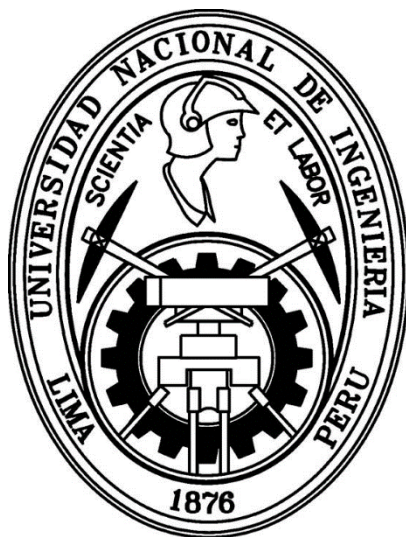


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



**“ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA
INDUCIDO POR LÁSER (LIBS) PARA EL ANÁLISIS DEL
CARBÓN MINERAL”**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCION EN FÍSICA

PRESENTADA POR:

FABIOLA JARA CAYTUIRO

ASESOR:

Dr. JOSÉ CARLOS DÍAZ ROSADO

LIMA – PERÚ

2016

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi familia y amigos en general por todo el apoyo que me brindaron.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por cada día de vida y por la oportunidad de llegar hasta este momento y por concluir esta etapa academia en mi vida.

Un agradecimiento de manera muy especial al Dr. José Carlos Díaz Rosado por toda la confianza y paciencia que ha depositado en mí persona, por compartir sus conocimientos y por las facilidades que me ha brindado, por guiar pasó a paso el avance y culminación del presente trabajo.

Al Dr. Walter Estrada López por conferir facilidades para el grupo de investigación.

Al MSc. Rubén Sánchez por contribuir al desarrollo del trabajo, brindando las facilidades para la utilización del equipo que está a su disposición. Así mismo agradezco a la Pontificia Universidad la Católica del Perú, por permitirme utilizar el Laboratorio de Óptica.

Al Dr. Antonio Lazo Jara por el apoyo brindado en el avance del trabajo.

Al Dr. Javier Solano por su constante apoyo en todo el programa de la maestría.

A las personas que buscan un desarrollo científico en el país (CONCYTEC), gracias por brindar esta oportunidad para realizar investigación de modo que la ciencia tenga una contribución en el progreso y desarrollo de nuestro país, ya que la única manera que progrese el país es con trabajo y estudio.

Al grupo de investigación que trabaja en el Laboratorio de la facultad de ciencias UNI. Jean Paul, Russel, Gabriela, Lucila, Harry, Javier, Willy, Antoni, Carlos, por el apoyo brindado en el transcurso de la maestría.

De igual manera un agradecimiento a la Sección Posgrado y Segunda Especialización Profesional de la Facultad de Ciencias por la oportunidad y facilidades brindadas todo este tiempo.

Por último a mi alma mater la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco.

ÍNDICE

Agradecimiento	iii
Índice	iv
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x
Resumen	xi
Introducción.....	xiii
Justificación y Objetivos	xv
1 Procedimiento para el Análisis del Carbón Mineral.....	1
1.1 La carbogenésis	4
1.2 Clasificación de los carbones	5
1.2.1 clasificación físico-química.....	5
1.2.2 clasificación Microscópico-Visual	6
1.3 Ensayos Normalizados	7
1.4 Análisis del carbón	8
1.4.1 Análisis petrográfico.....	8
1.4.2 Análisis inmediato	9
1.4.3 Análisis elemental	12
1.4.4 Análisis de cenizas.....	13
1.4.5 Determinación de trazas	13
1.5 Propiedades físicas del carbón.....	13
1.5.1 Propiedades mecánicas	15
1.5.2 Propiedades térmicas	15
1.5.3 Propiedades eléctricas	15
1.5.4 Propiedades gravimétricas	15
1.6 Poder calorífico.....	16
1.7 Cenizas del carbón.....	18
1.8 Carbón en el Perú	19

1.9 Técnicas de análisis del carbón mineral	20
1.10 Técnica EDX	22
2 Espectroscopia de Plasma Inducida por Láser (LIBS)	26
2.1 Fundamentos del LIBS	26
2.2 El Láser.....	27
2.2.1 Elementos del láser.....	28
2.2.2 Láser de Nd:YAG.....	29
2.2.3 Mecanismo Q-SWITCH.....	31
2.2.4 Características fundamentales del láser.....	31
2.3 Plasmas generados por láser	32
2.3.1 El plasma	32
2.3.2 Características de los plasmas	34
2.3.3 Ablación láser.....	36
2.4 Sistema óptico	40
2.4.1 Fibra óptica.....	40
2.4.2 Óptica geométrica.....	42
2.5 Espectrómetro.....	46
2.4.1 Espectrómetro CZERNY TURNER.....	46
2.6 Detector CCD (Charge Coupled Device)	47
2.7 Líneas espectrales	47
2.8 Espectro de emisión.....	48
2.9 Radiación y espectroscopia	49
2.9.1 Emisión atómica	49
2.9.2 Radiación.....	50
2.9.3 Espectroscopia.....	50
3 Aspectos Analíticos de la Técnica LIBS	52
3.1 Ancho y forma de las líneas	52
3.2 Análisis cualitativo	52
3.3 Análisis Cuantitativo	53

3.4 Límite de detección	54
4 Desarrollo Experimental, Resultados y Conclusiones.....	56
4.1 Descripción del montaje experimental	56
4.1.1 Fuente de excitación	57
4.1.2 Sistema óptico	58
4.1.3 Colección y análisis de la emisión óptica.....	58
4.1.4 Dispersión de la luz policromática	58
4.2 protocolo de preparación de las muestras.....	60
4.3 Protocolo de medición	61
4.4 Espectros EDX	62
4.5 Características y análisis de un espectro.....	64
4.5.1 Análisis cualitativo	64
4.5.2 Curvas de calibración	66
4.6 Conclusiones.....	69
4.7 trabajos futuros	70
Bibliografía.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Proceso de la formación del carbón mineral	4
Figura 2: Parámetros a considerar en el análisis inmediato del carbón mineral.....	10
Figura 3: Relación entre los componentes en el análisis elemental	13
Figura 4: Poder calorífico de los diferentes tipos de carbón mineral	16
Figura 5: parte a) se muestra un diagrama cuando electrones incidentes interactúan con los núcleos de los átomos, parte (b), la radiación de frenado está representada por una curva continua y las transiciones entre niveles por picos $K\alpha_1$, $K\beta_1$, etc	23
Figura 6: Energías de las transiciones atómicas	23
Figura 7: diagrama de un espectrómetro	24
Figura 8: Esquema y fotografía de un detector típico de medidas EDX	24
Figura 9: Espectro típico EDX en Cps/uA vs KeV	25
Figura 10. Configuración general de la técnica de análisis de LIBS.....	26
Figura 11: Elementos principales de un láser.....	28
Figura 12: Esquema de un láser de estado sólido de Nd:YAG con un mecanismo Q-switch [28]	30
Figura 13: Principales procesos del de la ablación laser y algunos mecanismos que ocurren en cada uno [46]	37
Figura 14: Rompimiento e ignición del plasma	38
Figura 15: Regiones de interés en la expansión de un plasma en un medio [46].....	39
Figura 16: Partes de una fibra óptica	40
Figura 17: Expansor de haz	44
Figura 18: configuración de lentes Kepleriano.....	44
Figura 19: Esquema óptico de la configuración <i>BEAN EXPANDER GALILEANO</i>	45
Figura 20: Esquema de un espectrómetro.....	46

Figura 21: Esquema de un CCD tipo línea donde se observan los distintos modos de transmitir los datos, estos pueden ser de punto a punto (Imagen A) o línea por línea (Imagen B).....	47
Figura 22: Espectro LIBS del carbón mineral	49
Figura 23: Esquema de la técnica LIBS utilizado en esta TESIS.....	56
Figura 24: Láser comercial portable Nd:YAG con cubierta protectora color negro y fuente con accesorios para bombeo óptico en caja celeste.....	57
Figura 25: Partes del espectrómetro de Ocean Optics HR2000	60
Figura 26: Troquel para la fabricación de pastillas de carbón.....	60
Figura 27: fotos de muestras a) En estado inicial como fueron recolectadas, b) Pastillas hechas a partir de las muestras recolectadas.....	61
Figura 29: Espectro LIBS de la muestra 1	65
Figura 30: Curva de calibración para el Carbono.....	67
Figura 31: Curva de calibración para el Silicio.....	69
Figura 32: Curva de calibración para el Aluminio.....	69
Figura 33: Espectro LIBS de la muestra 2.....	74
Figura 34: Espectro LIBS de la muestra 3.....	75
Figura 35: Espectro LIBS de la muestra 4.....	76
Figura 36: Espectro LIBS de la muestra 5.....	77
Figura 37: Espectro LIBS de la muestra 6.....	78
Figura 38: Espectro LIBS de la muestra 7.....	79
Figura 39: Espectro LIBS de la muestra 8.....	80
Figura 40: Espectro LIBS de la muestra 9.....	81
Figura 41: Espectro LIBS de la muestra 10.....	82
Figura 42: Espectro EDX de la Muestra N°2	83
Figura 43: Espectro EDX de la Muestra N°3	83
Figura 44: Espectro EDX de la Muestra N°4	84
Figura 45: Espectro EDX de la Muestra N°5	84

Figura 46: Espectro EDX de la Muestra N°6	85
Figura 47: Espectro EDX de la Muestra N°7	85
Figura 48: Espectro EDX de la Muestra N°8	86
Figura 49: Espectro EDX de la Muestra N°9	86
Figura 50: Espectro EDX de la Muestra N°10	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Toma de muestras y métodos de análisis utilizados para la evaluación de carbón mineral	3
Tabla 2: Análisis más usuales y los valores para la aceptación de los carbones	7
Tabla 3. Clasificación del carbón mineral según la ASTM.....	17
Tabla 4: Características del láser Nd:YAG	57
Tabla 5: Características físicas de la fibra óptica	58
Tabla 6: Características del detector CCD	59
Tabla 7: Características del espectrómetro CZERNY TURNER	59
Tabla 8: Intensidades en porcentajes relativos obtenidos por EDX	63
Tabla 9: Elementos encontrados en los espectros LIBS y sus intensidades	66

RESUMEN

En el capítulo I se hace una revisión de las propiedades físicas y químicas del carbón. Se inicia con la carbogénesis del carbón, donde se hace una descripción de la formación geológica. Después se establece la clasificación del carbón desde el punto de vista físico-químico y microscópico-visual. Luego se hace una breve descripción de los ensayos normalizados establecidos mediante organizaciones reconocidas mundialmente como ASTM para el análisis del carbón. En este capítulo se explica además el concepto de poder calorífico del carbón, ya que esta propiedad es muy importante para algunos usos. También se ve la importancia que tienen las cenizas del carbón ya que estos pueden ser dañinas al medio ambiente y pueden contribuir a los gases de efecto invernadero. Como punto final de este capítulo se ve cuáles son las técnicas de análisis más usuales en el carbón, y se desarrolla un poco más a fondo la técnica EDX ya que con esta técnica se corroboraron los resultados obtenidos con la técnica LIBS.

En el capítulo II se describe en forma detallada los conceptos necesarios del análisis por Espectroscopia de Plasma Inducido por Laser (LIBS). Se describe cada uno de los componentes de esta técnica, así como los parámetros a tener en cuenta en la elección del láser y los principales componentes ópticos. También se aborda brevemente los conceptos básicos de plasmas generados por láser como fuentes de emisión espectroscópica, se detalla cómo se genera las líneas espectrales y como estas líneas son características de cada elemento químico. Este capítulo establece las bases del conocimiento necesario para un adecuado manejo y entendimiento de la técnica LIBS.

En el capítulo III se describe los aspectos analíticos de la técnica LIBS. Se detalla cuáles son los inconvenientes en la obtención de los espectros para analizar, que fenómenos ocurren en este proceso y que desventaja nos proporciona el equipo para la toma del espectro. Se realiza también cuáles son los inconvenientes que pueden surgir en el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras y cuál sería la manera de evitarlos.

En el capítulo IV se desarrolla una descripción detallada del montaje experimental utilizado describiendo cada uno de los dispositivos y equipos utilizados. Se describe luego los protocolos para la preparación de las muestras y para su análisis con un equipo LIBS. Mostramos además el análisis de las muestras de carbón realizado con un equipo EDX, destacando la presencia de carbono y elementos minoritarios como el silicio, aluminio,

azufre. Finalmente se contrasta el hallazgo EDX con la el uso de la técnica LIBS mostrando una buena correlación de los resultados. Se realizaron curvas de calibración para los siguientes elementos carbono, aluminio y silicio, notando el incremento de la intensidad con la concentración. Finalmente se establecen las discusiones necesarias en el análisis de resultados y se elaboran las conclusiones.

INTRODUCCIÓN

El carbón es una de las fuentes de energía más importantes del mundo, con la que se produce casi el 40% de la electricidad mundial, pues muchos países lo usan como fuente principal de energía, como por ejemplo: Polonia con 94%, Sudáfrica con 92%; China alcanza el 77%; y Australia el 76% de su producción en electricidad [1]. Así como para la producción de energía, el carbón se utiliza también como combustible principal en la producción de acero y cemento, sin embargo en la actualidad existe un gran interés de su uso con fines tecnológicos por ejemplo en la producción de materiales nanoestructurados.

El Perú posee una enorme riqueza minera, que en términos de volumen fue catalogado por el Instituto Fraser el 2009 como el cuarto más grande a nivel mundial, y el séptimo lugar de países productores minerales según la Wood Mac-Kenzie. Los minerales que exporta el Perú principalmente son: Cobre, Oro, Plata, Zinc, Estaño, Molibdeno, Hierro, Cadmio, Mercurio, Selenio e Indio [2]. Así como estos minerales, el Perú cuenta con una gran reserva de carbón mineral, pero no se explota debidamente y la empresas que se dedican su explotación y comercialización son pequeñas y en gran parte informales; siendo la Antracita la mayor proporción de carbón mineral disponible en el Perú y en menor proporción los bituminoso y lignios [3]. La explotación de carbón mineral en el Perú es principalmente para consumo interno empleado en las empresas de siderurgia o cemento, sin embargo no cubre la demanda interna, y su consumo no se acrecienta debido a su baja homogeneidad, presencia de contaminantes y otros.

Por ello nos interesamos en caracterizar el carbón mineral de tal manera que pueda ser clasificado y utilizado según su calidad para ser utilizado como insumo primario en la producción de algún material nanoestructurado a base de carbono. La clasificación del carbón se realizará en función de los otros elementos presentes, y una técnica posible para la identificación de estos contaminantes es el análisis por espectroscopia de emisión óptica de plasma inducido por láser (LIBS).

La técnica de análisis por espectroscopia de emisión óptica inducida por láser (LIBS) se utilizó un poco después de la invención del láser, pero debido al elevado costo de la instrumentación requerida fue una técnica que no se desarrolló en el momento, luego con el acceso a implementos de menor costo, esta técnica se pudo desarrollar para diversas aplicaciones.

Esta técnica analítica se ha convertido en una herramienta de análisis en el campo de investigación, demostrando su uso en diferentes aplicaciones como análisis en obras de arte [4], aplicaciones en exploración espacial [5], detección de explosivos [6], armas biológicas [7], clasificación de fármacos [8], análisis medioambientales [9], identificación de cepas bacteriológicas [10], análisis de vasijas nucleares [11], detección de compuestos metálicos en la industria [12], etc. Desde los años 80 es una técnica que está acrecentando su uso y dada su adaptabilidad se implementa a nuevas situaciones.

En el caso de análisis de carbón mineral, es necesario realizar análisis cualitativos y cuantitativos sobre estos, para poder identificar el tipo de carbono y así poder clasificarlas de acuerdo a los estándares mundiales.

Las técnicas actuales de análisis de carbón mineral, no permiten un control constante del proceso de producción. Lo que requiere tiempo de análisis y laboratorios apropiados para el uso de estas técnicas, siendo el tiempo de obtención de resultados muy extenso, comúnmente de 2 a 3 semanas. En este contexto con LIBS sería posible el análisis cualitativo y semicuantitativo en continuo e inmediatos, ya que se han desarrollado equipos portables con los que se puede realizar análisis in-situ.

Para ello, el LIBS utiliza un láser pulsado (ns) de energía, (mJ a J) y que mediante una lente se focaliza para generar un plasma. El láser incide y se expande rápidamente, durante esta etapa el material es atomizado luego de esto los estados de mayor energía son ocupados y a medida que el plasma se va enfriando se emite luz y se realiza la lectura espectral. La luz emitida por el plasma es colectada y analizada usando instrumentos de espectroscopia y software de análisis de datos.

A partir de las posiciones de las intensidades de las líneas de emisión en el espectro, se identifican los distintos elementos químicos que componen la muestra analizada, obteniendo así la información cualitativa. Luego por medio de una correlación lineal que relaciona la intensidad de la línea emitida vs la concentración de un elemento, se determina la proporción que existen entre los elementos presentes en la muestra; análisis cuantitativo. La simplicidad del arreglo experimental convierte a LIBS en una técnica muy atractiva para el análisis cualitativo y cuantitativo.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Debido a la necesidad que existe en la implementación de técnicas in-situ se desarrolla la técnica de análisis por LIBS ya que ha demostrado su eficacia en el análisis de diferentes materiales. En este caso realizamos un análisis cualitativo y semicuantitativo al carbón mineral, pues es de gran importancia conocer los demás elementos que constituyen el carbón, poder realizar una clasificación previa y se evita el uso de laboratorios sofisticados para su análisis.

Se conoce que para el análisis del carbón, existen diversos métodos; los que se detallarán con posterioridad; pero es posible hacer una clasificación previa identificando que elementos se encuentran presentes en la muestra. Para el desarrollar esta técnica para el análisis del carbón, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal:

Evaluar la potencialidad de la técnica LIBS para análisis in-situ del carbón mineral, y como objetivos específicos:

- Determinación de los componentes óptimos para un LIBS portátil
- Estudio y determinación de las condiciones de trabajo óptimas para el análisis de muestras de carbón mineral.
- Estudio comparativo con técnicas cualitativas y semicuantitativas.
- Análisis cualitativo y semicuantitativo de las muestras de carbón.
- Determinación cuantitativa, usando el método de curva de calibración, en condiciones ambientales.
- Validación de los resultados obtenidos.

CAPÍTULO I: PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DEL CARBÓN MINERAL

El carbón es una roca sedimentaria orgánica que contiene cantidades variables de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre, así como trazas de otros elementos, incluyendo materia mineral [13]. El uso del carbón se expandió, en los siglos XIX y XX. Este aumento ha hecho que sea necesario idear métodos aceptables para el análisis del carbón, con el objetivo de correlacionar la composición del material y las propiedades con su aplicación posterior.

El carbón consiste en más del 50% de peso y más de 70% en volumen de material carbonoso (incluyendo la humedad inherente). Se utiliza principalmente como un combustible sólido para producir calor por la combustión, generando a su vez sub-productos como el dióxido de carbono y dióxido de azufre, siendo estos gases de efecto invernadero. Produciendo así mismo, Ácido Sulfúrico, que es responsable de la formación de aerosol de sulfato y la lluvia ácida. El carbón contiene muchos elementos traza, incluyendo Arsénico y Mercurio, que son peligrosos si se liberan en el medio ambiente. El carbón también contiene bajos niveles de Uranio, Torio y otros isótopos radiactivos naturales, cuya liberación en el medio ambiente puede conducir a la contaminación radiactiva.

Los diversos tipos de carbón las que se clasifican en:

Antracita, este tipo de carbón contiene un rango más alto de carbono, aproximadamente un 95%, es decir es el carbón de mejor calidad, cuya densidad varía entre 1,2 y 1,8 g/cm³, es de color negro brillante, cuyo valor del poder calorífico es 35000 KJ/kg y se utiliza principalmente para la calefacción.

