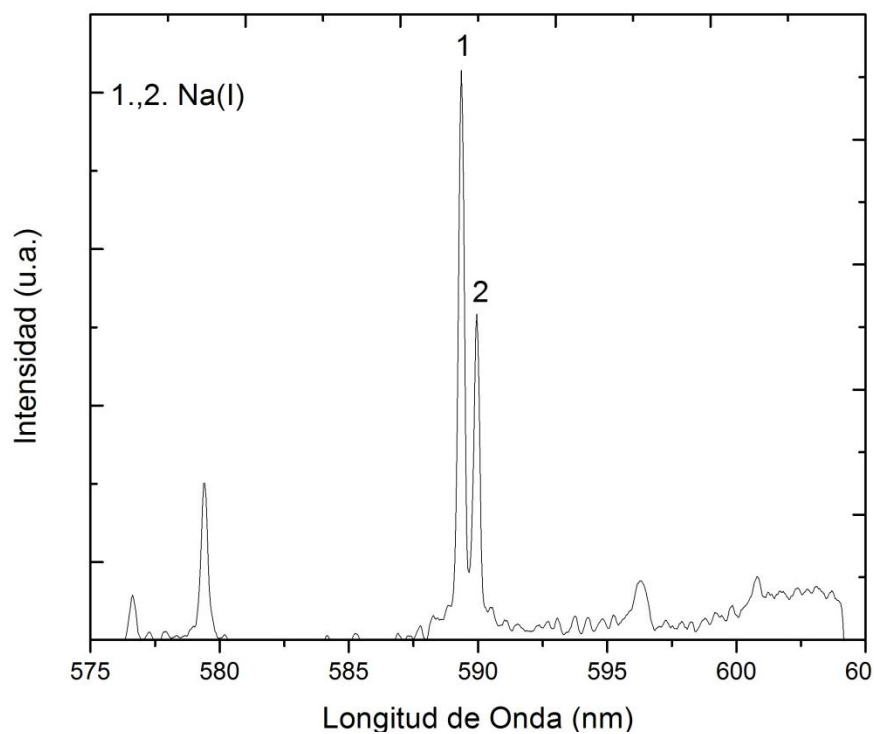


FIGURA .13. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 590nm

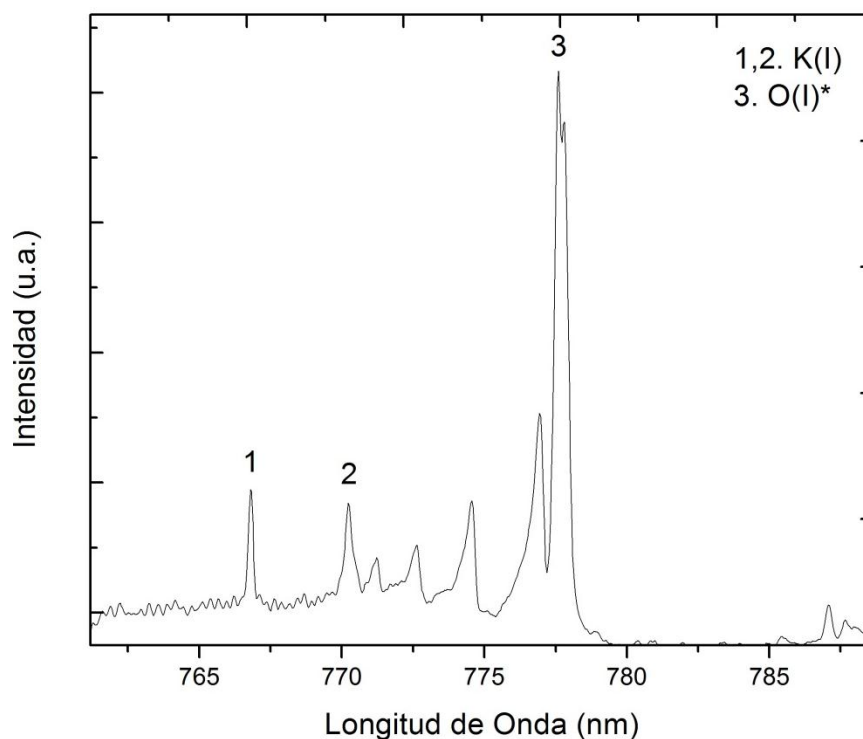


FIGURA 14. Espectro de muestra de fondo de vacío M 1 correspondiente a la ventana espectral centrada en 760nm

Tabla 4. Resultado del análisis cualitativo

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
C*	√	√	√	√	√	√	√
Fe	√	√	√	√	√	√	√
Mg	√	√	√	√	√	√	√
Si	√	√	√	√	√	√	√
V	√	√	√	√	√	√	√
Ni	√	√	√	√	√	√	√
Al	√	√	√	√	√	√	√
Cu				√			
Ca	√	√	√	√	√	√	√
Na	√	√	√	√	√	√	√
K	√	√					√
H*	√	√	√	√	√	√	√
O*	√	√	√	√	√	√	√
N*	√	√	√	√	√	√	√