Bituminoso es un carbón denso, de color negro con bandas brillantes, su contenido de carbono se encuentra entre 69 y 86 %, se utiliza como combustible en la generación de energía de vapor y electricidad, y para proporcionar calor y energía en la fabricación y para hacer coque.

Carbón sub-bituminoso se utiliza principalmente como combustible para generar energía eléctrica a vapor. Puede ser opaca, de color negro, de textura suave y desmenuzable. Estos carbones tienen un contenido en cenizas más bajo y una combustión más limpia que los lignitos.

El lignito es el rango más bajo de carbón, de color pardo a negro, a menudo conocido como el carbón marrón, cuyo poder calorífico es inferior a 19300 kJ/kg, cuyo contenido de humedad llega hasta un 30%, se utiliza como combustible para generar energía eléctrica a vapor.

Turba es un material complejo que contiene plantas parcialmente descompuestas y materia mineral, su color varía desde un amarillo hasta un pardo oscuro, esta clase de carbón posee una humedad superior al 70% y un poder calorífico del orden de 7000 kJ/kg

Para el análisis del carbón mineral se debe tener en cuenta los datos de la Tabla 1 obtenidos a partir del análisis de carbón, esto establece el precio del carbón mineral mediante la asignación de los costos de producción, así como el control de las operaciones de minería, limpieza y para determinar la eficiencia de la planta. Sin embargo, las limitaciones de los métodos de análisis deben ser normados. En operaciones comerciales, el precio del carbón refleja la cantidad de carbono y las propiedades del carbón mineral.

Para medir alguna propiedad deseada esta se expresan en valores numéricos; por lo tanto, la precisión de estas medidas es de mucha importancia para evitar consecuencias negativas ya sea científicas o económicas. En otras palabras, los datos obtenidos en los métodos de prueba utilizados deben estar dentro de los márgenes de error del procedimiento experimental aceptados por la ASTM, para que los datos numéricos se puedan tomar como valores absolutos fijos y no como aproximaciones.

Hay muchos problemas asociados con el análisis de carbón [14] además de su naturaleza heterogénea hay otros problemas que incluyen la tendencia del carbón a ganar o perder humedad y sufrir oxidación cuando están expuestos a la atmósfera. Además se tiene una gran cantidad de pruebas y análisis necesarios para caracterizar adecuadamente el carbón [15].

Tabla 1 Toma de muestras y métodos de análisis utilizados para la evaluación de carbón mineral

Información de la muestra	
Historial de la muestra	Fecha de muestreo, tipo de muestra, origen de la muestra (mina y ubicación)
Garantía de la muestra	La garantía de que la muestra representan el porte bruto
Propiedades químicas	
Determinación próxima	Análisis de la composición global de la muestra (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo)
Análisis último	Medición absoluta de la composición elemental (carbono, hidrogeno, azufre nitrógeno, oxígeno y formas de azufre)
Propiedades de las cenizas	
Análisis elemental	Elementos principales
Análisis mineralógico	Contenido de minerales
Análisis de trazas	Análisis de elementos traza y enriquecimiento de ceniza.
Capacidad de fusión	Observación cualitativa de la temperatura a la que la ceniza pasa a través de las etapas de fusión y flujo

Muchos de los métodos de ensayo aplicados al análisis de carbón son de procedimientos repetibles y reproducibles. El tipo de análisis normalmente es solicitada por la industria del carbón puede ser un análisis proximal (humedad, cenizas, materia volátil, y el carbono fijo) o un análisis final (carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno, oxígeno, y cenizas). Por definición, una norma es un documento, establecido por consenso y aprobado por un organismo reconocido. Muchos organismos de la industria y asociaciones comerciales requieren un producto para ajustarse a una norma o directiva antes de que pueda ponerse al mercado.

Como resultado, se ha formado varias asociaciones de normalización nacionales que han desarrollado métodos para la evaluación del carbón. Por ejemplo, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) ha llevado a cabo trabajo ininterrumpido en este campo durante muchas décadas, y las investigaciones sobre el desarrollo de la estandarización de los métodos para la evaluación de carbón se han producido en todos los principales países productores de carbón.

La cantidad de pruebas que se utilizan para la evaluación del carbón son diversas según [16] [17]. Pero muy a menudo, se solicita un análisis inmediato y un análisis elemental.

1.1 La carbogenésis

Es el proceso de transformación en el cual se origina el carbón mediante plantas y otras sustancias, y está constituida por dos etapas, la primera es la bioquímica que nos da el tipo de carbón y la segunda es la geoquímica que nos condiciona el rango del carbón, el que designa la evolución del carbón, en el transcurso de la carbonificación [18].



Figura 1: Proceso de la formación del carbón mineral

La carbonificación es el tiempo por el cual la materia vegetal de la turba se transforma, en ausencia de aire, en lignito y después en carbón en función del tiempo, la temperatura y la presión producen los siguientes cambios a medida que el carbón va evolucionando:

- Aumento en proporción del carbono
- Disminución de oxígeno y agua
- Disminución de las materias volátiles
- Aumento del poder calorífico

Este proceso consta de dos etapas: La fase bioquímica que determina el tipo de carbón y la fase geoquímica que condiciona el rango del carbón

Fase Bioquímica. El proceso de descomposición de las sustancias vegetales depende del medio en que se desarrolla, en relación a tres factores: Contenidos en nutrientes para bacterias y hongos, oxígeno y PH. Estas condiciones determinan el modo de descomposición y la clase de sustancias sobre las que se produce.

Fase geoquímica. Esta fase termina cuando la profundidad es mayor a 10 metros. En este periodo las sustancias sufren una lenta transformación, a profundidades variables, y a una temperatura y presión variables. Este proceso de transformación determina las propiedades del carbono, entre otros se pueden destacar: contenido de carbono, poder calorífico, contenido de oxígeno y contenido de volátiles.

Para saber el índice de carbonificación [19] se estableció la siguiente ecuación:

$$I_C = \frac{1-42(H)+2.1(O)+3(N)}{7(C)} \quad (1.1)$$

De tal manera que a la madera le corresponde un $I_c=0$ y al grafito un $I_c=1$ y a los intermediarios un valor entre estos dos, en función a la proporción de sus componentes.

1.2 Clasificación de los carbones

Los carbones son clasificados para determinar el rendimiento en la utilización de diferentes áreas o aplicaciones, y por consiguiente establecer su precio. Anteriormente se efectuaba la clasificación en función de apariencias visuales como: carbones brillantes, negros, y marrones.

Sin embargo la industrialización hizo necesaria la implementación de nuevas técnicas para así obtener una clasificación más detallada. Estas técnicas están basados en las características visuales, microscópicas y propiedades físico-químicas. A continuación se desarrollara algunas propuestas de análisis para los diferentes tipos de clasificación del carbón mineral.

1.2.1 clasificación físico-química

Clasificación de Seyler. Esta clasificación se basa en la proporción que existe entre los elementos de carbono e hidrogeno, las que nos pueden brindar algunas propiedades de este.

Clasificación A.S.T.M. Los parámetros más importantes son: el poder calorífico y el valor porcentual de los otros componentes con respecto al carbono, en esta clasificación los carbones de rangos más elevados, se clasifican en base a la cantidad de carbono fijo, y los de rangos inferiores se clasifican en función del poder calorífico.

Otras clasificaciones, consideran otras técnicas de clasificación están basadas en el contenido de materia volátil, propiedades aglomerantes y coquizantes. Entre estos destacan el denominado “Sistema Internacional de Clasificación” que clasifica los carbones en 15 clases asignándoles un código en función a cada una de las propiedades.

1.2.2 clasificación Microscópico-Visual

Las primeras técnicas de clasificación de carbones estaban fundamentadas en la observación visual de sus características, posteriormente se desarrollaron técnicas petrográficas de caracterización a través de identificación microscópica. La petrografía del carbón trata del estudio sistemático a nivel microscópico, de las proporciones y características de sus distintos constituyentes.

La clasificación óptica más completa en la actualidad es la realizada por Stopes-Heerlen, basada en una división inicial de los carbones en función de su apariencia visual (brillo, color, homogeneidad, textura, y dureza) y una identificación microscópica de los constituyentes orgánicos (macerales) debido a su reflectancia, morfología, estructura y propiedades físicas.

De esta manera, la clasificación de Stopes tiene como principio la caracterización de distintos grupos, tomando en cuenta en cada paso la observación a mayor detalle. Logrando clasificar el carbón de tres maneras:

1^{er} Grupo: Caracterización visual: Los carbones se dividen en dos clases: “Carbones Duros” y “Carbones Lignios y Pardos”

2^o Grupo: Litotipos: Los carbones a simple vista se separan por tamaño estos son superiores a 3mm

3^{er} Grupo: Microlitotipos: la observación se hace mediante un microscopio de 50 micras de ancho y no deben contener impurezas más del 5%.

1.3 Ensayos Normalizados

Existen diversos ensayos que sirven de sustento a diferentes sistemas de caracterización de carbones; y en los últimos años se ha venido implementado técnicas. De esta forma se define el grado de un carbón, y se da el valor económico, mediante las relaciones existentes entre sus principales características, propiedades y su posible utilidad.

Tabla 2: Análisis más usuales y los valores para la aceptación de los carbones

Parámetro	Ensayos	Unidades	Valores óptimos	Limites típicos
Poder calorífico		c.r. MJ/kg	Alto	Min 24-25
Análisis inmediato	Humedad total	c.r. %	4-8	Max 12
	Cenizas	b.s. %	Bajo	Max 15-20
	Materia volátil		20-35	Min 20
	Carbono fijo	b.s. %	15-20	Max 20
Análisis elemental	Carbono			
	Hidrogeno			
	Nitrógeno	b.s. %	bajo	0.8- 1.1
	Azufre			
	Oxigeno			
Formas de azufre	Azufre total	b.s. %	Bajo	Max.0.5-1
	Pirítico			
	Sulfato			
	Orgánico			
Propiedades físicas	Molturabilidad		Alto	Min 50-55
	Tamaño máximo		130-40	50
	Finos	mm%		
	Índice de hinchamiento		15 Máx.	
	Densidad		Bajo	Max. 5
Cloro		b.s.%	Bajo	Max. 0.1-0.3

En este contexto el parámetro más importante es la capacidad calorífica, la cual se determina por las fórmulas de PARR (ASTM D-388). La cantidad de pirita se asume que es equivalente al azufre total del carbón, la que se ha encontrado correlación aceptable en estudios de materia mineral. Como se muestra en la ecuación (1.2):

$$mm = 1.08A + 0.55S \quad (1.2)$$

En la ecuación: mm, A, S son el porcentaje en peso de la materia mineral, ceniza y azufre total, respectivamente.

Los datos obtenidos anteriormente permitirán clasificar el carbón por rango, materia volátil mineral libre de materia seca (o carbono fijo), el poder calorífico superior libre de materia húmeda y la cantidad de carbono fijo.

En el caso de tratamientos térmicos, el carbón se comporta de diferentes maneras con respecto al calentamiento. Algunos se aglomeran, otras se hinchan, a la industria le interesa el comportamiento del carbón en el calentamiento, ya que su calidad depende de esta característica.

Después de conocer estos parámetros, se analizan las propiedades principales del carbón para conocer su utilización, en la tabla 2 se visualiza los análisis más usuales así como los valores para la aceptación de los carbones.

1.4 Análisis del carbón

El análisis del carbón contiene las siguientes etapas:

- Análisis petrográfico
- Análisis inmediato
- Análisis último o elemental
- Análisis de cenizas
- Determinación de trazas

A continuación vamos a describir a detalle cada uno de estos análisis.

1.4.1 Análisis petrográfico

Este análisis es el estudio microscópico de los tipos de rocas que constituyen el carbón. Generalmente se hacen de dos tipos:

- Láminas delgadas o secciones. Consiste en una sección muy fina del carbón que queremos estudiar y observar a través del microscopio.
- Superficies pulidas. Consiste en pulir la superficie de una sección del carbón y observar con un microscopio metalográfico.

En el análisis petrográfico se determinan las propiedades tecnológicas, y los componentes del carbón.

1.4.2 Análisis inmediato

Este análisis nos proporciona el contenido de humedad, volátil, ceniza y carbono fijo; es la forma más simple y generalizada de poder caracterizar un carbón. Se desarrolló como un medio simple de determinar la distribución de los productos obtenidos cuando la muestra de carbón se calienta bajo condiciones especificadas [50]. Por definición, el análisis inmediato de carbón separa los productos en cuatro grupos:

- La humedad (H).
- La materia volátil (MV), que consiste en gases y vapores expulsados durante la pirolisis.
- Cantidad de carbono fijo (CF), la fracción no volátil de carbón.
- La ceniza (CZ), que es el residuo inorgánico que queda después de la combustión.

En lo cual se debe cumplir la siguiente relación:

$$H + CZ + CF + MV = 100\% \quad (1.3)$$

Humedad. La humedad disminuye el poder calorífico y aumenta el volumen de los gases de combustión, disminuyendo de este modo el rendimiento del combustible. Se determina por pérdida de peso, para esto se calienta una muestra de carbón a 105°C. Esta humedad se mide según la A.S.T.M. se a 30 °C en presencia de aire y a un 97% de humedad relativa.

Volátil. Durante el proceso de combustión realizado para conocer la humedad, se desprendieron del carbón, el contenido de materia volátil nos da la reactividad y su facilidad de ignición.

Cenizas. Estas no sufren combustión, sin embargo forman óxidos las que causan daño al ambiente. Siendo el residuo sólido tras la combustión completa de toda la materia orgánica, o sea son los componentes inorgánicos, y de la oxidación de la materia mineral presente en el carbón. Este análisis nos da la calidad del carbón en la combustión. A mayor contenido de cenizas menor poder calorífico.

Carbono fijo. Este parámetro se calcula por diferencia a 100% de la suma de: humedad, volátil y ceniza del carbón secado al aire libre.

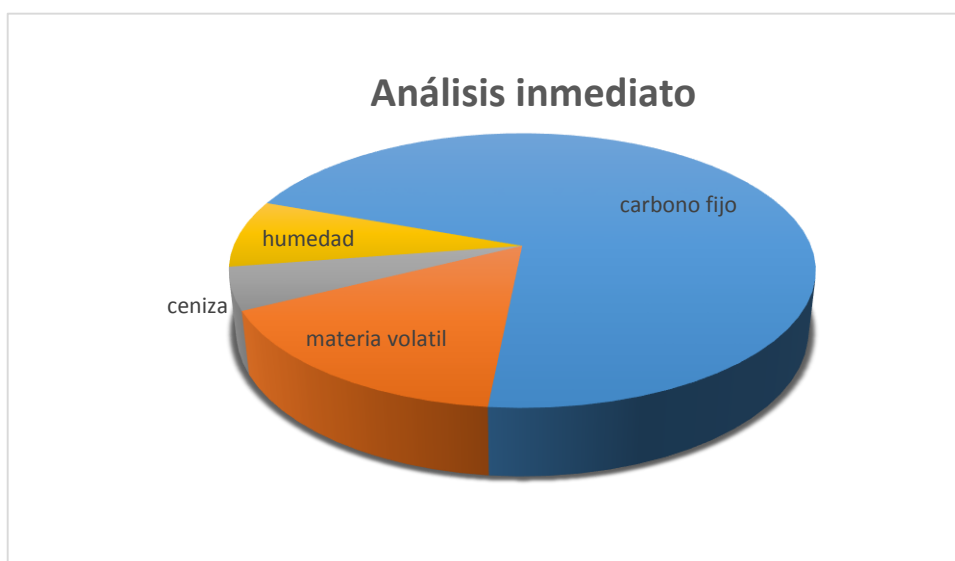


Figura 2: Parámetros a considerar en el análisis inmediato del carbón mineral

El análisis inmediato del carbón es un método de ensayo que se ha utilizado como base para la caracterización del carbón en relación a la utilización. Este análisis está en contraste con el último análisis del carbón, que proporciona información sobre la composición elemental.

El método de ensayo estándar para análisis inmediato cubre los métodos de análisis asociado al análisis inmediato de carbón y coque. Las pérdidas de peso son, por la pérdida de humedad y materia volátil. El residuo después de la ignición se llama ceniza. En los materiales de baja volatilidad tales como coque y carbón de antracita, el valor de carbono fijo es aproximadamente igual al contenido de carbono elemental de la muestra.

El informe de análisis inmediato del carbón se da en base seca, al aire libre (es decir, el carbón en su estado más estable y en el que se analizó).

La humedad total en el carbón es la determinación de la humedad (en todas las formas, excepto el agua de cristalización de la materia mineral) que reside dentro de la matriz de carbón. De hecho, la humedad (o agua) es el componente más difícil de determinar del carbón. La humedad en el carbón varía de 2 a 15% en peso en carbón bituminoso a cerca de 45% en peso en lignito.

La determinación del contenido de materia volátil del carbón (ASTM D-3175; ISO 562) es una determinación importante porque los datos de materia volátil son una parte integral de los sistemas de clasificación de carbón y forman la base de la evaluación de los carbones por su idoneidad para la combustión y carbonización. Los métodos para determinar el contenido de materia volátil se basan en el mismo principio y consisten en el calentamiento de una muestra pesada de carbón en un crisol cubierto a una temperatura predeterminada; la pérdida de peso (excluyendo las pérdidas debidas al agua) es el contenido de materia volátil (expresado como un porcentaje en peso).

La cantidad de carbono fijo es el material que queda después de la determinación de la humedad, materia volátil y cenizas. Es, de hecho, una medida del material combustible sólido en el carbón después de la expulsión de la materia volátil (Speight, 1999, 2001), y representa el rendimiento aproximado de coque térmica de carbón (Zimmerman, 1979).

El valor en carbono fijo es utilizado para determinar la eficiencia de los equipos de combustión de carbón. Es una medida del material combustible sólido que queda después de que la materia volátil en el carbón se ha eliminado. La presentación de datos (es decir, la declaración de los resultados de los métodos de ensayo de análisis proximal) incluye descripciones del color de la ceniza.

En resumen, la humedad se determina mediante la pérdida de masa de la muestra en el análisis del carbón, cuando se calienta en condiciones rígidamente controladas de temperatura, tiempo, atmósfera, masa de la muestra, y las especificaciones del equipo. La materia volátil se determina midiendo la pérdida de masa de la muestra de análisis húmeda o seca de carbón, cuando se calienta bajo condiciones controladas de manera rígida.

1.4.3 Análisis elemental

Este análisis se determina por método de oxidación, descomposición y reducción, en la actualidad este análisis se realiza por equipos de infrarrojo. Los elementos analizados son: Carbono, Hidrogeno, Azufre, y Oxígeno, este análisis se realiza en base seca.

El contenido de carbono e hidrogeno nos permiten conocer o estimar el dióxido de carbono y el agua presente en la muestra. Estos elementos se encuentran en el carbón como hidrocarburos.

El nitrógeno está en forma de óxidos de nitrógeno.

El azufre, se encuentra en diferentes compuestos como: SO_2 , SO_3 , y ácido sulfúrico. Es importante determinar la cantidad de este elemento ya que está relacionado con problemas ambientales.

El oxígeno se puede utilizar para determinar el rango de carbón, además este es una medida de su grado de oxidación.

El análisis que se realiza en el carbón es químico porque nos interesa saber que otros contaminantes y cuáles son los porcentajes que posee la muestra, los contaminantes que posee son generalmente:

- Azufre
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Carbono
- Hidrógeno y otras partículas

En la figura 3 se muestra la relación aproximada que existe entre estos elementos dentro de una muestra de carbón.

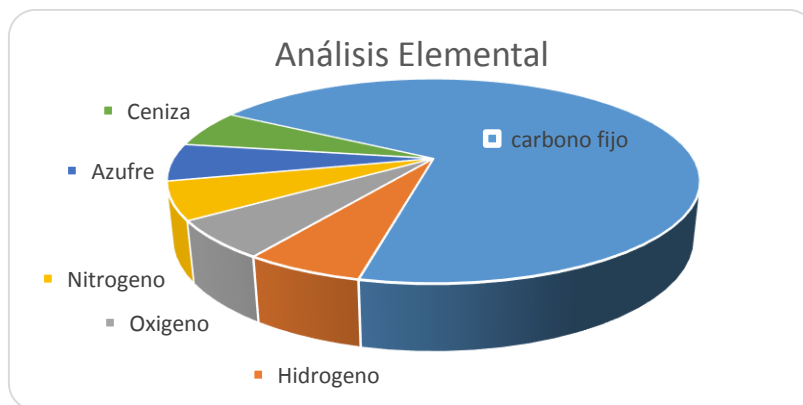


Figura 3: Relación entre los componentes en el análisis elemental

1.4.4 Análisis de cenizas

Es la parte no combustible del carbón, la cual proviene de la materia mineral de la masa vegetal. Una vez determinado las materias volátiles de la muestra de carbón, se somete a la atmosfera oxidante, debido a lo cual se produce la combustión de toda la materia combustible quedando un residuo mineral inerte, el peso de este residuo mineral es el que se conoce como ceniza. Esto se realiza a temperaturas que están alrededor de 1600°C. Y nos proporciona los minerales que formaban parte del carbón: SiO₂ (silicatos), Al (aluminosilicatos), CO₃²⁻ (carbonatos), S²⁻ (sulfuros), SO₄²⁻ (sulfatos), Na, Mg, K, Ca, Pb, P.

1.4.5 Determinación de trazas

Las trazas son elementos orgánicos e inorgánicos que se encuentran unidos a la materia orgánica o son parte de minerales dentro del carbón. Estos se encuentran en contenidos muy pequeños del orden de partes por billón. La técnica de análisis para la determinación de trazas son: rayos X, Espectroscopia de masas, entre otros.

1.5 Propiedades físicas del carbón

La composición química del carbón (análisis elemental) nos permite establecer una serie de reacciones y estudiar el carbón como una roca orgánica, con un comportamiento heterogéneo, debido a su estructura molecular con características físico-químicas muy diferentes que influirán decisivamente en sus características físicas, químicas y tecnológicas. De esta manera podemos clasificar las propiedades físicas del carbón en:

Mecánicas

- Dureza
- Abrasividad
- Fragilidad
- Triturabilidad
- Resistencia mecánica

Térmicas

- Conductividad térmica
- Calor específico
- Dilatación

Eléctricas

- Conductividad térmica
- Constante dieléctrica

Gravimétricas

- Densidad

1.5.1 Propiedades mecánicas

- Dureza, se mide por el tamaño y profundidad de la raya producida de un cuerpo penetrante de formas diversas (cono, esfera, pirámide) y dureza extrema en el cuerpo, esto se mide bajo fuerzas y tiempos determinados.

- Abrasividad, es la capacidad del carbón para desgastar elementos metálicos, cuando estos se encuentran en contacto con él.

- Fragilidad, es la capacidad del carbón de descomponerse en gránulos inferiores por impacto o rozamiento, es decir nos da la tendencia de romperse del carbón durante la manipulación.

- Resistencia mecánica, esta propiedad va estar relacionada con la composición petrográfica del carbón.

- Triturabilidad, es la facilidad con la que el carbón se desmenuza, sin reducirse a polvo, esta propiedad es una combinación de dureza, resistencia, tenacidad y modo de fractura.

1.5.2 Propiedades térmicas

- Conductividad térmica, es la capacidad del carbón de conducir calor

- Calor específico, es la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de 1g de carbón a 1°C.

- Dilatación, es el aumento de volumen del carbón a causa del incremento de la temperatura

1.5.3 Propiedades eléctricas

Conductividad eléctrica, es la capacidad de conducir la corriente eléctrica a través del carbón, y se define en términos de la resistencia específica, que es la resistencia de un bloque de carbón de 1 cm de longitud y 1cm² de sección.

Constante dieléctrica, en esta propiedad se mide la polarizabilidad electrostática del carbón eléctrico.

1.5.4 Propiedades gravimétricas

Densidad, es una magnitud difícil de medir por lo que se definen varios tipos de densidad:

- Densidad a granel: Es el peso en kg/m³
- Densidad de carga: Depende de la clase, tamaño y humedad del carbón.
- Peso específico aparente: Es el peso específico de un trozo de carbón en su estado natural.
- Peso específico verdadero: Es el peso específico del carbón sin poros ni humedad.
- Peso específico unitario: Es el peso específico verdadero del carbón pero sin cenizas.

1.6 Poder calorífico

Se define como la cantidad de calor que se libera cuando se quema la unidad de masa de un carbón en condiciones normalizadas. La clasificación del carbón es la agrupación de diferentes carbones de acuerdo a ciertas cualidades o propiedades, tales como tipo de carbón, el rango, la relación de carbono-hidrógeno, y materia volátil [49].

En la siguiente figura 3 se muestra el poder calorífico en función de las cenizas que la constituyen.

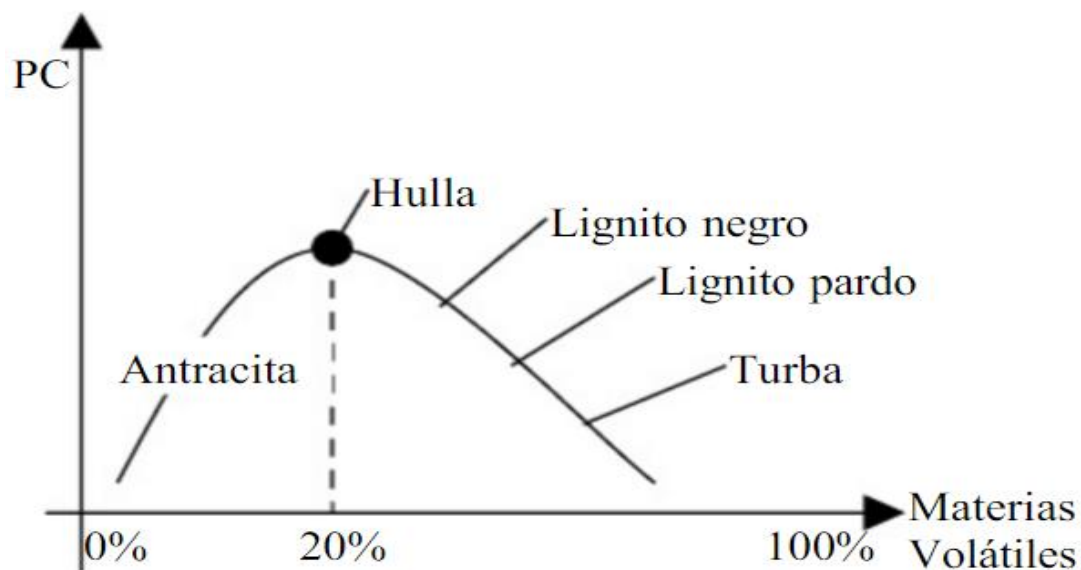


Figura 4: Poder calorífico de los diferentes tipos de carbón mineral

Debido a la cantidad, variedad, y diversas aplicaciones, se han desarrollado diferentes sistemas de clasificación. Se determina mediante la bomba calorimétrica y se expresa en kJ/kg, este valor representa la cantidad disponible de carbón para la producción de vapor. Existen dos tipos de poder calorífico:

El poder calorífico superior, se define como el calor desprendido por la combustión de la unidad de masa de combustible, considerando como productos finales las cenizas en forma sólida, el nitrógeno y oxígeno en forma gaseosa, y el agua en forma líquida.

El poder calorífico inferior, es el calor producido por la unidad de masa de combustible cuando toda el agua y los productos finales estén en forma de vapor.

En Estados Unidos, el carbón se clasifica de acuerdo al grado de metamorfismo, o alteración progresiva, en la serie a partir de lignito (rango bajo) hasta antracita (alto rango) (ASTM D-388; Parks, 1963). La base para la clasificación es de acuerdo al rendimiento del carbón, al carbono fijo y el valor de la capacidad calorífica, están calculados sobre una base mineral sin materias.

Tabla 3. Clasificación del carbón mineral según la ASTM

TIPO DE CARBON	GRUPO	LIMITE DE CARBON FIJO, % (base seca)		LIMITE DE MATERIA VOLATIL, % (en base seca)		LIMITE DE PODER CALORIFICO Kcal/kg (en base seca)	
		≥	<	≥	<	≥	<
ANTRACITA	meta antracita	98			2		
	Antracita	92	98	2	8		
	Semiantracita	86	92	8	14		
BITUMINOSO	de bajo volátil	78	86	14	22		
	de volátil intermedio	69	78	22	31		
	A de alto volátil		69	31		7778	
	B de alto volátil					7222	7778
	C de alto volátil					6390	7222
SUB BITUMINOSO	A					5830	5830
	B					5280	5830
	C					4600	5280
LIGNITO	Lignito A					3500	4600
	Lignito B						3500

Por lo tanto, para clasificar el carbón, es necesario realizar un análisis inmediato (humedad, cenizas, materia volátil, y el carbono fijado por diferencia) y conocer la capacidad calorífica.

1.7 Cenizas del carbón

El contenido de cenizas presentes en el carbón determina el precio y el tratamiento al cual debe ser sometido para su comercialización. El porcentaje de las cenizas de carbón nos expresan la clasificación por rango en cálculos de valores analíticos sobre base libre de ceniza (blcz) y base libre de materia mineral (blmm). Esta determinación es un factor que nos permite escoger el método de limpieza del carbón y evaluar su eficacia; en los procesos de muestreo, para la selección del material.

En el proceso de coquización, cuanto mayor sea la cantidad de cenizas en el carbón, menor será la producción de coque. En combustión, entre mayor sea la cantidad de cenizas en el carbón, menor será el poder calorífico obtenido [43].

Estas cenizas están conformadas por los constituyentes inorgánicos mezclados con la parte orgánica del carbón. Las cenizas del carbón son los residuos inorgánicos, producto de la incineración del material. La materia inorgánica del carbón comprende sólidos cristalinos, no cristalinos y fluidos inorgánicos [44]. La materia mineral inorgánica del carbón está compuesta por sulfuros, sulfosales, óxidos e hidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, cloruros, elementos nativos, y otros minerales estrictamente definidos y caracterizados en la ciencia de la mineralogía. Esta materia mineral comprende todos los elementos que no forman parte de la materia orgánica del carbón (carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre) y es la principal fuente de los elementos que componen las cenizas cuando el carbón se quema en el aire u oxígeno.

El Carbono, Hidrógeno, Oxígeno y Azufre son elementos que generalmente se consideran como parte de la materia orgánica.

Las cenizas están compuestas principalmente por óxidos mayores que se clasifican en óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O y K_2O), óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2) y otros óxidos (SO_3 y P_2O_5). Excepto para los elementos de oxígeno y de azufre, que normalmente constituyen las cenizas los residuos de la combustión de carbón pueden agruparse de la siguiente manera: los elementos principales (es decir,

elementos en concentraciones superiores al 0,5% en el total del carbón, y éstas se incluyen el Aluminio, calcio, hierro y silicio), elementos menores (es decir, aquellos en el rango de concentración de alrededor de 0,02 a 0,5% en el carbón, y los más típicos son el potasio, magnesio, sodio y el titanio y algunas veces fósforo, bario, estroncio, boro y otros, dependiendo de la zona geológica), y oligoelementos (es decir, todos los demás elementos inorgánicos que se detectan en el carbón en menos del 0,02% (200 ppm) hasta partes por billón e inferiores). La mayoría de los elementos no metálicos, a pesar de que son más volátiles que los metales, dejan un residuo detectable en cenizas de carbón [45].

La determinación del contenido de cenizas a nivel del laboratorio consiste en medir la pérdida de peso de un gramo de carbón o coque quemado a 750 °C con circulación de aire hasta peso constante, de acuerdo con las normas ASTM D-5142-09 [46] en equipo automático y ASTM D-3174-04 en mufla [47] Estos métodos tradicionales para medir cenizas en el carbón comprenden un conjunto de operaciones que llevan desde el muestreo, reducción del tamaño, tamizado y cuarteo hasta la obtención de una pequeña cantidad de muestra para el análisis, haciéndose crítica la homogeneización y representatividad del carbón original.

1.8 Carbón en el Perú

El Perú alberga un considerable potencial de carbón cuyo aprovechamiento ofrece interesantes y variadas oportunidades para los inversionistas. Las mejores posibilidades se presentan en la industrialización de la antracita existente en el norte. Este tipo de carbón tiene un alto poder calorífico y puede utilizarse en la industria y en la producción de derivados para la exportación. La explotación de antracita en el Perú es pequeña y rudimentaria, y la producción es heterogénea debido a la falta de infraestructura y porque no se ha desarrollado el mercado para el carbón nacional [48]. El requisito para el uso racional de la antracita es la preparación, que consiste en la homogeneización y clasificación del carbón.

El uso del carbón mineral procesado en la industria química, metal, mecánica y de servicios, permitirá una mejor opción para explotación de este mineral [2].

1.9 Técnicas de análisis del carbón mineral

La evaluación del carbón mineral es para determinar los constituyentes metálicos individuales. En situaciones en que la materia mineral puede ser separado del carbón exitosamente, es entonces posible aplicar cualquiera de las técnicas como difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x, microscopía electrónica de barrido y microanálisis electrónico no solo para investigar el elemento metálico mayoritario sino también para investigar la naturaleza de los elementos traza en el carbón. Generalmente un solo método no es suficiente y es necesario usar una combinación de métodos para una caracterización adecuada del carbón.

Una cosa que siempre se menciona es la cantidad de sulfuro en las cenizas. Un análisis composicional de las cenizas en el carbón es usualmente usado en la descripción de la calidad del carbón. Elementos mayoritarios o minoritarios en el carbón con concentraciones fácilmente detectables por las técnicas analíticas más modernas, pueden ser determinados por un número aceptable de procedimientos, los elementos mayoritarios son determinados por fotometría de flama y son: Silicio, Aluminio, Hierro, Titanio, Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio. Los elementos menos comunes que pueden estar presentes en las cenizas del carbón son berilio, cromo, cobre, manganeso, níquel, vanadio, zinc y cadmio, estos se pueden determinar por absorción atómica. En este método estándar, la ceniza es disuelta en ácidos y es posible determinar los elementos individuales por absorción atómica.

El análisis por fluorescencia de rayos X, es un método rápido y simple para determinar la concentración de elementos minoritarios y elementos traza en el carbón. Aunque los elementos mayoritarios en el carbón son (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) no pueden ser analizados con fluorescencia de rayos X, muchos otros elementos presentes en el orden de algunas partes por millón (ppm) pueden ser fácilmente determinados. Las cenizas del carbón es preparado con tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). La muestra es irradiada luego con rayos X de longitud de onda corta (alta energía). Los rayos X característicos de los átomos que son emitidos o fluorescidos a longitudes de onda seleccionadas son medidos por detectores sensitivos. Los resultados del detector están relacionados a las concentraciones mediante curvas de calibración. El reporte establece la presencia de silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, fósforo, titanio, manganeso, estroncio y bario.

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) (ASTM D-6349). La base del método es la medición atómica. Una solución acuosa de las muestras es nebulizada y una porción del aerosol que es producido es transportado a la antorcha de plasma donde la excitación y la emisión ocurren. Las líneas de emisión características son producidas por un plasma de radio frecuencia acoplado inductivamente. Un sistema de rejillas monocromadoras es usado para separar las líneas de emisión, y las intensidades de las líneas son monitorizadas por fotomultiplicadores o un arreglo de diodos detectores, todo controlado por una computadora. En este método pueden ocurrir interferencias espectrales como la superposición de líneas espectrales de elementos diferentes, o superposición con bandas espectrales moleculares, contribuciones de radiación de fondo del plasma y fenómenos de recombinación. Las interferencias físicas son generalmente consideradas como efectos asociados a cambios en algunas propiedades como viscosidad, tensión superficial y esto causa algunas inexactitudes. Las interferencias químicas son asociadas al efecto matriz y al tipo específico de material que se está analizando, está caracterizado por la composición molecular del material, efectos de ionización y vaporización. El método ICP está normalizado como (ASTM D-6357). Este método permite determinar la concentración de antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, manganeso, plomo, molibdeno, níquel, vanadio y zinc.

La espectroscopia de emisión atómica es extensivamente aplicada para análisis cuantitativo y semicuantitativo para la determinación de elementos traza en las cenizas de carbón con una variedad de fuentes de excitación, parámetros ópticos, estándares internos de calibración y procedimientos.

El análisis por difracción de rayos X es probablemente el mejor y más usado método para identificar las fases mineralógicas del carbón y es el método más prometedor para la identificación de minerales en el carbón. La aplicación sin embargo puede ser limitada por los efectos de orientación, y además es necesario un exhaustivo procedimiento de preparación de muestra. Los patrones de difracción de rayos X son determinados por un sistema difractómetro convencional con radiación de rayos X monocromático. Para el análisis cualitativo, la muestra será escaneada en un rango angular amplio para estar seguro de que fueron grabados los mayores picos de difracción de los minerales. Los espaciamentos de difracción serán entonces calculados de las posiciones de los picos y

los elementos presentes en la muestra serán determinados usando tablas estándar del espaciamiento de difracción.

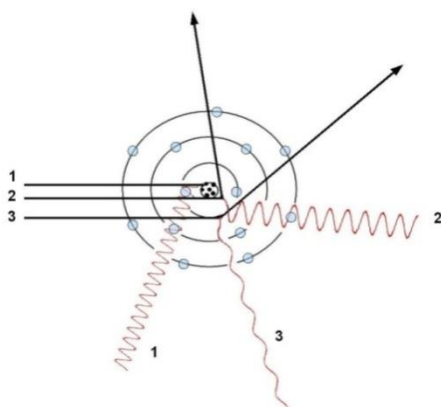
La microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy) con un sistema de rayos X dispersivo puede ser usado para identificar la composición y naturaleza de los minerales en el carbón. El estudio puede realizarse en muestras de cenizas de carbón o con el mismo carbón. Con esta técnica es posible identificar los componentes elementales del carbón y deducir el tipo de mineral presente. Los equipos modernos disponen de sistemas computarizados y permiten una mejor caracterización de las muestra.

La microscopía óptica es otra técnica que puede ser usada para la caracterización del carbón. Este método es basado en estudiar detalles microscópicos de la muestra usando la reflexión y/o transmisión de la luz. En principio, observar algunas propiedades ópticas como morfología, reflectancia, índice de refracción y anisotropía permite hacer una caracterización de los minerales presentes en el carbón.

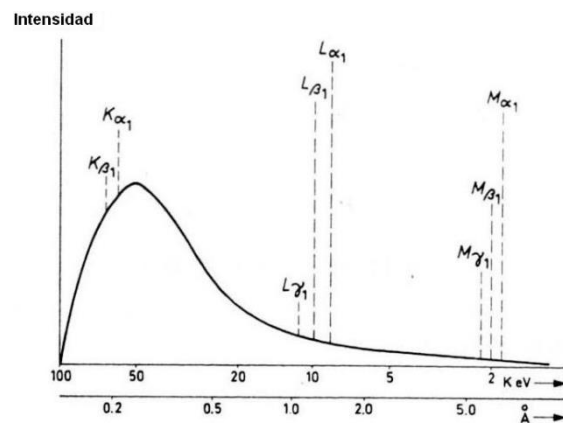
1.10 Técnica EDX

La técnica de análisis de fluorescencia de rayos por energía dispersiva (EDX), ha sido usada aquí como una técnica alternativa de identificación en las muestras tratadas

Es una técnica de análisis no destructivo basada en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada desde un tubo de rayos X, esta información es única para cada tipo de elemento químico detectado, permite analizar una amplia variedad de tipos de muestras (sólidas, polvos, líquidos, filmes, etc.)