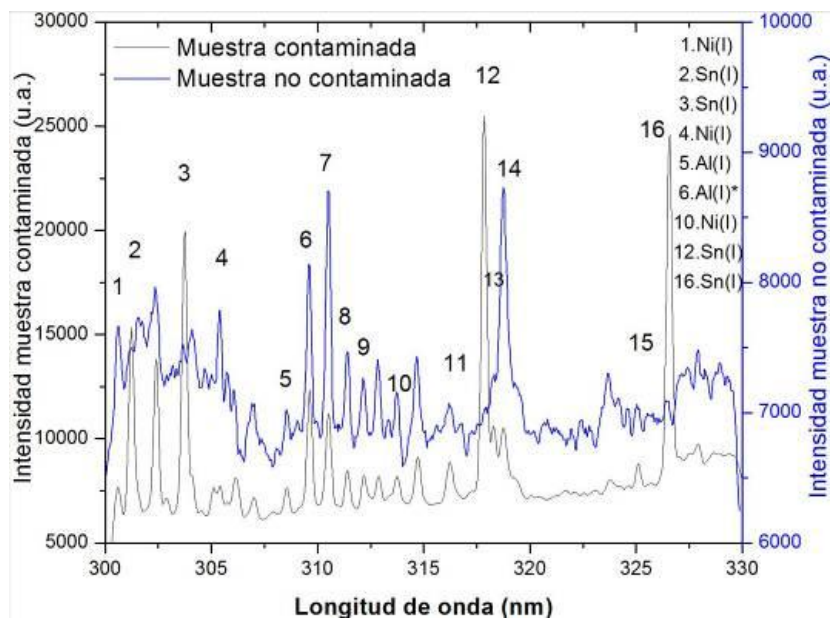
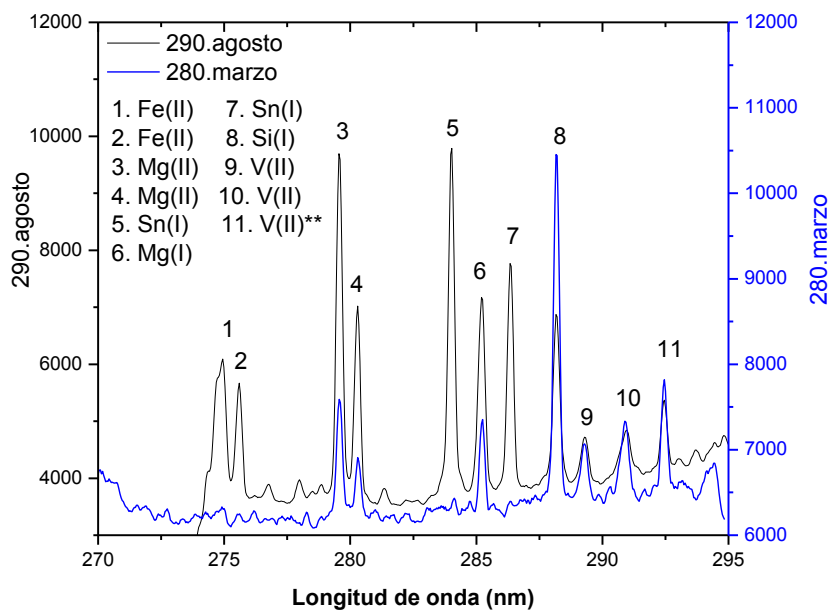
**\*La señal emitida por estos elementos podría verse incrementada por el aporte realizado por la atmosfera que actúa como contaminante.**

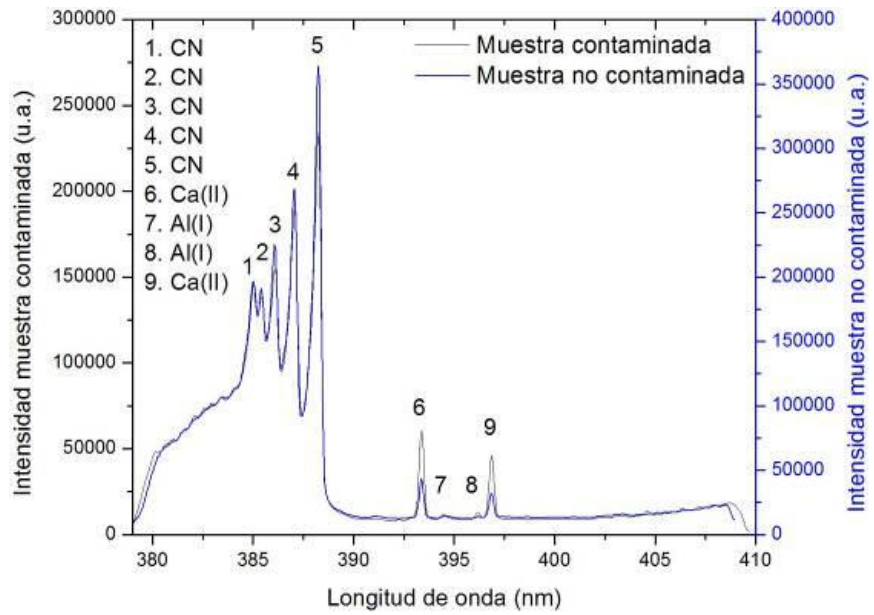
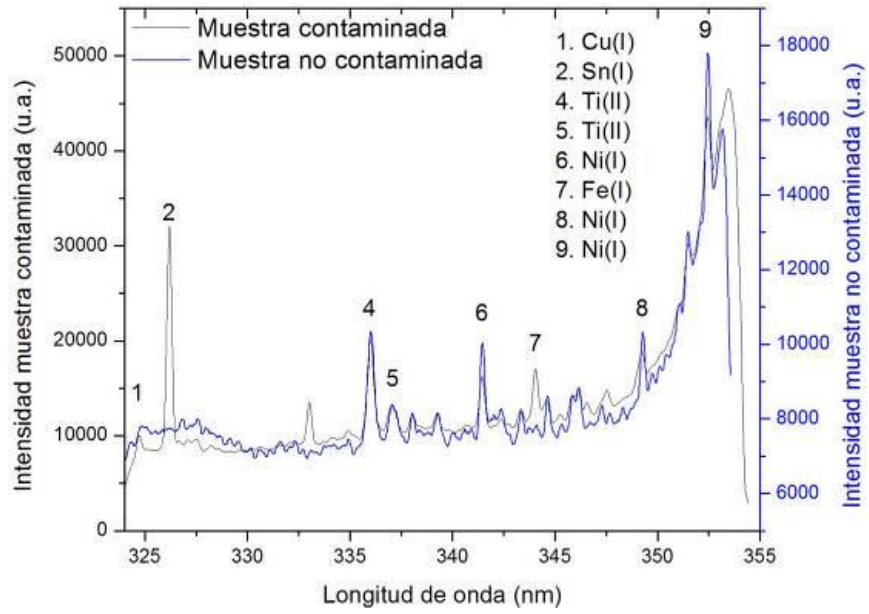
### **3.1.2. Detección de contaminación**