(a)



(b)

Figura 5: parte a) se muestra un diagrama cuando electrones incidentes interactúan con los núcleos de los átomos, parte (b), la radiación de frenado está representada por una curva continua y las transiciones entre niveles por picos $K\alpha_1$, $K\beta_1$, etc

En la figura 5 parte a) se muestra un diagrama cuando electrones incidentes interactúan con los núcleos de los átomos, produciéndose la emisión de radiación de frenado o radiación Bremsstrahlung, esta es emitida en forma de un espectro continuo de longitudes de onda. Por otro lado, también es posible que interactúen los electrones incidentes con los electrones ubicados en los niveles energéticos de estos átomos y luego originen transiciones atómicas características entre niveles adyacentes.

En la figura 6 se muestra las energías de las transiciones atómicas entre estos niveles son únicas para cada elemento y permiten su identificación,

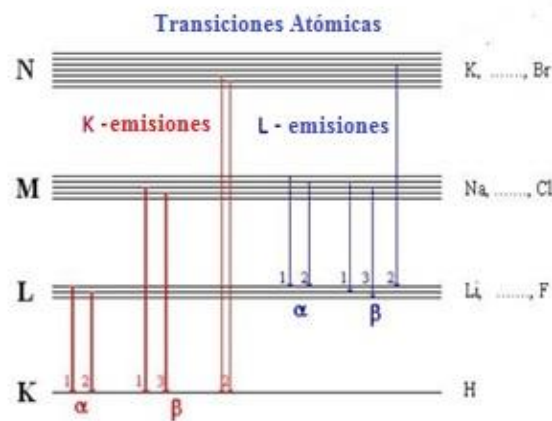


Figura 6: Energías de las transiciones atómicas

En la interacción del haz electrónico de un microscopio de Barrido MEB con la muestra, se producen también rayos X característicos de los distintos elementos en ella y que al ser detectados permiten la identificación de estos.

El equipo que detecta estos rayos X es un espectrómetro que consiste de un detector y un analizador multicanal que los separa (dispersa) en un espectro según su energía.

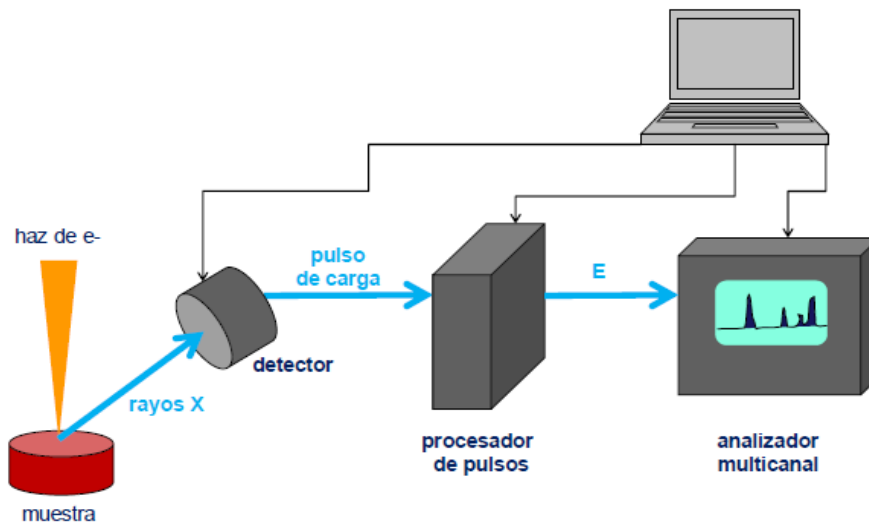


Figura 7: diagrama de un espectrómetro

Las partes principales del espectrómetro son: Detector, Procesador electrónico de pulsos y Analizador multicanal, Se muestra un esquema y foto de un detector típico para rayos X ubicado en la columna de un microscopio electrónico de barrido.

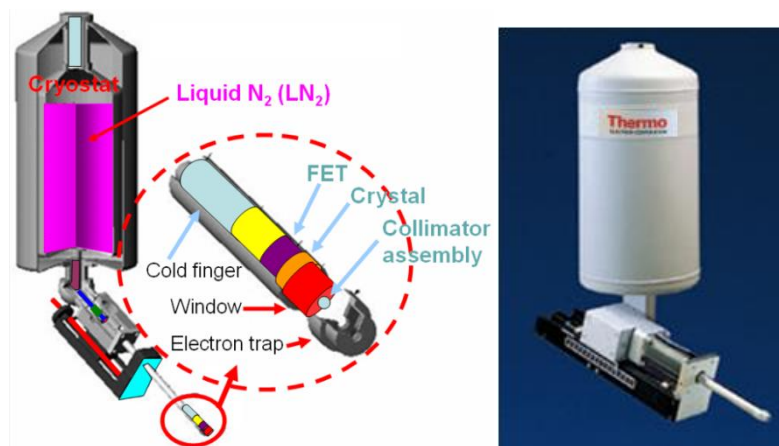


Figura 8: Esquema y fotografía de un detector típico de medidas EDX

De donde se obtiene un espectro en Cuentas/ μ Amp. vs Energía y se muestra a continuación.

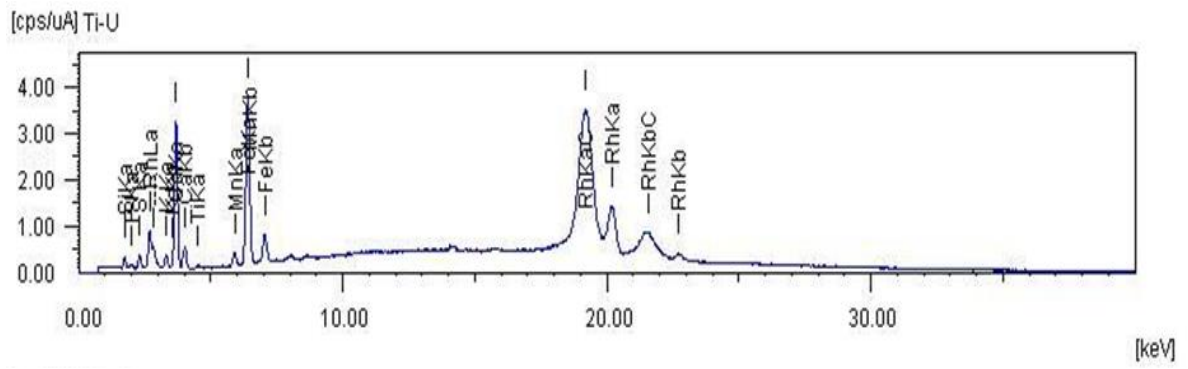


Figura 9: Espectro típico EDX en Cps/uA vs KeV

CAPITULO II: ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)

2.1 Fundamentos del LIBS

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), en esta técnica se usa la irradiación característica de un elemento para el análisis de un material sea este un sólido, líquido o gaseoso. Para esto se enfoca un láser de alta potencia en un área ($\sim\mu\text{m}^2$) de la muestra, el láser cuando impacta con la muestra, ablanda una pequeña cantidad de materia generando un cráter e instantáneamente un plasma, también conocido como pluma, que alcanza altas temperaturas. A estas temperaturas, el material ablatado se disocia (breakdown) en moléculas, electrones libres, y átomos excitados o iones. Esta emisión es colectada mediante lentes y/o fibra óptica a la entrada de un espectrómetro, para que pueda separarlo en las diferentes longitudes de onda, y para luego ser llevada a una cámara CCD, esta se encarga de transformar la señal analógica en señal digital; para que luego pueda ser apreciada la señal característica formada por las líneas de emisión atómica correspondientes a los elementos presentes en la muestra en la pantalla de una computadora. Como LIBS analiza una pequeña cantidad de la muestra, para incrementar la exactitud de análisis se promedian varias señales, el resultado depende también de la homogeneidad de la muestra.

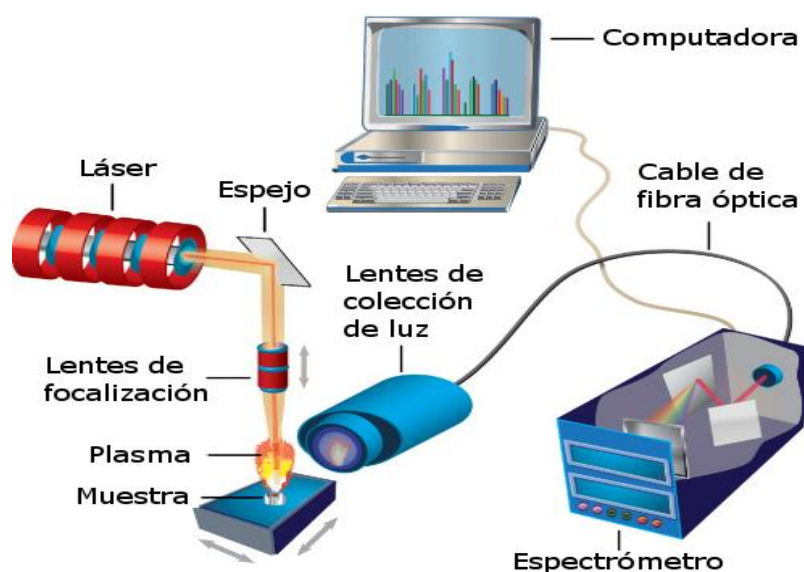


Figura 10. Configuración general de la técnica de análisis de LIBS

Para el funcionamiento de la técnica de análisis por LIBS son necesarios algunos componentes principales como se muestra en la Figura 10, como: un láser pulsado de alta potencia, un sistema óptico (lentes, espejos, fibra óptica), espectrómetro, detector, computadora, y un controlador de tiempo; estos componentes se arman como se muestra en la Figura 10.

A continuación vamos a describir el funcionamiento general de cada una de los materiales y equipos que vamos a usar para esta tesis, y también que proceso físico ocurre en cada una de ellas.

2.2 El Láser

Es un acrónimo de las palabras en inglés: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation es decir amplifica la luz mediante la emisión estimulada de radiación. Es un dispositivo cuántico que genera ondas electromagnéticas en la gama óptica [20], la luz láser es coherente, monocromática y direccional [21] y [22], estas propiedades se encuentran controladas y abarca el ultravioleta (100 – 400 nm), visible (400-700 nm) e Infrarrojo (700–1mm) y las describimos a continuación:

Monocromática. Los fotones que la forman tienen la misma energía, es decir, tienen una sola longitud de onda y es constante. Coherente. Todas las ondas que conforman el haz láser, están en cierta fase relacionadas una con otra, tanto en tiempo como en espacio. Esto se debe a que cada fotón está en fase con el fotón entrante. Los rayos que emite un láser son paralelos unos con otros. Al coincidir en una misma dirección de propagación, los estados vibracionales se suman. El resultado es un efecto de amplificación en la intensidad luminosa emitida.

Direccionalidad. Esta característica es a causa que el haz viaja en una dirección dentro de un cono angosto de baja divergencia, esto se debe a que la cavidad resonante solo amplifica los fotones en una sola dirección.

La emisión estimulada, es cuando un electrón en el estado de energía excitado es inestable y tarde o temprano decae a un nivel inferior, emitiendo un fotón cuya energía corresponde a la diferencia de ambos niveles. Esta emisión se da en todas las direcciones y sin relación de fase.

La emisión estimulada se da en un campo magnético, y se produce cuando un átomo ya excitado es golpeado por un fotón emitido espontáneamente por otro átomo de la misma,

haciendo que el átomo excitado pase al estado fundamental emitiendo un nuevo fotón con las mismas propiedades que el fotón que provoca la transición. Los fotones emitidos son en la dirección del campo incidente y está en fase con él.

2.2.1 Elementos del láser

Todos los láseres están compuestos por estos tres elementos fundamentales [23]: Un medio activo o material con niveles energéticos, un sistema de bombeo, una cavidad de resonancia óptica, como se muestra en la siguiente figura 11.

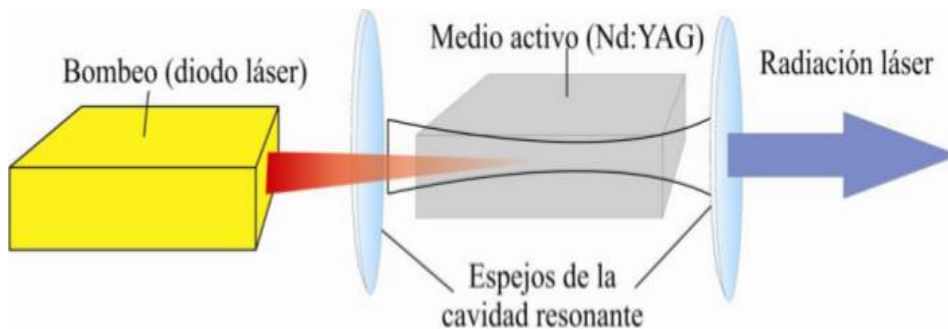


Figura 11: Elementos principales de un láser

El medio activo está compuesto por átomos que se encuentran en el nivel fundamental que absorben la radiación y átomos en el estado excitado que amplifican la luz mediante la emisión estimulada. Este se encarga de proporcionar la sustancia responsable de la emisión luminosa. Es aquí donde se clasifican los diferentes tipos de láser y pueden ser de estado sólido, estado Gaseoso, de colorante, de semiconductor y otros, que están descritas en [24] y [25].

La cavidad de resonancia óptica está compuesta por dos espejos, un espejo trasero 100% reflectante y otro espejo delantero parcialmente reflectante, capturando la mayor parte de la radiación en el interior de la cavidad, esta región es la que se encarga de amplificar los fotones creados en el medio activo en la dirección del eje óptico, para mantener la luz circulando el mayor tiempo posible.

El sistema de bombeo está compuesto por el Mecanismo de excitación y la retroalimentación encargado de producir la inversión de población, porque a medida que los átomos del material emiten radiación; los átomos excitados van disminuyendo y los átomos en su estado base o fundamental van aumentando; para que esto no ocurra y

conservar la inversión de población es necesario proporcionar energía necesaria al medio activo para que la inversión de población se mantenga en el tiempo.

Existen tres tipos de bombeo.

- Bombeo químico. Libera energía en la creación y ruptura de enlaces químicos.
- Bombeo eléctrico. Se emplea radiofrecuencias a elevadas tensiones con intensidades entre los 20-25 mA, el cual con los choques entre los átomos el medio activo adquiere energía.
- Bombeo óptico. Se usa generalmente una lámpara de Xe o Ar, u otro láser para proporcionar energía a los átomos en el medio activo.

Para que un Láser produzca una salida, se debe producir más luz por emisión estimulada de la que se pierde por absorción. Una inversión de población se logra solo a través de excitación externa de la población atómica. Esto existe cuando más átomos están en el estado excitado que en uno más bajo. Mediante el bombeo los electrones llegan al estado excitado, para luego caer espontáneamente a un estado metaestable, que es un estado de inestabilidad sin embargo al pasar un electrón cerca este generara una perturbación que hará que descienda a un nivel de energía inferior. Luego el electrón, se relaja hasta llegar al nivel fundamental.

Para nuestro caso vamos a utilizar un láser de neodimio YAG, que ya demostrado su eficiencia en esta técnica de análisis, y se obtuvo muy buenos resultados. Y el cual lo vamos a describir en adelante más ampliamente.

2.2.2 Láser de Nd:YAG

Es un láser de estado sólido cuya inversión de población se logra por el bombeo de una lámpara o un diodo. El material es un cristal de granate de aluminio e Itrio que se conoce como YAG ($Y_3A_5O_{12}$), estando el neodimio como impureza en sustitución del itrio en una proporción del 2%. Con una potencia de entre 10 MW y 1 GW y longitud de onda principal es de 1064 nm es de estado sólido, y utiliza como sistema de bombeo un sistema óptico; que consta de cuatro niveles, produciéndose la emisión estimulada en los dos niveles centrales.

Emiten pulsos cortos de entre 5 y 20 ns de duración, el láser de Nd:YAG emite a una longitud de onda de 1064 nm (IR) y mediante la adición de cristales no lineales, es posible obtener emisión en 532 nm (verde) y 266 nm (azul).

Nd: YAG (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio; $\text{Nd: Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) es un cristal que se utiliza como un medio láser para láseres de estado sólido. El dopante, triplemente ionizado de neodimio, Nd (III), típicamente sustituye una pequeña fracción de los iones de itrio en la estructura cristalina del granate de itrio aluminio (YAG), puesto que los dos iones son de tamaño similar [26]. Es el ion de neodimio la cual proporciona la actividad de acción láser en el cristal, de la misma manera como ion de cromo de color rojo en láseres de rubí [27].

Estos láseres pueden emitir dos tipos de pulso:

- Un tren de pulsos largos (μs) y se llama régimen libre (*free running*).
- Un pulso corto de nanosegundos (*Q-switch*).

Ya que el láser que poseemos usa el mecanismo *Q-switch* vamos a describir brevemente el funcionamiento de este.

En la Figura 12 se muestra el esquema de un láser de Nd:YAG, en el que la lámpara de destellos envía pulsos que son captados por el medio activo del Nd:YAG, esta radiación rebota entre los espejos laterales hasta que se abre el Q-Switch. El cual permite la salida de la luz láser en forma de pulso, y evita que la radiación se siga amplificando entre los espejos.

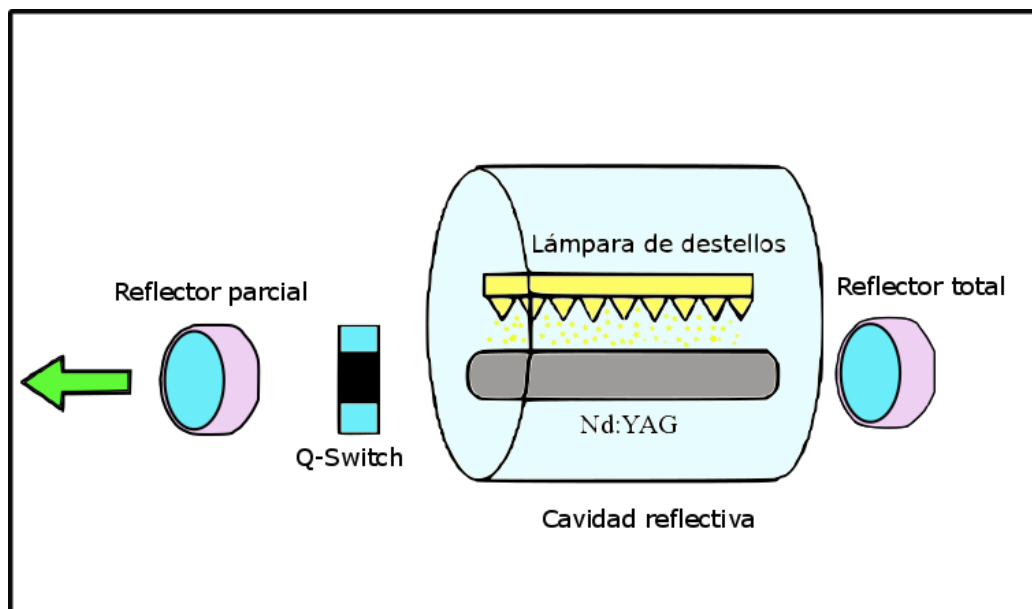


Figura 12: Esquema de un láser de estado sólido de Nd:YAG con un mecanismo Q-switch [28]

2.2.3 Mecanismo Q-SWITCH

Este es un obturador electro-óptico que cambia sus propiedades de transmisión de luz de forma controlada. Se basa en acumular parte de la energía suministrada mediante el bombeo para liberarla de golpe, esto se logra usando un dispositivo para prevenir la reflexión de fotones en el medio activo. Parte de la energía suministrada por el bombeo se invierte en excitar el medio activo [29]. La emisión espontánea inicial será amplificada, aumentando el número de fotones en la cavidad óptica y provocando la emisión abrupta de la energía en forma de pulso.

El mecanismo de Q-switch puede ser de dos tipos:

Activo los que requieren de una diferencia de potencial externa para funcionar, estos dispositivos consisten de un cristal tipo KDP (KH_2PO_4) que posee propiedades electro-ópticas el cual cambia el índice de refracción en función del campo eléctrico aplicado.

Pasivos, no requieren de estimulación externa. Estos dispositivos son absorbentes saturables, que dejan pasar la radiación cuando han alcanzado la saturación. Estos sistemas pueden emitir múltiples pulsos en unos cuantos microsegundos.

2.2.4 Características fundamentales del láser

Para que el láser sea de utilidad para esta técnica de análisis tiene que poseer las siguientes características:

Irradiancia

Es la densidad de potencia de la radiación incidente sobre una superficie, es decir la velocidad con la que la energía radiante incide sobre una superficie por unidad de área.

Cuando la irradiancia se encuentra entre $10^8 - 10^{11} \text{ W/m}^2$, se producen procesos en la ablación como: fusión, sublimación, evaporación, e ionización. Donde la irradiancia mínima requerida para producir evaporación descrita en la ecuación (2.1), fue dada por Moenke Blankenburg [30] en 1989.

$$I_{min} = \rho L_V \sqrt{D/\tau_l} \text{ W/cm}^2 \quad (2.1)$$

Dónde:

- D: difusividad térmica del material

- ρ : es la densidad del material(blanco)
- L_v : calor latente de evaporización
- τ_λ :duración del pulso laser

El vapor en este proceso consiste en conglomerados, moléculas, átomos, iones, y electrones, la masa evaporada se ioniza mediante absorción de luz incidente, y luego formar un plasma.

Duración de pulso

La respuesta física de un material está sujeto a la duración de pulso, ya que existe una diferencia si usamos un ancho de pulso del orden milisegundos, o uno con ancho de pulso en la región nanosegundos. Los pulsos largos (μs) de baja potencia producen agujeros profundos y estrechos, mientras que los pulsos cortos (ns) de alta potencia no producen agujeros profundos, sino que extraen una pequeña cantidad del material de la superficie [31]. La disipación de calor en la superficie de un sólido ocurre en un intervalo del orden de 100 fs por tanto, para un pulso láser de nanosegundo, hay suficiente tiempo durante el pulso para que el sistema regrese al equilibrio.

Longitud de onda

La longitud de onda del láser tiene un efecto tanto en la formación y las propiedades del plasma como en la interacción del láser con la materia. Si tenemos láseres con la misma intensidad de radiación y con las mismas condiciones focales el efecto que tiene la longitud de onda [32] sobre la formación del cráter se tiene que a menor longitud de onda de mayor tamaño el cráter formado [33].

Las longitudes de onda largas son mejor absorbidas en el plasma, ya que la absorción es proporcional con λ^2 , esto produce el efecto de apantallamiento del láser. Para longitudes de onda corta hay mayor porcentaje de energía que alcanza al blanco.

2.3 Plasmas generados por láser

2.3.1 El plasma

Es un medio gaseoso que contiene una gran cantidad de cargas libres e iones, pero en conjunto es aproximadamente neutro. Debido a las cargas libres que posee, genera alta conductividad eléctrica que interactúa con campos magnéticos aplicados y con los

propios generados por las corrientes [34]. Al calentar una sustancia, la unión entre sus átomos se hace más débil debido a la agitación térmica y empiezan a desprenderse sus electrones, y queda con un exceso de carga positiva, o sea se ioniza y se forma un plasma. Cualquier sustancia puede encontrarse en estado de plasma siempre que se den las condiciones para que toda ella o una parte se encuentre ionizada [35]. Para que esto suceda la energía térmica tiene que ser mucho mayor a la energía potencial media.

El plasma es un estado de la materia con mucha energía, pero en conjunto es eléctricamente neutro, que contiene iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente. La formación del plasma se origina cuando interactúa el láser con el material irradiado y produce la emisión de electrones. La ecuación (2.2) nos da la condición necesaria para la existencia de un plasma y es determinada por el parámetro del plasma gamma en la y nos indica el número medio de partículas contenida en una esfera de Debye:

$$\Gamma = (4\pi/3)n_e\lambda_D^3 \quad (2.2)$$

Dónde:

- Γ : es gamma
- λ_D : longitud de onda de Debye.

Donde la longitud de onda de Debye λ_D esta descrita por la siguiente ecuación (2.3):

$$\lambda_D = (kT/4\pi n_e^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

Dónde:

- k_B es la constante de Boltzmann,
- T es la temperatura de los electrones e iones
- n_e es la densidad de electrones

En la ecuación (2.3) cuando la densidad aumenta, λ_D decrece, entonces, cada capa del plasma contiene más electrones. Además λ_D se incrementa con el incremento de la temperatura. La agitación térmica es la temperatura electrónica ya que los electrones

siendo más móviles que los iones, generalmente hacen el apantallamiento por el movimiento para crear un sobrante como déficit de carga negativa [36].

La longitud de Debye, es la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga o donde portadores de carga móviles generan un apantallamiento de los campos eléctricos en los plasmas [37].

El apantallamiento de Debye sólo tiene significado estadístico, y nos indica si, el número de electrones N_D que rodean a un ion es suficientemente grande. La ecuación (2.4) nos da el número de electrones dentro de una esfera de Debye es:

$$N_D = \frac{4\pi}{3n_e\lambda_D^3} \quad (2.4)$$

Si en la ecuación (2.4) se cumple la ecuación (2.5):

$$N_D \gg 1 \quad (2.5)$$

Nos daría la característica cuantitativa de un plasma, porque le otorga una dinámica particular al tener un gran número de partículas interactuando entre sí, a través de la fuerza eléctrica.

2.3.2 Características de los plasmas

En el plasma ocurren varios fenómenos colectivos, debido a que la interacción electromagnética es de largo alcance, y cada partícula interactúa a la vez con otras partículas. Pero para poder estudiar el plasma se considera que todos los procesos que ocurren en ella tienen la misma probabilidad, a continuación se describen las consideraciones que se hacen para su estudio:

Cuasi neutralidad macroscópica ($n_i \sim n_e$)

Para considerar un plasma en condiciones, en ausencia de fuerzas externas, el volumen del plasma debe ser suficientemente grande como para contener un gran número de partículas, pero a la vez tiene que ser suficientemente pequeño comparado con la longitud característica de variación de parámetros macroscópicos como: la densidad y la temperatura, es decir en el interior del plasma la carga eléctrica neta es cero. Sin embargo debido al movimiento térmico aleatorio de los iones y electrones se inducen pequeñas perturbaciones en el potencial electrostático, de manera que se acumula carga en una región muy pequeña cuya longitud es del orden de la longitud de Debye.

Temperatura

Las partículas que colisionan entre sí, en un gas en equilibrio generan una distribución de velocidades $f(v)$ según [38], que cumple con la ley de distribución estadística de Maxwell como se ha descrito en la ecuación (2.6) según [39]:

$$f(\vec{v})dv = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (2.6)$$

Dónde:

- $f(\vec{v})dv$: es el número de partículas por m^3 .
- n : Densidad de partículas por superficie
- T : Temperatura
- m : Masa
- $k_B = 1.38 \times 10^{23} J/K$, constante de Boltzmann.

En determinadas condiciones, o en casos específicos, o en las condiciones de interacción nanosegundos, ocurre el denominado equilibrio termodinámico local.

Equilibrio Termodinámico Local (ETL)

En un plasma si la radiación y las partículas están encerradas en un espacio a una temperatura constante T , siendo esta temperatura la misma para todas las distribuciones energéticas, se dice que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, es decir que cada proceso energético que se da en el plasma tiene que venir acompañado con el proceso inverso [40]. La materia en equilibrio absorbe exactamente lo mismo que emite en cada longitud de onda [41].

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico local, cuando en un periodo de tiempo existe elevadas presiones, como la materia ionizada se encuentra a una densidad muy grande y a una presión elevada se considera por ese motivo que la temperatura se mantiene constante [42]. Para que un cuerpo se encuentre en equilibrio termodinámico local los procesos de colisiones deben tener mayor probabilidad que los procesos radioactivos. Las formas de energía asociadas a un plasma están descritas por la temperatura, según la estadística de Maxwell Boltzmann.

La distribución de energía E está descrita por la ecuación Maxwell Boltzmann de ecuación (2.7), esta ley de distribución es general, aplicable a toda clase de energía [43].

$$\bar{E} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m |v|^2 f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.7)$$

Las condiciones antes descritas, hacen que los plasmas se aproximen a ciertas frecuencias características.

Frecuencia del Plasma

Cuando un plasma es perturbado de la condición de equilibrio, el campo eléctrico resultante da lugar a movimientos colectivos caracterizados por una frecuencia natural de oscilación, debido a que las oscilaciones son de alta frecuencia y al ser los iones mucho más pesados que los electrones se considera que no se mueven, entonces la frecuencia de oscilación fundamental corresponderá a los electrones y se conoce como la frecuencia del plasma [44] como se indica en la ecuación (2.8) nos da la frecuencia de plasma, la cual describe sus tiempos específicos y está definida:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{4\pi n_e e^2}{m_e} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Dónde: m_e : masa del electrón y su carga

La frecuencia de plasma corresponde a la escala típica, temporal y espacial, en las que el plasma responde a pequeñas desviaciones de cuasi-neutralidad.

2.3.3 Ablación láser

Es un proceso físico por el cual un láser de corta duración y alta energía, focalizado en un material es capaz de remover una parte de la superficie. Esto se produce cuando la energía del haz láser que absorbe el material es muy intensa, para que este aumente su temperatura y con ello se produzcan fenómenos de sublimación, evaporación y expulsión de partículas [45]. La ablación laser es importante solo cuando la fluencia del plasma excede el valor umbral de la reacción del láser y del material, el cual depende de ambos. Pero para poder estudiarlo adecuadamente la ablación laser se divide en los siguientes tres procesos:

- a) Rompimiento e ignición del plasma.
- b) Expansión y enfriamiento del plasma.

c) Expulsión de partículas y condensación.

En la figura 13 se muestra cada uno de estos procesos, y el tiempo aproximado en las que ocurren los diversos fenómenos a partir de la expulsión del láser.

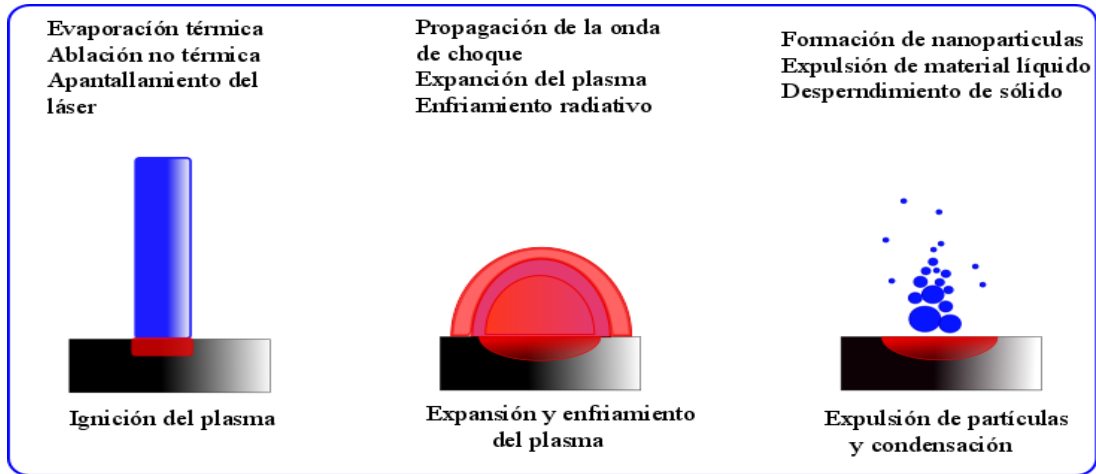


Figura 13: Principales procesos del de la ablación laser y algunos mecanismos que ocurren en cada uno [46]

A continuación vamos a describir los tres procesos y los mecanismos involucrados en cada uno de ellos

a) Rompimiento e ignición del plasma

Como se muestra en la figura 14, inicialmente el láser interactúa con el material (1), seguidamente se forma un cráter (2), luego se forma un vapor (3) en este instante se excita los electrones desde su estado de equilibrio hasta un estado de mayor energía, para poder formar un plasma (4), esto se da porque la superficie del material absorbe fotones [47]. El vapor formado en esta interacción, está compuesto por moléculas, átomos, iones y electrones. Existen dos mecanismos que producen un rompimiento del medio por excitación, el primero consiste en generar unos cuantos electrones libres, a través de colisiones de tres cuerpos entre fotones y especies neutras, que sirven como receptores iniciales de energía, el segundo consiste en una avalancha de ionización, clásicamente los electrones libres son acelerados por el campo eléctrico asociado con el pulso laser en el periodo entre colisiones, de esta manera se produce una avalancha o cascada de ionización. La masa evaporada se ioniza cuando este absorbe la luz láser y se forma un plasma.

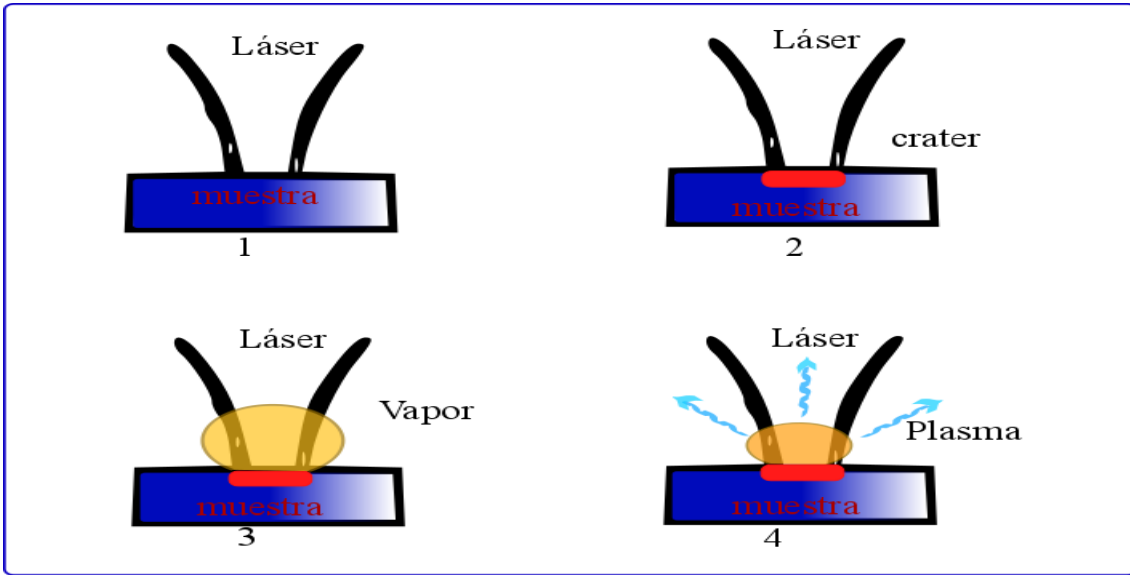


Figura 14: Rompimiento e ignición del plasma

En este proceso ocurre el fenómeno de apantallamiento del láser, y la ecuación (2.9) nos describe este fenómeno, y se da cuando el plasma absorbe la parte final del pulso, este fenómeno se caracteriza por que la densidad del número de electrones n_c dentro del plasma alcance el valor crítico:

$$n_c \sim (10^{21} / \lambda^2) \text{cm}^{-3} \quad (2.9)$$

Donde λ es la longitud de onda del láser dado en μm

Cabe recalcar que los plasmas generados por láser no comienzan en equilibrio termodinámico, sino que evolucionan a este estado mediante las colisiones dentro del plasma. Primero se genera algunos electrones libres a través de colisiones, luego los electrones son acelerados por el campo eléctrico en el plasma, a medida que aumenta la energía de los electrones, las colisiones producen ionización, electrones y mayor absorción de energía. Y así se produce una avalancha de ionización como se describe en [47].

b) Expansión y enfriamiento del plasma

Después de la interacción del láser con el material, este se expande y el plasma se va enfriando, los iones y los electrones se recombinan para formar átomos neutros, algunos de los cuales se recombinan para formar moléculas. La energía se cede al ambiente mediante radiación y conducción, y los electrones e iones se recombinan para formar átomos neutros y entre ellos algunos se vuelven a recombinar para formar moléculas. El

plasma se expande normal a la superficie a una velocidad muy alta (10^7 cm/s), la interacción de la pluma con el medio reduce la velocidad de expansión del plasma, ya que se transfiere energía y ocurre el fenómeno de apantallamiento del láser [48]. En la figura 15 podemos observar las partes del plasma cuando este se va expandiendo en el medio.

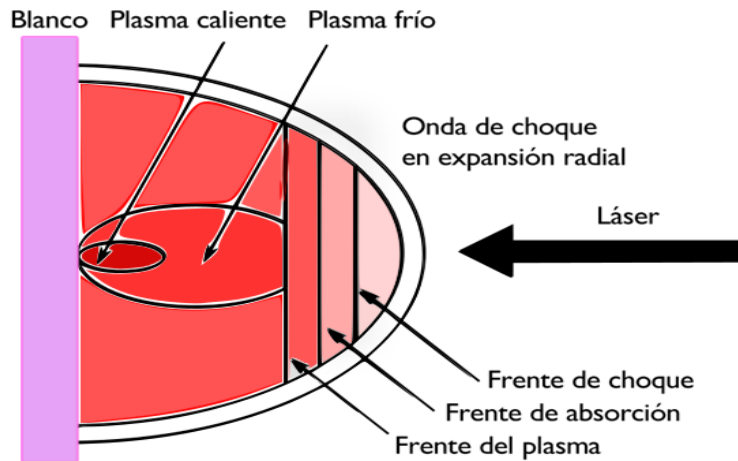


Figura 15: Regiones de interés en la expansión de un plasma en un medio [46]

Como se muestra en la figura 15 existen tres regiones importantes: el frente de plasma, el frente de la onda de choque, y el frente de absorción. Y una vez que la presión en la pluma es igual a la presión del medio ambiente se detiene la expansión. El tiempo que tarda este proceso es del orden de microsegundos.

c) Expulsión de partículas y condensación

La masa expulsada de la interacción del material con el láser es vapor excitado y partículas, y la formación debido a la condensación del vapor, a la expulsión de partículas líquidas y al desprendimiento de partículas. Cuando la pluma se enfría por debajo del punto de ebullición del material, los átomos se condensan y forman nano-partículas, cuyo tamaño es determinado por el tiempo de enfriamiento y la densidad de la pluma. La condensación comienza cuando la temperatura del plasma alcanza el punto de ebullición del material y termina cuando la temperatura del plasma es igual a la temperatura de condensación del material. La expulsión de partículas líquidas es debido a la gradiente dentro de la pluma y la emisión de partículas sólidas ocurre debido a la gradiente de esfuerzos térmicos

2.4 Sistema óptico

El sistema óptico utilizado es para direccionar, focalizar la luz láser y para recoger la radiación generada por el plasma. Los sistemas ópticos utilizados en la técnica de análisis por LIBS son:

- Lentes y espejos (óptica geométrica)
- La fibra óptica.