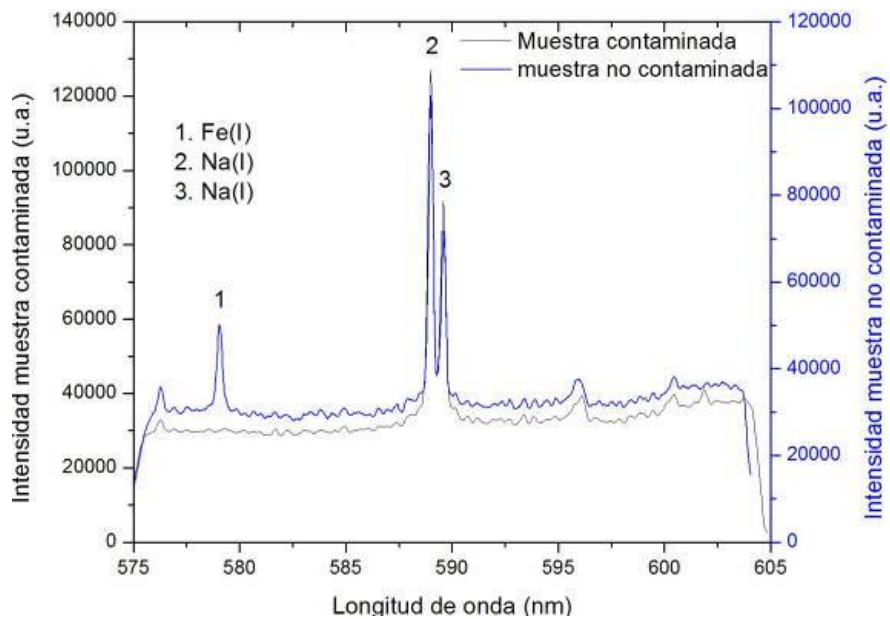
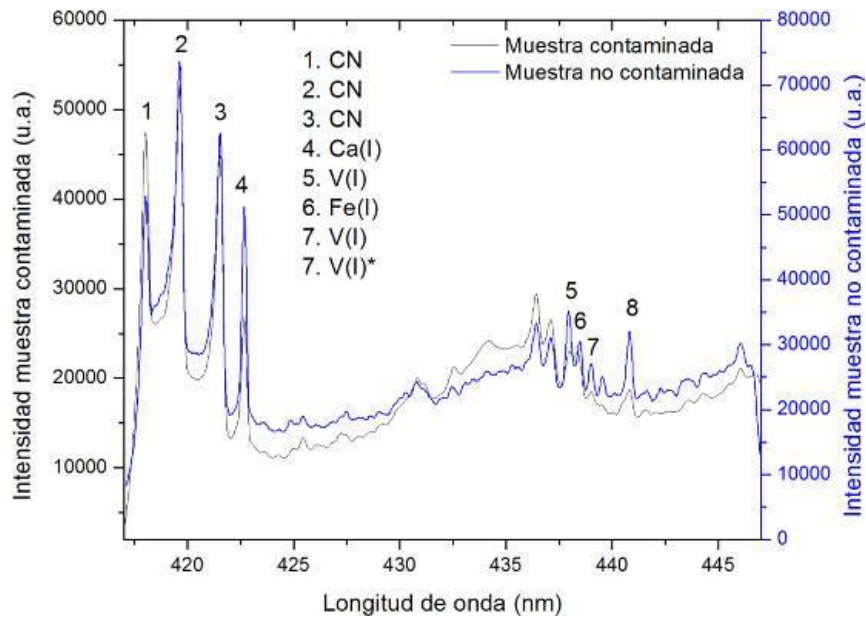
Como se ha comentado, una de las fortalezas de la técnica LIBS es su capacidad de análisis multielemental en tiempo “real”. Esta singular característica permite, entre otras cosas, un rápido diagnóstico y detección de contaminación e impurezas en las muestras, al menos a nivel cualitativo. Estas impurezas pueden ser añadidas durante el proceso de almacenaje, transporte y/o manipulación de las muestras.

Teniendo en cuenta esto, se procedió a repetir el análisis en muestras previamente estudiadas, para determinar si el proceso de almacenaje generaba cambios en los análisis realizados. Se presentan los espectros correspondientes a dos análisis de la muestra M1, el intervalo de tiempo entre los dos espectros corresponde a seis meses, presentados en la misma escala de intensidad (Fig 15). Las diferencias en la intensidad de las señales analíticas de los espectros y en el valor del continuo: pueden ser explicadas por los cambios en la configuración experimental. Estas variaciones de intensidad, pueden dar la falsa impresión de no observar señales espectrales en algunos elementos y generar dudas en torno a la detección de otros; sin embargo, teniendo en cuenta todos los aspectos instrumentales y de análisis, se puede considerar que los espectros son equivalentes, desde el punto de vista de análisis cualitativo.

FIGURA 15. Espectros, a la misma escala de intensidad, correspondientes a la muestra M1. Se evidencia la detección de elementos contaminantes







En los espectros correspondientes a los análisis réplica, se observa claramente la aparición de señales correspondientes a Sn, el cual es un elemento no observado en los análisis iniciales ni reportado en los estudios previos sobre las mismas muestras, junto con cambios en algunos de los otros elementos previamente detectados (Fe). En el resto de ventanas espectrales, no se aprecian cambios en

las señales analíticas de interés. La detección de 2 líneas de Sn (Ventana espectral 290 nm), permite claramente determinar su presencia en las muestras, aunque se debe resaltar que este análisis es sólo hecho de manera cualitativa, ya que no se tiene el mecanismo para cuantificar este elemento en la muestra, por no contar con patrones de los elementos de interés.

Tal y como se comentó previamente, esta contaminación pudo haber sido causada tanto en el proceso de transporte, manipulación, embalaje y/o almacenaje de la muestra, provenir de los recipientes utilizados, los portamuestras en sí. Cabe destacar, que en este caso se manifestó claramente la contaminación por Sn, dado que es un elemento no presente de manera natural en las muestras, no fue posible la determinación de otros contaminantes. Esta prueba se realizó con el fin de determinar y demostrar la capacidad de análisis de la técnica, al menos en estas condiciones evaluadas y sin pasar de análisis de tipo cualitativo.

### **3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO**

Como se comentó previamente, los espectros fueron sometidos a tratamientos matemáticos para reducir las fluctuaciones asociadas a los procesos de análisis y mejorar la relación señal ruido. El tratamiento espectral, consistió en la eliminación de los primeros y últimos ciento cincuenta (150) píxeles de la matriz espectral, mientras que los píxeles que se conservan, se someten a un *smoothing* (5 píxeles). Para el espectro final analizado en cada ventana espectral, se realizó un promedio de 5 espectros previamente tratados, y este valor es normalizado con respecto al área bajo la curva espectral.