Y para conocer las propiedades que se cumplen en estos materiales describimos la óptica geométrica.

2.4.1 Fibra óptica

La fibra consiste en un cable de material transparente que actúa como canal de luz, compuesta por tres partes concéntricas [51], que son:

- El núcleo óptico, es la parte central de la fibra (n_2) donde se propaga la luz láser, debido a las reflexiones internas que se producen; posee un alto índice de refracción puede ser hecha de sílice cuarzo fundido o plástico.
- La funda óptica es la capa intermedia (n_1) sirve para confinar las ondas en el núcleo impidiendo la pérdida de energía, está hecho del mismo material que el núcleo pero posee un índice de refracción un poco menor que el núcleo.
- El revestimiento de protección (n_0) es para aislar las fibras unas con otras o con el exterior y protege la entrada de nuevas señales, está hecha generalmente de plástico y su índice de refracción es menor que la funda óptica.

La figura 16 nos muestra las partes de una fibra óptica

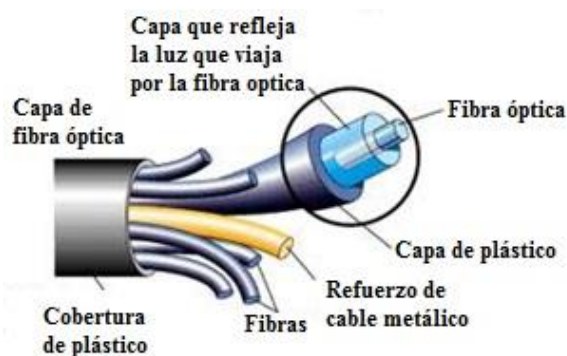


Figura 16: Partes de una fibra óptica

En consecuencia para toda fibra óptica se cumple la ecuación (2.10) para el índice de refracción del material con el que está hecha la fibra:

$$n_0 < n_1 < n_2 \quad (2.10)$$

Gracias a esta diferencia de índices de refracción la luz queda atrapada en el núcleo de la fibra por ser el material con mayor índice de refracción y se transmitan con la menor pérdida posible, con la reflexión y refracción de la luz; esto sigue la ley de Snell con la ecuación (2.11) donde nos indica la reflexión total y esto ocurre cuando el ángulo incidente de la interface es mayor al ángulo crítico.

$$\text{seno}(\theta_c) = n_1/n_2 \quad (2.11)$$

Puede ser captada por la fibra óptica.

La luz se ve afectada por la dispersión modal durante su propagación en la fibra; dentro de la fibra se transmiten varios modos que recorren distintos caminos por lo que algunos se atrasan y otro se adelantan respecto a otros, causando que el pulso se deteriore. La luz láser que entran en el extremo de la fibra dentro del ángulo de aceptación α_c será totalmente reflejada internamente en cada incidencia de la interfaz núcleo-revestimiento. Este ángulo de aceptación esta descrito por la ecuación (2.12):

$$\sin \alpha_c = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (2.12)$$

Existen tres tipos de fibra óptica, y son:

- La multimodo de índice escalonado, es la que el valor en el índice de refracción permanece siempre constante en su núcleo, otra característica es que poseen su núcleo ancho, elevada atenuación y un ancho de banda pequeño.

- La multimodo de índice gradual, el índice de refracción del núcleo varía con la distancia a lo largo del eje con el fin de disminuir los efectos de la dispersión modal. Este tipo de fibra ofrece una buena aceptación de luz y un ancho de banda mejor que las de fibras ópticas multimodo de índice escalonado, además de estas características poseen un diámetro de núcleo moderado, baja apertura numérica y una atenuación moderada.

- Las fibras monomodo, se caracterizan por tener un diámetro pequeño ($\sim 1 \mu\text{m}$), por la apertura numérica, baja atenuación y gran ancho de banda, pero solo puede transmitir los rayos que tienen una trayectoria igual al eje de la fibra.

Los cables de fibra óptica no transmiten calor o electricidad.

2.4.2 Óptica geométrica

La óptica geométrica estudia las imágenes producidas por refracción y reflexión de los lentes y espejos. Es decir se ocupa de la trayectoria de los rayos luminosos.

Ondas luminosas

Es la parte de la óptica que trata de representar los cambios de dirección que experimenta los rayos luminosos, en los fenómenos de refracción y reflexión.

Reflexión de la luz

Es el fenómeno que se observa cuando la luz incide sobre una superficie y se refleja. Su estudio se basa en dos leyes: 1^a ley: El rayo incidente, la normal y el rayo reflejado están en el mismo plano, 2^a Ley: el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Este fenómeno nos da la imagen real o virtual formada en los espejos.

- **Espejo:** es una superficie pulida en el que al incidir la luz cumple con las leyes de la reflexión.

Elementos de los espejos esféricos: Centro de curvatura, radio de curvatura, vértice, eje principal, foco, distancia focal y se cumple la siguiente ecuación:

$$\text{distancia focal} = \frac{\text{radio de curvatura}}{2} \quad (2.13)$$

Y la ecuación general de los espejos esta descrita en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{1}{f} \quad (2.14)$$

Dónde: S: distancia del objeto al vértice del espejo, S' distancia del vértice a la imagen, f: distancia focal.

- **Lente:** es un medio transparente y homogéneo que concentra o dispersa los rayos de luz.

Los elementos de una lente son: centro de curvatura, eje principal, centro óptico foco, distancia focal. Para construir la imagen producida por una lente se aplica las siguientes propiedades: 1^a Todo rayo paralelo al eje principal, se refracta pasando por el foco, 2^a

todo rayo que pasa por el centro óptico, no se desvía, 3^a todo rayo que pasa por el foco se refracta paralelo al eje principal.

Los componentes ópticos a utilizar dependerán de la utilidad que se quiera dar dentro de la configuración del sistema óptico. En la Figura 10 se muestra la configuración óptica del expansor de haz

Esta configuración sirve para la ampliación del haz, en la actualidad existen muchos *BEAM EXPANDER*, el problema de estos es que a veces no están disponibles en la relación de expansión requerida, rango espectral requerido y son de costo elevado. Para solucionar estos inconvenientes es preferible construir un *BEAM EXPANDER* con las características requeridas.

Para la construcción de este *BEAM EXPANDER* se necesitan dos lentes, que tengan diferente diámetro, es decir la lente de salida tiene que tener mayor diámetro. Uno convergente y otro divergente.

Expansor de haz Kepleriano

El Expansor de haz más fácil de construir es el Telescopio de Kepler. En el modelo de Kepler la longitud focal de ambas lentes deberían ser positivas. Las lentes se colocan de tal manera que el punto focal del sistema de dos lentes, se encuentre en un punto donde el eje focal de cada lente se une. Debido a que en dicho punto hay una alta densidad de potencia concentrada en un espacio muy pequeño, el expansor de haz de Kepler no es recomendado para laser con pulsos de alta energía. Esto es porque la alta densidad de energía del pulso en el punto focal puede causar un arco de aire. Sin embargo, si se quiere limpiar el haz cuando pasa a través del expansor de haz, en el punto focal se puede colocar un iris óptico (pinhole). Esto debería asegurar que la densidad de energía del haz en el punto focal no exceda el límite umbral del material con el que está hecho el iris óptico (pinhole). Además, en aplicaciones de imagen, las imágenes se invierten y revierten en la salida, la adición de una tercera lente (lente de retransmisión) puede ser requerida para corregir la orientación de la imagen.

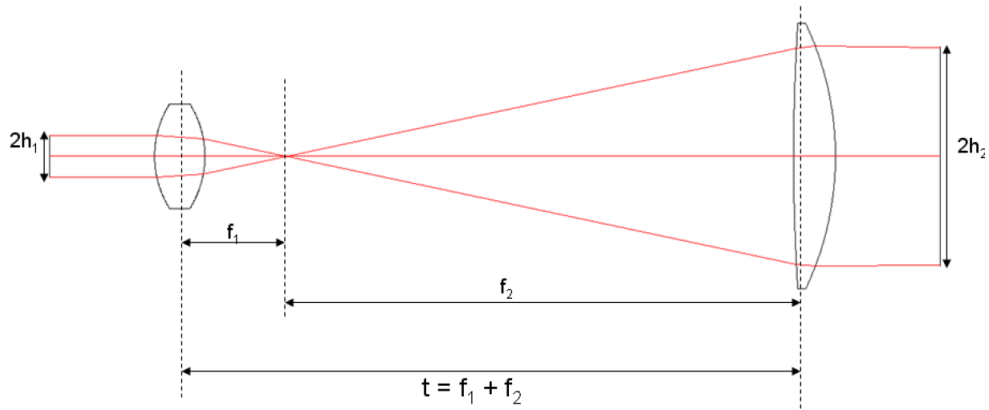


Figura 17: Expansor de haz

En este ejemplo, la versión simple de la lente de retransmisión debería ser una lente biconvexa colocada entre la lente de entrada y la lente de salida del haz ha expandir, tal que la distancia entre la lente de entrada y la lente de retransmisión es:

$$T_{r1} = f_1 + 2f_{r1} \quad (2.15)$$

Y la distancia entre la lente de retransmisión y la lente de salida es:

$$T_{r2} = 2f_{r2} + f_2 \quad (2.16)$$

Donde f_{r1} y f_{r2} son las longitudes focales de la lente de retransmisión

La longitud promedio del haz expandido debería incrementarse en la suma de las longitudes focales de la lente de retransmisión

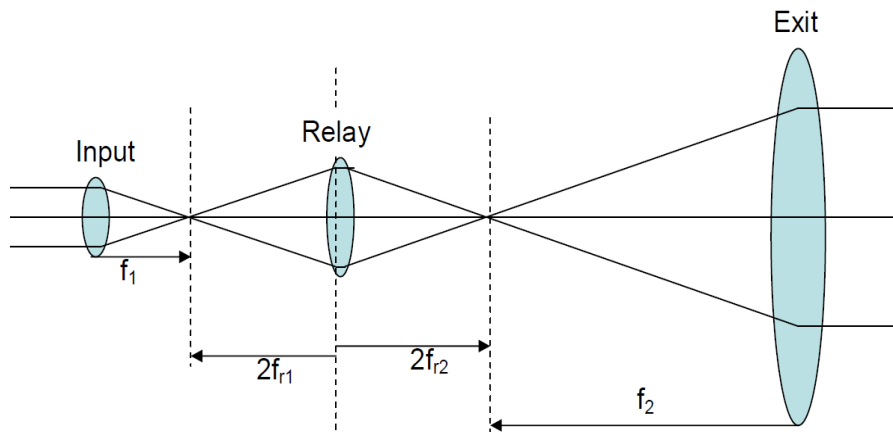


Figura 18: configuración de lentes Kepleriano

El magnificación del haz expandido debería ser igual al producto de la magnificación de la lente de retransmisión y la magnificación original del telescopio de Kepler.

$$M_{\text{total}} = M_{\text{retransmisi3n}} * M_{\text{Kepler}} \quad (2.17)$$

Donde

$M_{\text{Kepler}} = f_2 / f_1 = \text{magnificaci3n del haz de Kepler expandido}$

$M_{\text{retransmisi3n}} = f_{r1} / f_{r2} = \text{magnificaci3n de la lente de retransmisi3n}$

Si se desea mantener la magnificaci3n de haz original expandido antes de colocar la lente de retransmisi3n, la raz3n de la longitud de la lente de transmisi3n debera ser la unida con el fin de tener la magnificaci3n de la lente de retransmisi3n en 1.

Bean Expander Galileano

Un simple telescopio de Galileo tambi3n se compone de 2 lentes, una con una longitud focal positiva y una con una longitud focal negativa. Debido a la diferencia en las seales de las longitudes focales no hay punto focal entre las lentes y la distancia entre las lentes es m3s corta que en el modelo kepleriano. Esta distancia m3s corta permite un diseo m3s compacto. La imagen de salida tambi3n ser3 erguida y no requerir3 una lente de correcci3n.

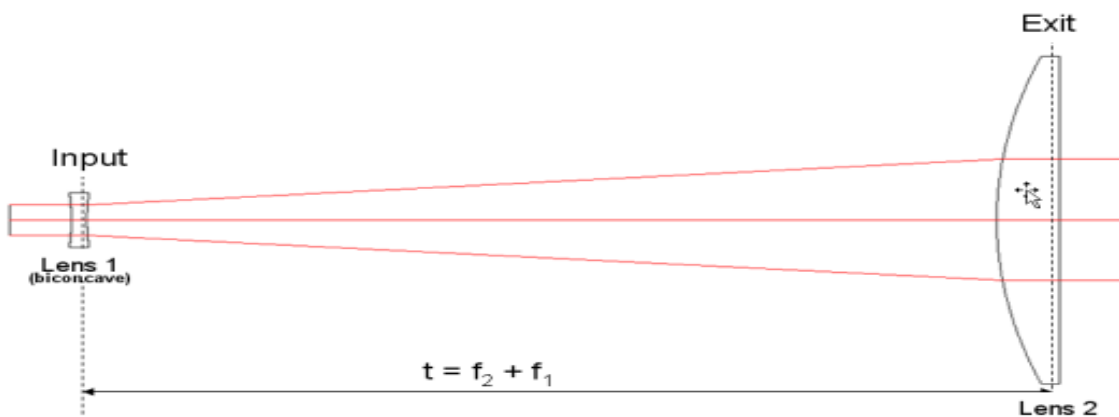


Figura 19: Esquema 3ptico de la configuraci3n *BEAN EXPANDER GALILEANO*

La magnificaci3n de la configuraci3n galileana se da:

$$M = \frac{-f_2}{f_1} \quad (2.18)$$

El haz cuando interactúa con el material crea un plasma, el cual se hace muchas aproximaciones para su estudio, y este plasma al enfriarse emite espectros característicos de cada material los que son analizados por un espectrómetro.

2.5 Espectrómetro

Este método se basa en medir la radiación electromagnética ya sea emitida o absorbida por la materia. Este instrumento aprovecha el fenómeno de la dispersión de la luz para determinar las longitudes de onda presentes en el material en estudio [52].

Un espectrómetro, dispersa la luz en sus diferentes longitudes de onda para que pueda ser analizada, y tiene como características principales la resolución espectral y el rango espectral. La resolución espectral nos da la capacidad del espectrómetro para distinguir señales espectrales adyacentes. El rango espectral nos proporciona el margen de frecuencia.

Ya que este trabajo se va utilizar un espectrómetro CZERNY TURNER vamos a describir a continuación.

2.4.1 Espectrómetro CZERNY TURNER

El esquema de los espectrómetros que utilizan esta configuración óptica es como se muestra en la figura 20:

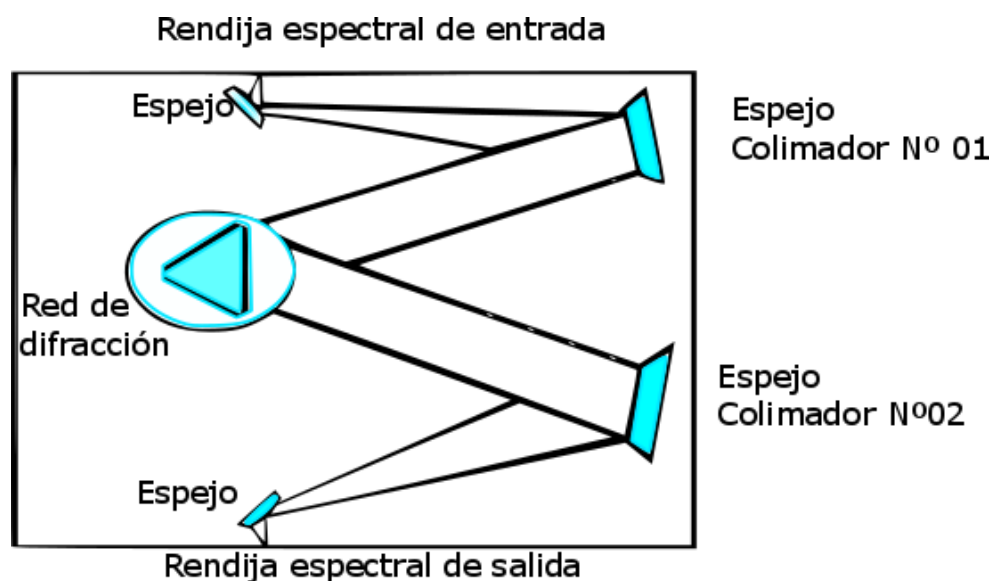


Figura 20: Esquema de un espectrómetro

La luz emitida por una fuente ingresa por rendija o ranura espectral de entrada y se refleja en el espejo N° 01 hacia el espejo colimador N° 01, y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la luz blanca en sus diferentes longitudes de onda. Esta luz difractada incide sobre el espejo colimador N° 02 para luego incidir sobre otro espejo que la enfoca por la rendija o ranura espectral de salida. El ancho de rendija espectral, nos da el tamaño de esta apertura y generalmente es de 1nm, pero puede variar de 0.1 a 5 nm [12].

2.6 Detector CCD (Charge Coupled Device)

Un detector CCD es una disposición matricial o lineal de pixeles cuya función es de convertir los fotones de una longitud de onda en una señal eléctrica para que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital.

Los pixeles del detector emiten electrones cada vez que sobre el inciden fotones. Los electrones emitidos son proporcionales al número de fotones incidentes y son atrapados en el pozo potencial eléctrico para luego ser transmitida a un sistema amplificador y luego enviada a un computador para visualizar los espectros. En la figura 21 veremos un esquema de un CCD tipo lineal.

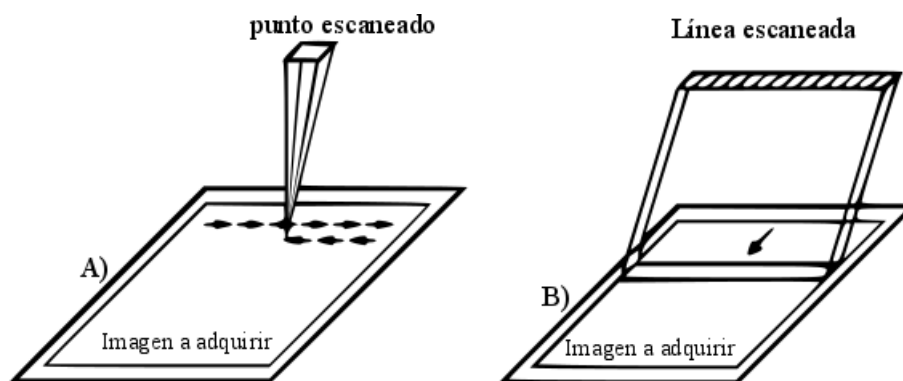


Figura 21: Esquema de un CCD tipo línea donde se observan los distintos modos de transmitir los datos, estos pueden ser de punto a punto (Imagen A) o línea por línea (Imagen B)

2.7 Líneas espectrales

Las líneas espectrales son líneas oscuras o brillantes en un espectro uniforme y continuo, resultado de un exceso o una carencia de fotones. Cuando existe un exceso de fotones se habla de una línea de emisión y carencia se habla de absorción, esto solo se produce en

niveles de energía permitidos. Cada elemento produce su espectro característico con el cual se le puede identificar [53].

2.8 Espectro de emisión

La espectroscopia de emisión es una técnica analítica que hace uso de la radiación electromagnética emitida por un material, que se puede encontrar en el estado sólido, líquido o gaseoso. La energía necesaria para excitar los átomos del material, están dadas por las características de estas. Esto hace que el espectro de emisión generado por la muestra sea característico de esta, y está constituido por líneas finas y bien definidas.

Cuando un elemento químico en forma gaseosa o de vapor recibe energía, bien por calentamiento a alta temperatura, bien por una descarga eléctrica de alta tensión, emite luz que puede ser analizada mediante un espectroscopio.

Multitud de observaciones de este tipo fueron realizadas durante el siglo XIX, obteniéndose una secuencia de líneas que resultó ser característica del elemento empleado como fuente de luz. Los espectros de emisión se convirtieron así en métodos de identificación de los elementos y de los átomos que los constituyen, por lo cual se les denomina también espectros atómicos. Hacia 1860 Kirchhoff y Balmer analizando la luz proveniente del Sol mediante un espectroscopio consiguieron demostrar la existencia en su atmósfera de diferentes elementos químicos, entre ellos el hidrógeno.

La aplicación del estudio espectroscópico a la determinación de la composición de las sustancias (análisis espectro-químico) se desarrolló rápidamente. Así se consiguió determinar la composición de los meteoritos, y analizando por este procedimiento el vapor de agua mineral se llegó a descubrir la existencia de dos nuevos elementos, el rubidio y el cesio [52].

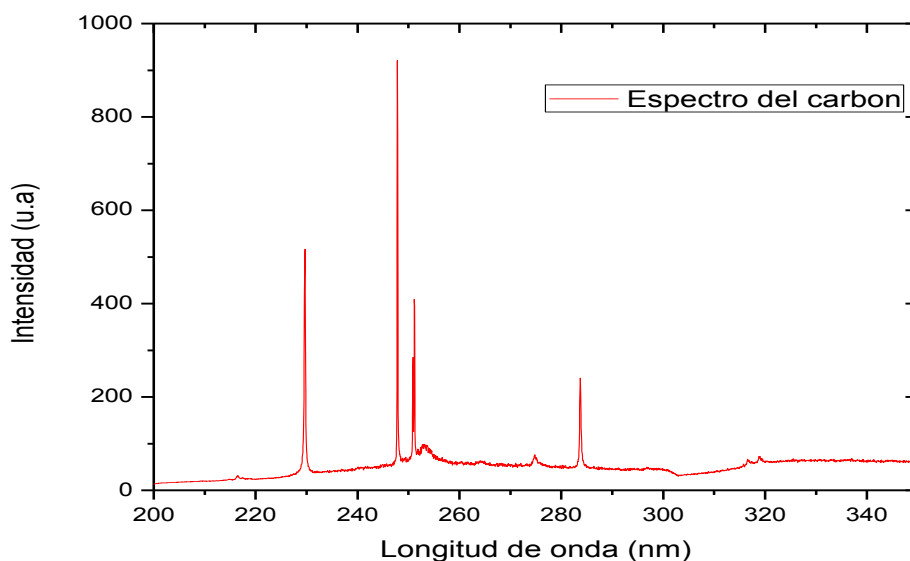


Figura 22: Espectro LIBS del carbón mineral

En la figura 22 se muestra el espectro LIBS de emisión del carbón mineral donde se muestra la Intensidad en función de la longitud de onda, este espectro se obtuvo de una página de internet, esta página pertenece a una empresa reconocida de análisis de materiales con la técnica de análisis LIBS, llamada NIST.

La espectroscopia por emisión actualmente se utiliza para análisis cualitativos y cuantitativos, la variable cualitativa es la longitud de onda de las líneas emitidas, ya que permite la identificación de los elementos presentes en la muestra, y la variable cuantitativa es la intensidad de estas líneas espectrales.

2.9 Radiación y espectroscopia

2.9.1 Emisión atómica

El origen de la emisión atómica se encuentra en la estructura atómica. Las líneas del espectro de emisión de un determinado elemento corresponden a transiciones electrónicas entre los distintos niveles energéticos de sus átomos.

Estas transiciones están descritas por Lyman, Balmer, Paschen, Brackett y Pfund, cuyas líneas pueden caracterizarse por la ecuación (2.22) de Rydberg:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.22)$$

Dónde:

$\bar{\nu}$: Es el número de ondas de las diferentes líneas espectrales

R_H : Es la constante de Rydberg

n_1 y n_2 : Son las líneas dentro de cada serie.

Estas transiciones son muy complejas ya que dependen del número de electrones que existe en la capa superior de cada elemento. Y cabe recalcar que estas transiciones electrónicas permitidas están reguladas por “la regla de selección”, de la teoría cuántica.

2.9.2 Radiación

Es un tipo de energía que se transmite a grandes velocidades por el espacio cuyas propiedades se describen según el modelo clásico de los fenómenos ondulatorios. Este fenómeno define a la radiación electromagnética como ondas constituidas por un campo eléctrico perpendicular a este y en la misma dirección de propagación.

Los fenómenos que ocurren en la radiación son la emisión y absorción electromagnética, y para estudiar estos fenómenos, se considera que la radiación es una corriente de paquetes discretos de energía, llamados fotones, la cual posee una frecuencia característica.

2.9.3 Espectroscopia

Es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, emitida o dispersada, por átomos o moléculas, a las que están asociados cambios de energía.

En un sistema atómico (átomos, moléculas, iones, plasmas) se emiten y se absorben fotones durante las transiciones electrónicas de un estado de energía a otro.

Einstein (1917) estudió los procesos de emisión estimulada de un sistema de átomos a temperatura en equilibrio termodinámico con radiación, y es el principio de funcionamiento del láser [40].

Esta radiación que los electrones emiten es colectada mediante lentes de focalización y fibra óptica, para luego ser conducida hacia un espectrómetro.

La espectroscopia permite estudiar las estructuras electrónicas de los átomos y moléculas permitiendo el desarrollo de la mecánica cuántica. Las ondas electromagnéticas abarcan un rango amplio de longitudes de onda que van desde 10^3m hasta 10^{-12}m .

CAPÍTULO III: ASPECTOS ANALÍTICOS DE LA TÉCNICA LIBS

El análisis de la luz se va hacer mediante el espectrómetro CZERNY TURNER pero se tiene que tener en cuenta varios aspectos que ocurren en los espectros obtenidos, para analizarlos de forma correcta.

3.1 Ancho y forma de las líneas

En los plasmas producidos por láser, el efecto Stark es el más importante, pero existen diversos fenómenos determinan la forma y anchura del espectro, como:

- Ensanchamiento natural, esta se da a por el principio de incertidumbre y están en el orden de 10^{-3} a 10^{-4} angstrom. Estos ensanchamientos son despreciables. Este tipo de ensanchamiento conduce a un perfil Lorentziano.
- Ensanchamiento Doppler, se origina a partir del efecto Doppler, que se produce en un plasma por la variación térmica en los átomos y moléculas emisoras a lo largo de la línea de visión. Este efecto se hace mayor a medida que aumenta la temperatura de excitación de excitación de la muestra.
- Ensanchamiento colisional, o ensanchamiento por presión se da por la interacción de átomos e iones con las partículas circundantes.
- Ensanchamiento Stark, se da por la interacción de las partículas cargadas con el campo eléctrico formado por el plasma.[12]

3.2 Análisis cualitativo

Consiste en identificar un grupo de líneas espectrales características de un elemento. Estas líneas espectrales se originan a partir de las transiciones entre niveles de energía de átomos o iones, con una frecuencia y longitud de onda características. Para poder determinar las componentes cualitativas de la muestra por LIBS se debe contar con un instrumento que brinde un amplio rango espectral, con buena resolución. Los equipos normalmente empleados son espectrómetros tipo Czerny-Turner, o tipo Echelle. Para realizar la identificación cualitativa de la composición de un material, se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Contar con una base de datos de las líneas características de emisión de los elementos químicos, estos datos existen prácticamente para todos los elementos de la tabla periódica. Para esto se usa como criterio la longitud de onda.
- Estas bases de datos informan, las líneas de emisión, las intensidades relativas medidas por distintos métodos de excitación.
- Debido a las distintas condiciones del sistema de análisis LIBS estas intensidades de líneas no siempre coinciden con las que se registran en el experimento, por tal motivo es conveniente contar con una base de datos propia, registrada en las condiciones en las que normalmente se emplea la técnica, que puede ser usada como patrón al momento de identificar una muestra incógnita. Para realizar esta base de datos se debe contar con espectros de emisión de elementos puros.
- Contar con un sistema de referencia para la calibración, para esto se usa el espectro del Hierro.

Cuando se identifica algunas líneas de gran intensidad, llamadas líneas analíticas sirve para establecer la presencia de un elemento, en la muestra analizada.

En este tipo de análisis los problemas más frecuentes son:

- El solapamiento espectral, que consiste en la superposición de las líneas analíticas de un elemento con líneas analíticas de otros elementos
- Interferencia por la presencia de bandas moleculares originadas por el medio circundante.

Estos problemas se corrigen seleccionando líneas analíticas que no se encuentran interferidas, o mejorando la resolución de la instrumentación óptica utilizada.

3.3 Análisis Cuantitativo

Mediante la ecuación (3.1) se logra establecer la concentración “C” del elemento presente en la muestra analizada. La cantidad de una muestra está determinada por la relación entre la intensidad de una línea por la cantidad de átomos que emite (N):

$$I \propto f(N) \tag{3.1}$$

F(N): función del número de átomos emisores.

Esta relación nos permite utilizar la intensidad de la línea espectral como criterio cuantitativo, y es lineal, y la linealidad nos determinara la calidad del método analítico, y a medida que el factor de correlación esté más cerca a la unidad indica la precisión del método.

Y teniendo en cuenta la ecuación anterior SCHEIBE LOMAKIN relaciona la concentración “C” de un elemento en una muestra con la intensidad “I” de la línea espectral característica de cada elemento, por la siguiente ecuación (3.2) de la concentración de la muestra:

$$I = kC^m \quad (3.2)$$

- ✓ **m**: desviaciones existentes en la linealidad; esto es debido al fenómeno de auto-absorción, generalmente toma el valor de 1.
- ✓ **k**: constante de proporcionalidad, incluye diversos parámetros experimentales.

Para análisis cuantitativo, algunos de los inconvenientes son:

- El efecto matriz de la muestra, el cual se manifiesta cuando la intensidad de las líneas de emisión de un grupo de elementos que se observa en el espectro, no guarda proporción estequiométrica con los elementos en la muestra.
- La ablación selectiva que se da cuando los elementos no son proporcionales a las intensidades que se emite.
- La homogeneidad de la muestra, ya que LIBS analiza solo una pequeña parte del material.
- Las rugosidades que presenta la superficie, ya que pueden cambiar la distancia focal de la lente hacia la muestra, o afectar el área del haz que se focaliza a la muestra, variando así la irradiancia.

3.4 Límite de detección

Es una cantidad estadística calculada experimentalmente, para cada sistema LIBS, depende de la curva de calibración que está dada por la concentración vs intensidad [54]. Nos da la concentración mínima de analito que puede ser detectada. Para que un elemento

pueda ser identificado, la intensidad de la línea de emisión tiene que ser mayor al ruido de fondo.

Este límite depende de la relación que hay entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. El límite de detección es la concentración asociada a la señal más pequeña (X_L) que pueda ser diferenciada de valor de fondo y esta descrita por la ecuación (3.3):

$$X_L = k\sigma_B \quad (3.3)$$

Dónde:

σ_B : Es la desviación estándar de la señal de fondo y el valor de k depende de las condiciones experimentales. La IUPAC (Internacional Union of Pure and applied chemistry) define al límite de detección como tres veces la desviación estándar de la señal de una muestra, es decir como muestra la ecuación (3.4)

$$X_L = 3\sigma_B \quad (3.4)$$

Con la ecuación (3.3) y con la ecuación de la curva de calibración se calcula se determina el límite de detección 'LoD' como se muestra en la ecuación (3.5):

$$LoD = 3\sigma/b \quad (3.5)$$

Donde σ : Es la desviación estándar del fondo,

b: Es la sensibilidad dada por la pendiente de la curva de calibración

CAPITULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se describen las características de los equipos utilizados, la metodología que se usó para la preparación de las muestras, la metodología seguida para el análisis de los espectros, la realización de las curvas de calibración para análisis semi-cuantitativo. Las mediciones experimentales fueron realizadas sobre un equipo montado en el laboratorio de óptica de la Pontífice Universidad Católica del Perú, la preparación de las muestras y la medición con EDX se realizó en la Universidad Nacional de Ingeniería.

4.1 Descripción del montaje experimental

Para generar el plasma se ha utilizado un láser pulsado de Nd-YAG con Q-Switch incorporado, este haz de radiación láser es llevado hacia un espejo dicroico (espejo 1), este espejo solo deja pasar longitudes de onda del orden de 532 nm.

Luego el haz laser pasa por otro espejo (espejo 2) para ser direccionada hacia la expansor de haz Galileana (espejo 3 y 4), después pasa a través del espejo 5, el cual re-direcciona el haz láser a una lente focalizadora (lente 6), como se muestra en la Figura 23, para que impacte en dirección perpendicular en la superficie de la muestra, dando lugar a la formación del plasma.

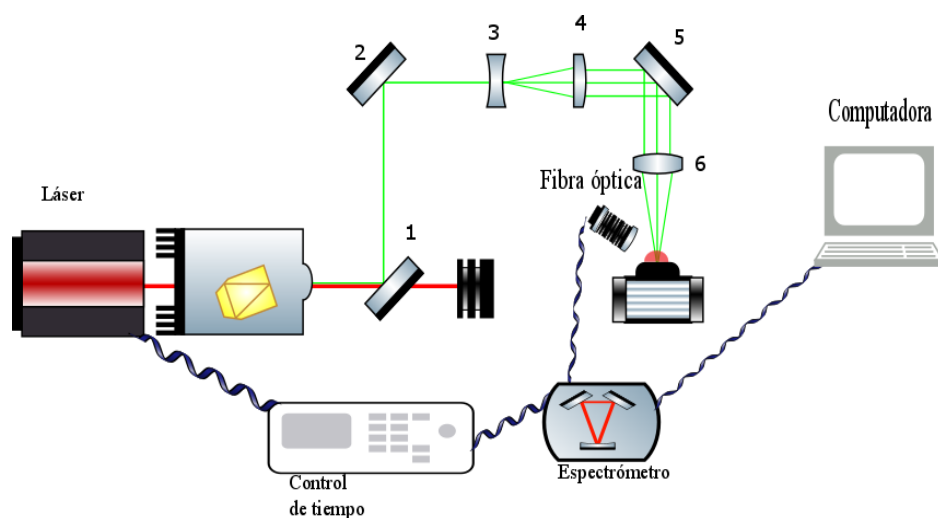


Figura 23: Esquema de la técnica LIBS utilizado en esta TESIS

La luz generada por el plasma, se recoge a través de dos lentes convergentes de cuarzo, para luego pasar por la fibra óptica y ser llevada a la rendija de entrada del espectrómetro y así a la computadora para poder visualizar los espectros característicos de la muestra.

4.1.1 Fuente de excitación

El equipo utilizado como fuente de excitación fue un láser estado sólido de neodimio YAG (Nd:YAG), con una longitud de onda de 532 nm. El cual vamos a describir sus principales características a continuación, en la tabla 4.

Tabla 4: características del láser Nd:YAG

Tipo	láser de estado sólido de neodimio YAG (Nd:YAG)
Longitud de onda principal	1064 nm
Longitud de onda Secundaria	532 nm (Se trabajó con esta longitud de onda)
Potencia de Emisión	1 GW
Duración de Pulso	6 ns
Frecuencia de Repetición	≤ 100 Hz
Energía por pulso	15 mJ



Figura 24: Láser comercial portable Nd:YAG con cubierta protectora color negro y fuente con accesorios para bombeo óptico en caja celeste

4.1.2 Sistema óptico

Para la recolección del espectro se utilizó espejos, lentes y una fibra óptica.

La fibra óptica cuyas características son:

Tabla 5: características físicas de la fibra óptica

Rango de longitud	Diámetro del núcleo	material	Longitud
UV/SR-VIS contenido en 200-1100 nm	600 μm	polímero	2 m

Lentes y espejos con las siguientes características:

Lente de cuarzo que transmite longitudes de onda que van desde el 220 a 2500 nm

Distancia focal: la distancia focal de la lente divergente es -30 mm, de la lente convergente es 100 mm, y la distancia entre estos es de 70mm, y de la lente de focalización es de 50 mm.

Espejo: El espejo utilizado es un espejo dicroico que deja pasar longitudes de onda de 532 nm

4.1.3 Colección y análisis de la emisión óptica

La emisión óptica policromática producido por el plasma debe ser colectada de la manera más eficiente posible, para realizar esto se utiliza un sistema de lentes que enfocan la radiación a la entrada de una fibra óptica para luego ser conducida a la entrada de un espectrómetro.

4.1.4 Dispersión de la luz policromática

Para saber la información analítica de la emisión del plasma, necesita ser dispersada en las diferentes longitudes de onda que la componen, ya que cada longitud está asociada a un elemento en particular. La dispersión se realiza generalmente por un prisma o una rejilla de difracción. El dispositivo utilizado para la dispersión en la técnica LIBS es un espectrómetro. El espectrómetro utilizado en este trabajo se describe a continuación:

Se utilizó un espectrómetro compacto portable, constituido por un detector CCD y un espectrómetro Czerny turner. A continuación se proporcionan las características más resaltantes del detector CCD en la Tabla 6.

Tabla 6: Características del detector CCD

Tipo	Detector CCD
Marca	Sony ILX511 linear silicon CCD array
número de elementos	2048 pixeles
tamaño de pixel	14 μm X 200 μm
profundidad del pozo	62500 electrones
relación señal a ruido	250:1 (a la señal completa)
resolución	12 bit
ruido de fondo	2.5 desviación estándar
linealidad	>99.8%

Las características del espectrómetro Czerny Turner son proporcionadas en la tabla 6.

Tabla 7: Características del espectrómetro CZERNY TURNER

Tipo	Espectrómetro Czerny-Turner
Marca	HR2000
Rango	200-1100 nm
Rejilla	13 rejillas disponibles
Apertura de entrada	5, 10, 25, 50, 100 o 200 μm ranuras anchas
Foco de la lente	f/4 101 mm
Resolución óptica	depende de la rejilla y la apertura de entrada

En la Figura 24 se observa las partes del espectrómetro de Ocean Optics HR2000

1. Conector SMA
2. Abertura
3. Filtro
4. Espejo colimador
5. Rejilla
6. Espejo focalizador
7. Detector L2 lente colectora
8. Detector CCD (UV o VIS)

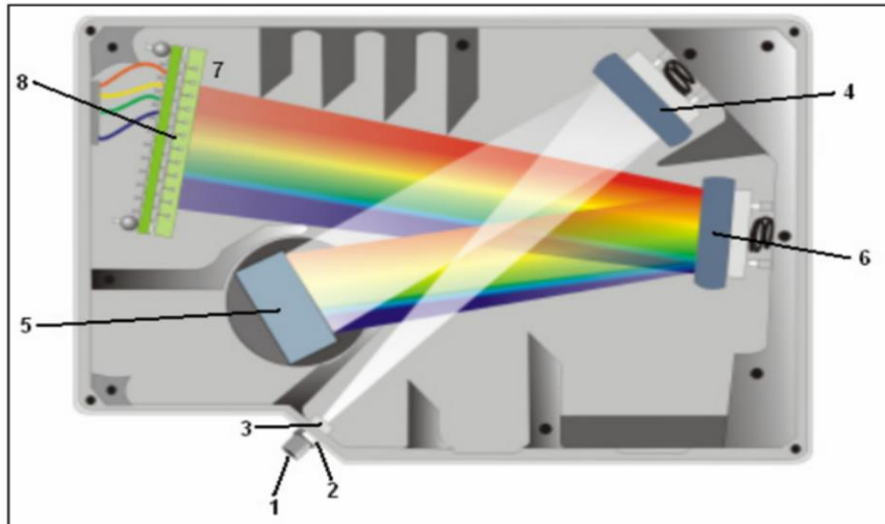


Figura 25: Partes del espectrómetro de Ocean Optics HR2000

Muestras de trabajo

Para el presente trabajo se han utilizado muestras de carbono, las muestras son de los departamentos de la libertad y Áncash, se estudiaron 10 muestras las que llegaron en forma de granulada.