Para las curvas de calibración, se utilizaron los espectros de las muestras con concentraciones reportadas por el Instituto Colombiano de Petróleo (Tabla 2). Las curvas fueron elaboradas teniendo en cuenta la ecuación de Scheibe-Lomakin (ecuación 3), tomando como intensidad de señal analítica ( $I$ ) el área bajo el pico

de interés en el espectro, y la concentración reportada (C). Los datos así obtenidos, fueron sometidos a una regresión lineal, dado que se trabajó en bajos rangos de concentración donde se considera que es una relación lineal. Cabe destacar, que no se utilizaron blancos, ya que en todas las muestras se reportaron los mismos elementos. Como ejemplo, se tiene la curva para V ( $\lambda=289,33\text{nm}$ ) (Fig. 16), la barra de error se calculó de acuerdo a los métodos estadísticos convencionales. Las curvas de calibración correspondientes a los demás elementos, se presentan en el anexo 2.

FIGURA 16. Curva de calibración V ( $\lambda= 289,33 \text{ nm}$ )

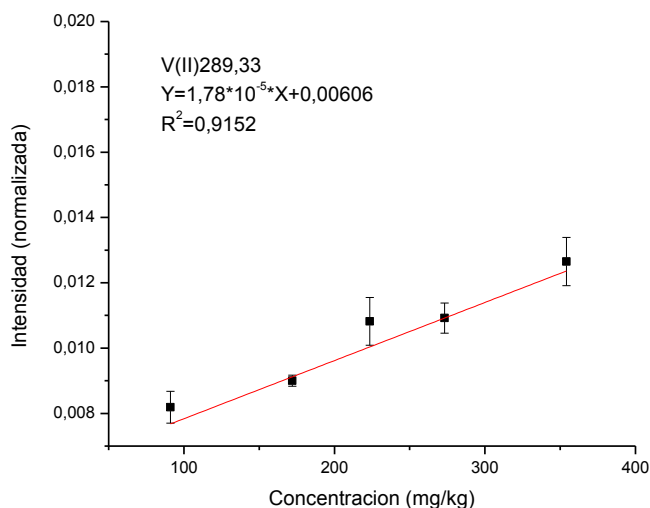


Tabla 5. Concentraciones predichas por la curva de calibración del vanadio,  $\lambda= 289,33 \text{ nm}$ , y del níquel,  $\lambda=300,25 \text{ nm}$

Muestra	Elemento	Valor reportado ICP (mg/kg)	Valor estimado LIBS (mg/kg)	Error (%)
M6	V	852,2	961,24	12,79
	Ni	197,9	295,22	49,17
M7	V	957,1	903,37	5,61
	Ni	236	250,87	6,3

Para determinar la validez de las curvas de calibración, se procedió a estimar la concentración de algunos elementos en la muestra (V y Ni), para las muestras M6 y M7. No se tienen valores de referencia para los demás elementos. En la tabla 5 se resume los resultados para las dos muestras.

En general, se puede observar una buena concordancia de los resultados, aunque en el caso del Ni de la muestra M6 se tiene un porcentaje de error aparentemente alto. Los errores pueden atribuirse a interferencias espectrales en la región espectral que redujeron la calidad del análisis; aunque no se puede descartar el hecho de que los valores reportados están por encima del rango de trabajo de las curvas de calibración (Ver tabla 2), lo que podría indicar estar por fuera del rango lineal de trabajo.

## CONCLUSIONES

1. Se implementó un sistema de análisis LIBS para muestras de fondos de vacío, en atmósfera controlada, junto con todo el sistema de tratamiento y procesado de datos espectrales.
2. Por medio de la técnica LIBS se realizó el análisis multielemental simultáneo y en tiempo “real”, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, de fondos de vacío de crudo colombiano, sin necesidad de tratamientos complejos de la muestra.
3. Se estableció la validez del método para el análisis cualitativo, teniendo en cuenta los análisis previos de las muestras. Se destaca que los análisis fueron hechos por medio de configuraciones instrumentales diferentes (ICP, LA-ICP).
4. Se demostró la capacidad del método para la detección de contaminantes de la muestra, en tiempo “real”, al menos a nivel cualitativo.
5. Se evaluó la capacidad de análisis cuantitativo de la técnica sobre muestras de fondos de vacío de crudo colombiano, teniendo en cuenta los valores certificados disponibles (Anexo 2). Sin embargo, la dificultad de obtención de patrones de blanco para las curvas de calibración debe ser tomada en cuenta como un factor de error en los mismos.
6. Se determinó la validez del método y del sistema de tratamiento de datos, teniendo en cuenta la buena concordancia de los resultados obtenidos, y contrastados con los suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ali, M.F., Abbas, S. (2006). A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. ELSEVIER, Fuel Processing Technology, 87, 573 – 584. Recuperado de: [www.elsevier.com/locate/fuproc](http://www.elsevier.com/locate/fuproc)
- [2] Alvira, F. (2010). Espectroscopia de plasmas inducidos por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. Recuperado de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2641/Documento\\_completo\\_original.pdf?sequence=1](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2641/Documento_completo_original.pdf?sequence=1)
- [3] Castillo Rojas, A.J. (2010). Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por ablación láser acoplada a espectroscopia de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (LA-ICP-AES) (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [4] Chacín, C. (2010). Estudio Cualitativo del Contenido de Metales en Muestras de Miel Mediante Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [5] Fortes, F.J., Cvrtnícková, T., Mateo, M.P., Cabalín, L.M., Nicolas, G., y Laserna, J.J. (2010). Spectrochemical study for the in situ detection of oil spill residues using laser-induced breakdown spectroscopy. ELSEVIER, Analytica Chimica Acta 683, 52-57. Recuperado de: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

- [6] Gondal, M. A., Hussaint, T., Yamani, Z., H., Baig, M. A. (2006). Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Talanta* 69, 1072 -1078.
- [7] Jaimes Candela, E. (2005). Caracterización espectroscópica de Aceros mediante la Técnica plasma inducido por láser (LIBS) (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [8] Miziolev, A., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) Cambridge University press: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications, Capítulos 1 y 3.
- [9] Ortiz Prada, H., Blanco Ríos, F.A. (2005). Análisis de elementos en Carbones Colombianos por LIBS y LA-ICP-AES (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [10] Padilla Rueda, D.J. (2001). Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo ICP (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander.
- [11] Padilla Rueda, D.J. (2005). Método multivariables para la evaluación de espectros de emisión. Desarrollo y aplicación de algoritmos. (Tesis de maestría). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [12] Palleschi, V. (2011, septiembre). Principles and applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique. Curso corto dictado en el XII Encuentro Nacional de Óptica y III Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus aplicaciones, Barranquilla, Colombia.

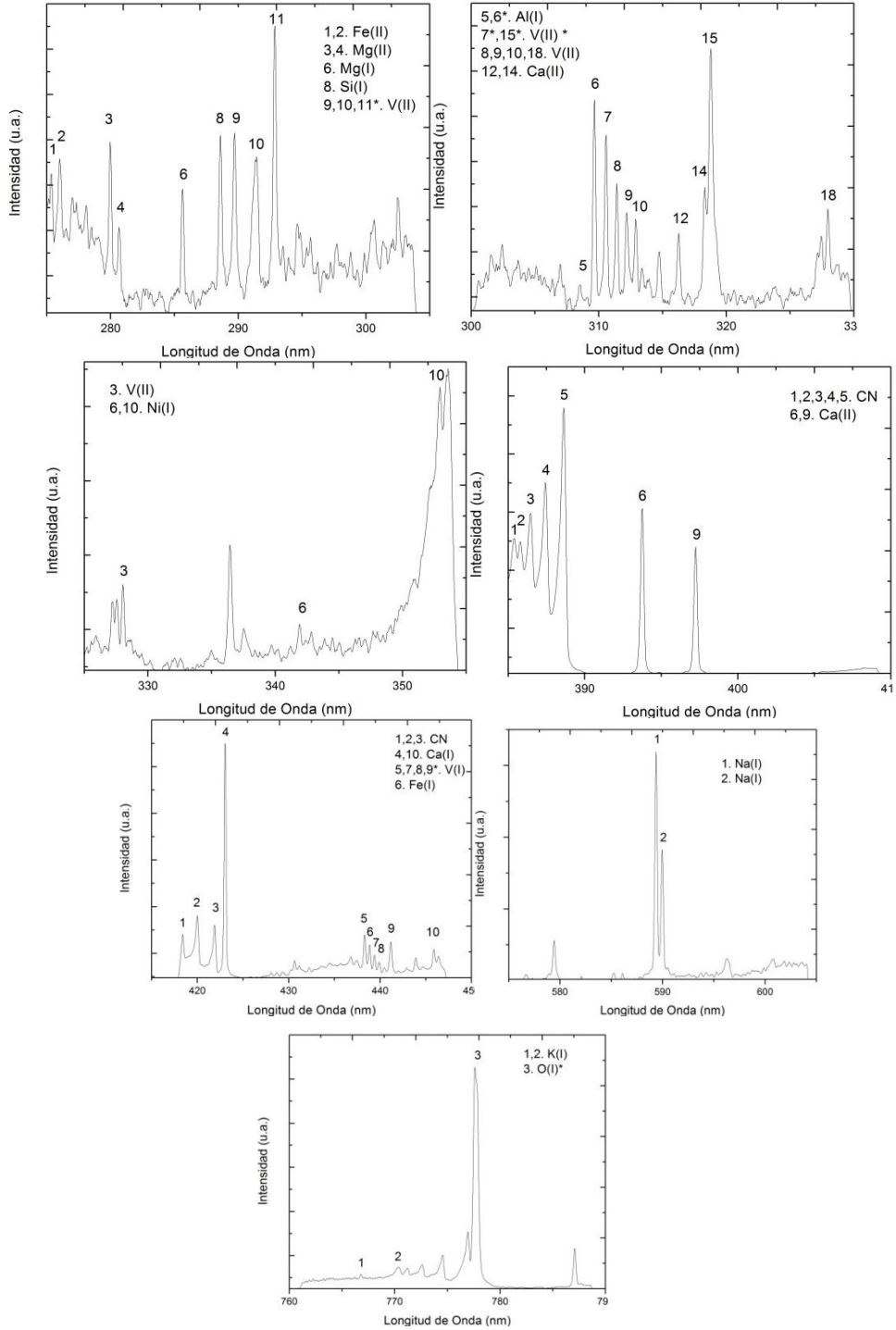
- [13] Russo, R. E. (1995). Laser Ablation. *Journal Appl. Spectros*, Rev. 49, 14A – 28A
- [14] Sánchez Fuentes, M. (2007). Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por laser (LIBS) (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [15] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2001). *Principios de análisis Instrumental*. Quinta edición. McGraw-Hill/ Interamericana de España, S.A.U.
- [16] Sansonetti, J. E.y Martin, W.C. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. Recuperado de <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>
- [17] Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., Cristoforetti, G. (2002). Quantitative microanalysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 1115- 1130.
- [18] Villabona, J. (2006). Estudio elemental en líquidos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) (Tesis de pregrado). De la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- [19] Zaidel. (1976). *Table of Spectral Lines*. Editorial Mir. Moscú
- [20] <http://www.andor.com/>
- [21] [www.iea.org](http://www.iea.org), Statistics and Balances.

# ANEXOS

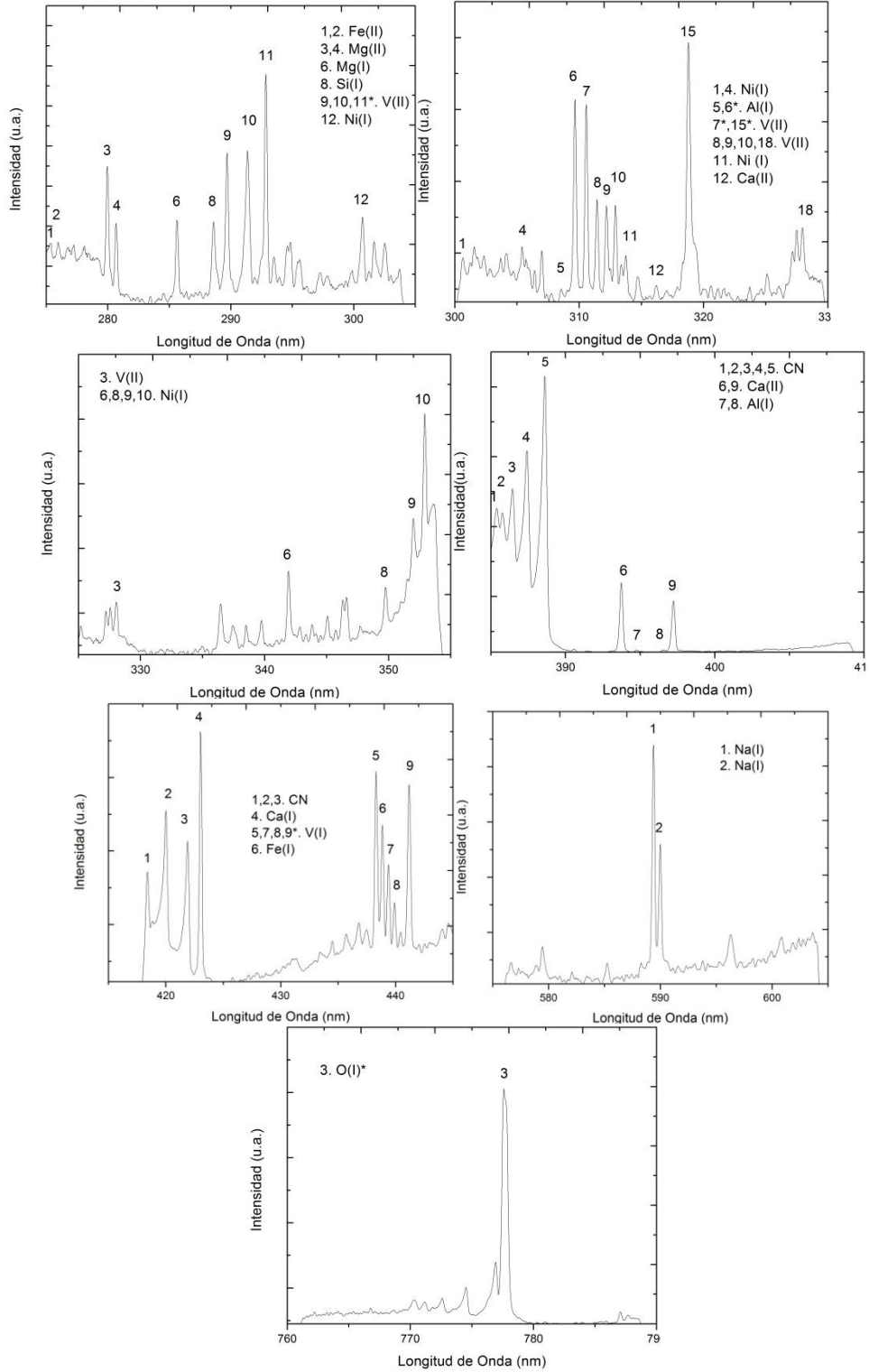
## ANEXO A. Espectros de vacío de crudo colombiano

### ANEXO A.1. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío

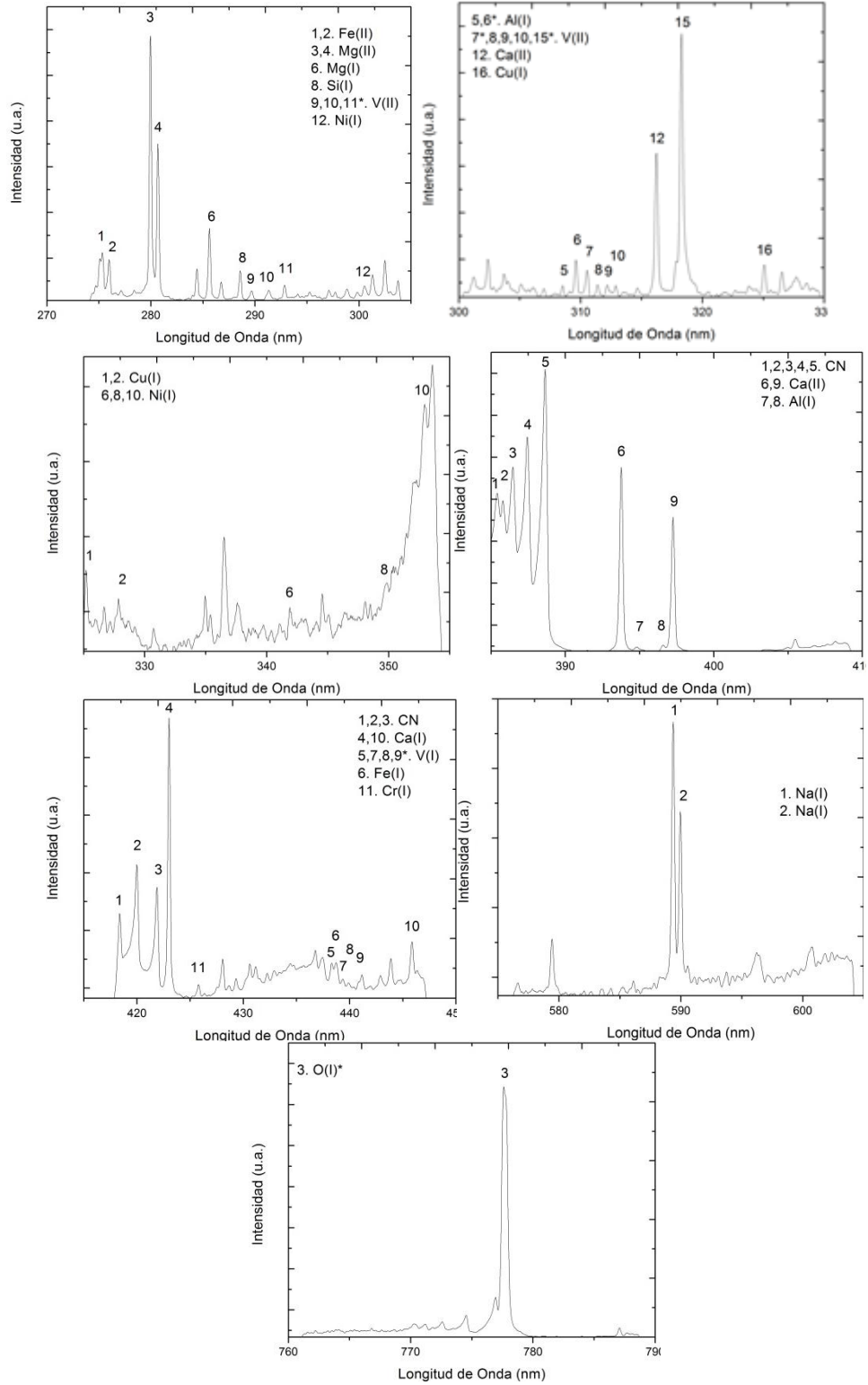
M2



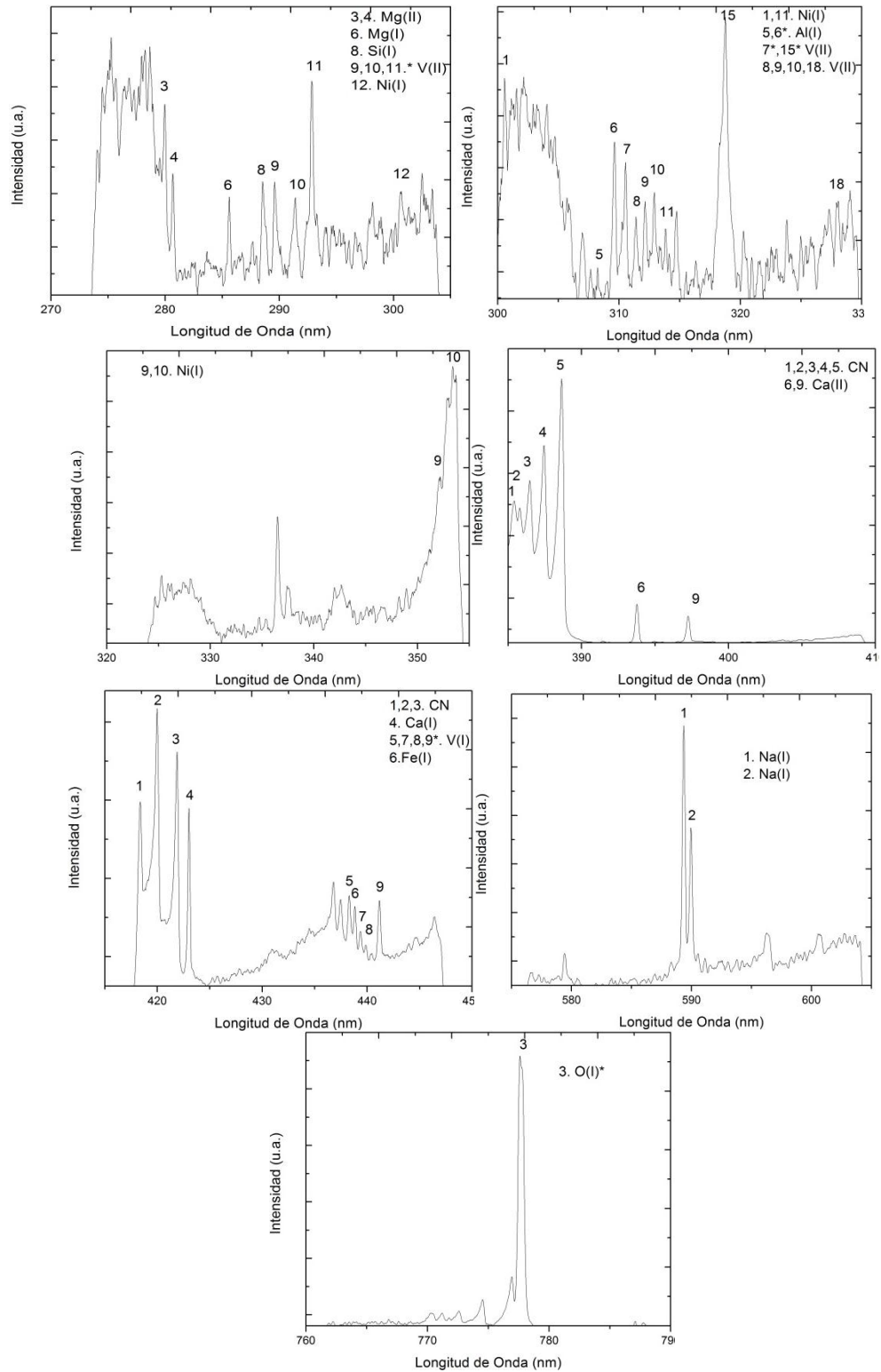
## ANEXO A.2. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M3



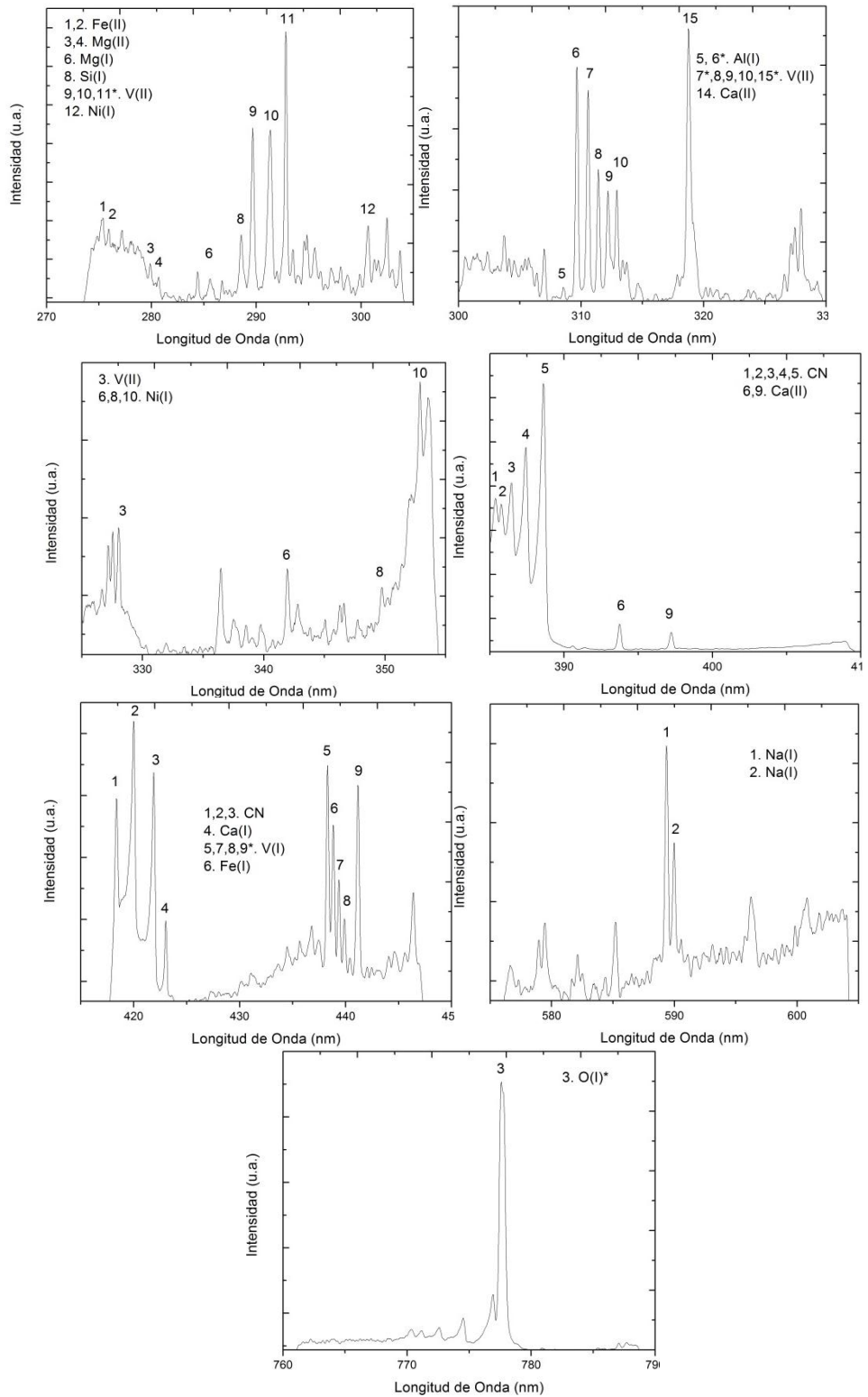
## ANEXO A.3. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M4



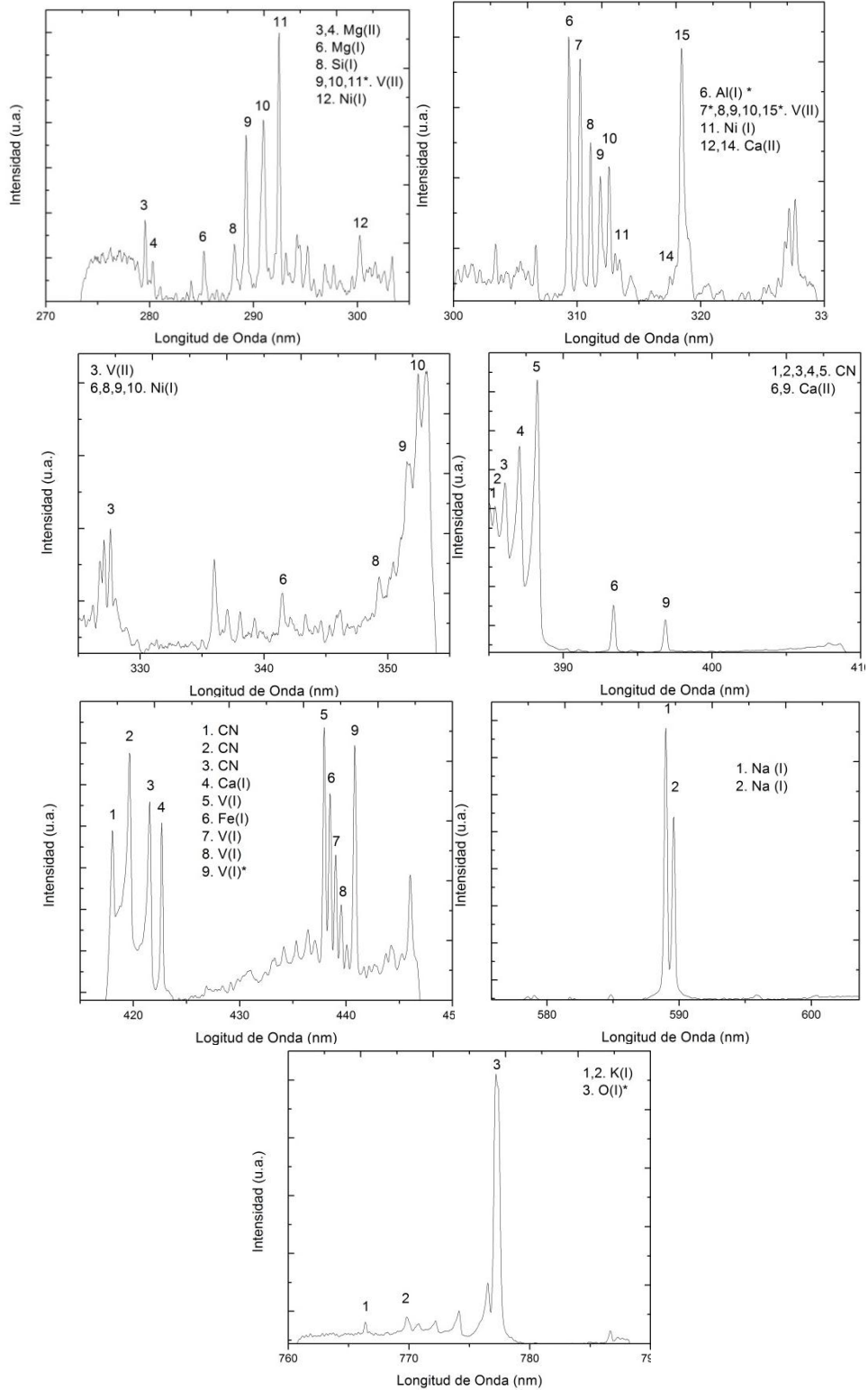
## ANEXO A.4. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M5



## ANEXO A.5 . Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M6



## ANEXO A.6. Espectros fondos de vacío de crudo colombiano Fondo de vacío M7



## ANEXO B. Curvas de calibración