4.2 Protocolo de preparación de las muestras

Se obtuvo pastillas de carbón pulverizado. Consiste en la fabricación de pastillas de polvo de carbón comprimido, estas se obtuvieron por medio de un troquel de material lo suficientemente duro y liso, para que cuando se aplique una presión de aproximadamente 20 Pa por un tiempo determinado, se compacte el carbón.



Figura 26: Troquel para la fabricación de pastillas de carbón

En la figura 26 se muestra el troquel utilizado para la fabricación de pastillas de carbón.

1. Para poder fabricar las pastillas, estas se tuvieron que estar en polvo, para lo cual fueron previamente molidos en un mortero de ágata hasta convertirlas en polvos más finos y así facilitar su mezcla con un material que asegurara su consistencia, se usó como material aglomerante al Bromuro de Potasio KBr en la proporción 50% a 50%.
2. Luego la masa de la mezcla se colocó dentro del troquel y se aplicó presión siguiendo el procedimiento de aplicar 5 Pa por 5 min. de presión por 20 veces, y así sucesivamente para presiones crecientes de 10, 15, 20 hasta 25Pa, este procedimiento permitió obtener pastillas de consistencia sólida y que no se fracturaran al manipular.

En la figura 27 se muestran dos imágenes, a) como se obtuvieron las muestras y b) como quedaron las muestras después de ponerlas en forma de pastilla

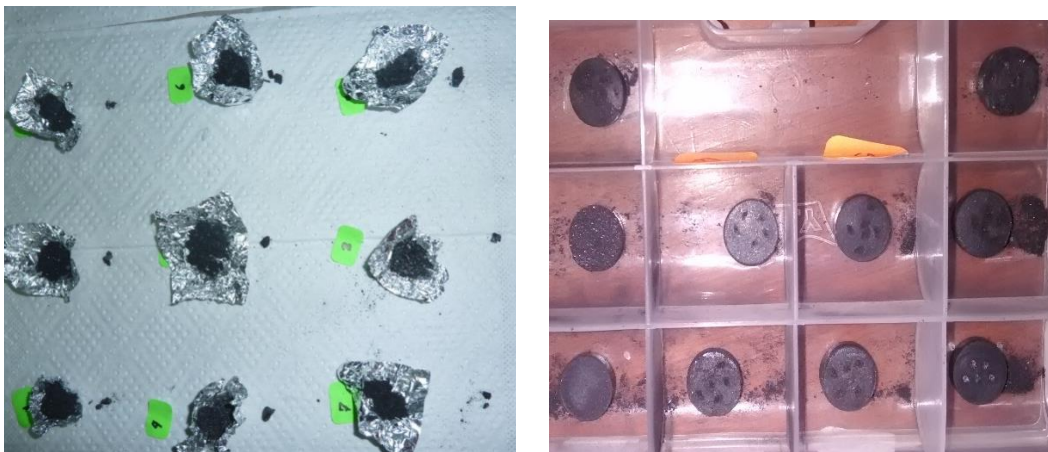


Figura 27: fotos de muestras a) En estado inicial como fueron recolectadas, b) Pastillas hechas a partir de las muestras recolectadas

4.3 Protocolo de medición

Para poder realizar alguna medida mediante la técnica de análisis LIBS ya sea esta cualitativa o cuantitativa, se debe contar con un espectro adquirido con un instrumento que nos brinde la mejor resolución posible.

Algunos de los principales aspectos a tener en cuenta para la identificación cualitativa de la composición de un material es:

- Contar con una base de datos, de los posibles elementos de la muestra a analizar. En la actualidad hay base de datos a los cuales se puede acceder libremente, pero la más confiable es la del Instituto Nacional de estándar y tecnología, USA (NIST). La base de datos de esta institución informan: las líneas de emisión, la intensidad relativa y algunas constantes espectroscópicas.
- Se coloca la muestra a estudiar en la región de focalización, se tiene que tener mucho cuidado, ya que esta distancia debe ser la distancia focal del último lente. En el equipo LIBS utilizado se tuvo un soporte especial para colocar la muestra, y la distancia focal estaba separada por un cono.
- Se enciende la fuente de alimentación y el sistema de refrigeración del láser, se sugiere esperar un tiempo prudente, aproximadamente unos 3 minutos para la termalización del sistema.
- Encender la computadora donde se tomara los espectros, e iniciar el software con el que se va trabajar y configurar para la toma y análisis de datos.
- Configurar el sistema de control de tiempo: este sistema es el que se encarga de abrir la rendija del espectrómetro, ya que el espectrómetro solo puede tomar en un instante de tiempo. Este sistema es configurado por el usuario y dependerá mucho de la potencia del láser y de las características del material. esta configuración también se hace porque existe un tiempo óptimo en el cual se debe tomar los datos.
- La mayoría de software para análisis de espectros LIBS vienen con una base de datos teórica y experimental, de las líneas de emisión de casi todos los elementos de la tabla periódica. Esto facilita el proceso de reconocimiento de las líneas de emisión de una muestra incógnita.

Esta sería la metodología a seguir para analizar un espectro LIBS y para tener un buen análisis cualitativo.

4.4 Espectros EDX

Para el espectro EDX correspondiente a la muestra 1, se puede observar los picos de las intensidades relativas de los elementos hallados en orden decreciente: Carbono (C) que esta resaltado con una línea roja, Bromo (Br), Potasio (K), Silicio (Si), Aluminio (Al), Magnesio (Mg), Titanio (Ti) y Fierro (Fe).

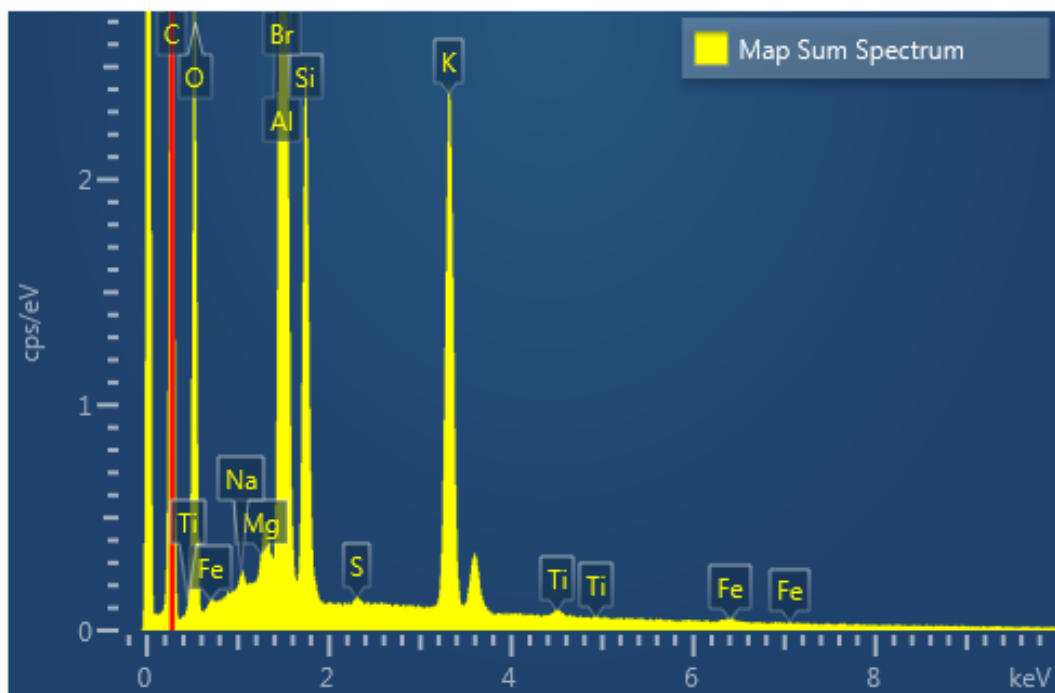


Figura 28: Espectro EDX de la muestra 1

A continuación se recogen en la tabla 7 las intensidades relativas de los picos principales EDX de los elementos encontrados para cada muestra.

Tabla 8: Cantidad en porcentajes relativos obtenidos por EDX

	Carbono	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Hierro	Titanio	Sodio	Magnesio	Azufre	Cromo
	Concentración en la muestra (%)									
C1	66.8	22.2	6	4.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0
C2	72	19.3	4.5	3.6	0.2	0.2	0	0	0.2	0
C3	51.6	33.2	7.5	5.3	1.5	0.4	0	0	0	0.5
C4	1.3	0.1	0.5	0.1	0	0	0	0	97.9	0
C5	94.5	4.2	0.6	0	0.4	0	0	0	0.3	0
C6	86.9	9	1.3	1.5	0.7	0	0	0	0.3	0.3
C7	81.9	11.4	1.9	1.6	1.9	0.1	0	0	0.4	0.8
C8	44.7	34	8.8	6.2	4.8	0.3	0.2	0	1	0
C9	88.9	9.5	0.6	0	0	0.9	0	0	0.1	0
C10	87.9	8.4	1.4	1.4	0.6	0	0	0	0.3	0

Como se puede observar en la tabla 8 que de los 10 elementos analizados por esta técnica 9 contienen un alto porcentaje de carbono, sin embargo la muestra 4, nos muestra que no tiene correlación con las demás, esto puede ser debido a que el área analizada por EDX no sea representativa de la muestra, ya que nos dice que la muestra contiene más de un

97% de azufre. El análisis de esta muestra se descarta debido a que la teoría nos muestra que el carbón contiene más de un 50% de carbono.

4.5 Características y análisis de un espectro

Los espectros obtenidos mediante el espectrómetro Czerny Turner, son muy variados. Y no tienen mucha resolución, pero a pesar de este inconveniente se pueden analizar estos espectros, el software utilizado para el análisis espectral es AnaLIBS, este software fue desarrollado por la empresa IVEA.

4.5.1 Análisis cualitativo

Para poder identificar la mayoría de las líneas de emisión atómicas, el software nos permite cargar una base de datos teórica y experimental de las líneas de emisión de los elementos. Pero es posible configurar el sistema para que analicen la existencia de algunos elementos, facilitando así el reconocimiento cualitativo de la muestra.

En la figura 29 se observa el análisis cualitativo mediante el software AnaLIBS de una muestra de carbón.

Este espectro LIBS correspondiente a la muestra 1 se puede observar los picos de las mayores intensidades relativas de los átomos de los elementos hallados como el: Aluminio (Al) a 266.62 nm, Titanio (Ti) a 336.06 nm, Silicio (Si) a 288.14 nm, Hierro (Fe) a 302.04 nm, Magnesio (Mg) a 285.15 nm y Carbono (C) a 247.87 nm que esta resaltado con una línea roja.

Son observados también los picos de los átomos ionizados, sin embargo no son útiles en nuestro análisis.

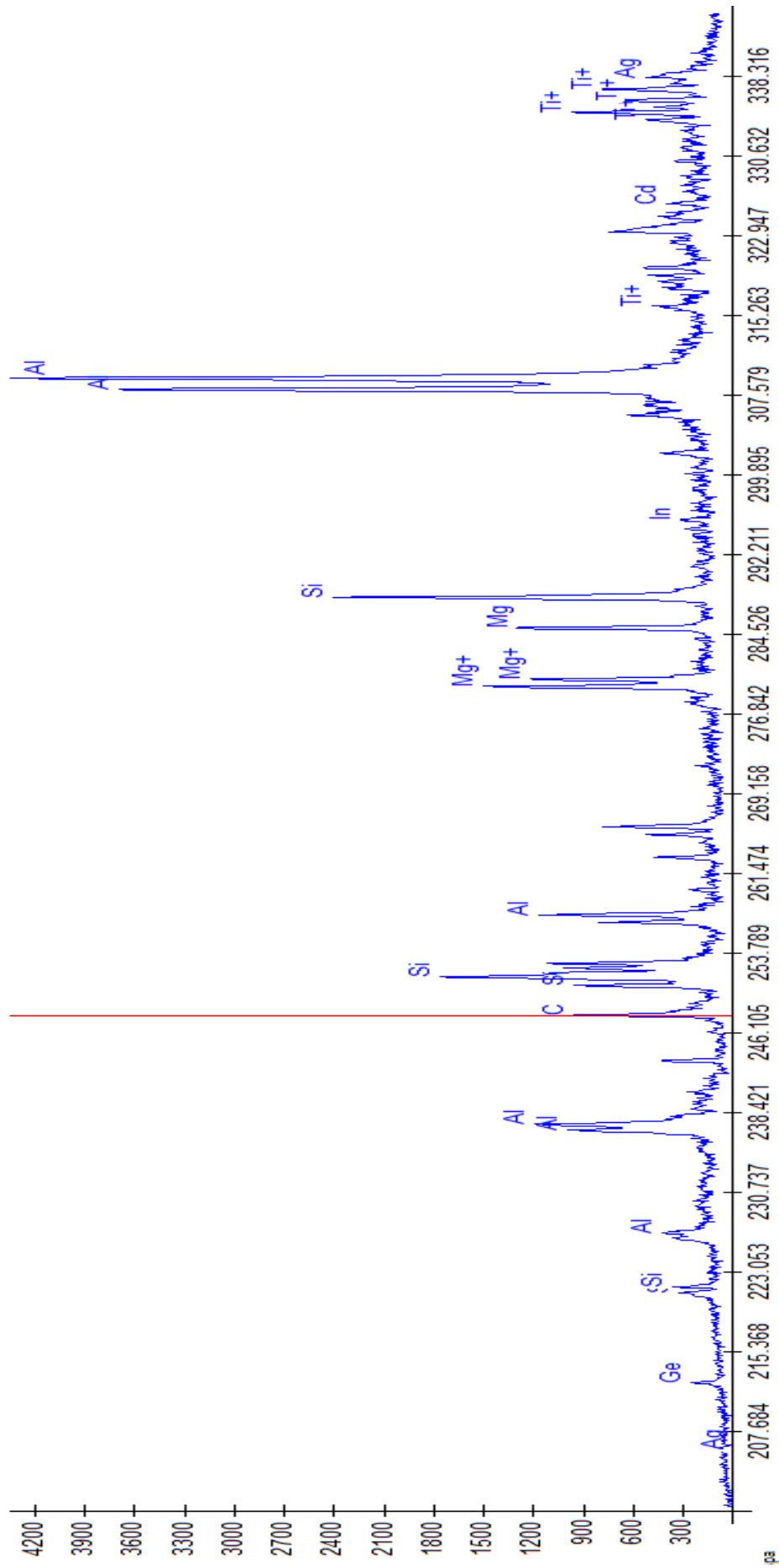


Figura 29: Espectro LIBS de la muestra 1

Los restantes espectros se muestran en el Anexo 1

Ya que se tienen un rango de 200 a 350 nm de espectro, y este rango es muy limitado. Solo se verifica la existencia de las líneas más intensas, para saber si existe o no un elemento. Tomando esto como premisa se estableció que la técnica de análisis LIBS reconoció los elementos minoritarios antes mencionados con sus respectivas longitudes de onda.

4.5.2 Curvas de calibración

En este trabajo, cada uno de los espectros se obtuvo de la acumulación de señales luminosas de 15 pulsos laser. El objetivo de acumular esta cantidad de espectros es la de disminuir la dispersión de las medidas. En cada muestra se tomó 10 espectros, en 5 diferentes partes, esto se hizo con la finalidad de obtener un buen cálculo estadístico en la composición del material. Luego se hizo una suma de los 50 espectros de cada una de las muestras, para así obtener un espectro característico de cada una de las muestras.

Luego de realizar el análisis cualitativo se procedió a realizar un análisis más detallado de los espectros. Como tenemos pocas líneas de emisión se escogieron la más representativa de cada elemento. Se hizo esto para las 10 muestras de carbón.

En la siguiente tabla 9 se muestran las intensidades relativas de los picos principales LIBS de los elementos encontrados para cada muestra.

Tabla 9 Elementos encontrados en los espectros LIBS y sus intensidades

Longitud de onda	Intensidades de los elementos (u.a.)					
	C (nm)	Al (nm)	Mg (nm)	Si (nm)	Fe (nm)	Ti (nm)
	247.85	266.62	285.15	288.14	302.04	336.06
	Intensidad (u.a.)					
C1	25171	34430	39825	68254	12145	18364
C2	21080	13353	17658	37187	6324	14517
C3	20134	20271	26408	60906	9944	15898
C4	-	11361	11058	8121	25115	4481
C5	31526	12222	-	-	28949	8771
C6	31367	12720	20620	26723	16052	8856
C7	-	-	-	-	-	-
C8	15874	22284	25304	46545	16121	15164
C9	28570	12475	19019	26784	17811	9773
C10	27922	13872	21267	26999	16112	9156

Para realizar las curvas de calibración se descartaron las muestras 7 y 4, la primera se descartó porque existen un solapamiento con el elemento de fierro en el dato tomado con la técnica LIBS, la segunda muestra se descartó debido a que el análisis EDX no contrasta con la teoría. Para evaluar el contenido de carbono por la técnica de análisis LIBS en las diferentes muestras de carbono, como se mencionó con anterioridad que por ser nuestro rango de trabajo es limitado, solo existe una línea de estudio correspondiente al carbón, por esta razón solo podremos analizar la relación que existe entre la técnica LIBS y la técnica EDX tomando en cuenta esta línea de emisión que tiene un valor de 147.85 nm. En la siguiente grafica se muestra la curva de calibración para el carbono, esta curva se obtiene mediante los resultados de concentración del EDX y las intensidades obtenidas por la técnica LIBS

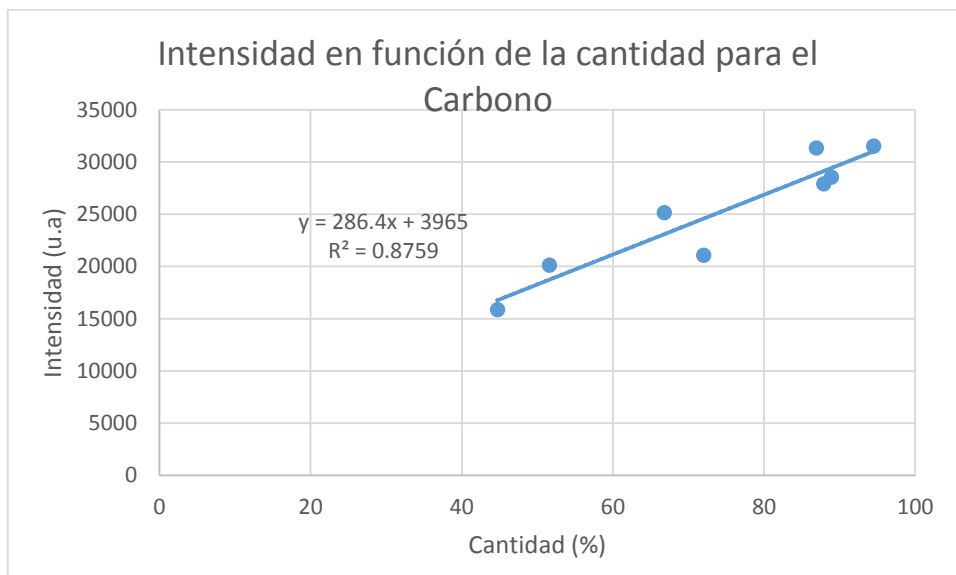


Figura 30: Curva de calibración para el Carbono

Para el caso de Silicio se tienen varias líneas de emisión en este rango y se escogió para el análisis la longitud correspondiente a 288.14, ya que es una línea sin interferencia y permite obtener una curva de calibración adecuada, como se muestra en la figura 31.

Para el caso del aluminio, en este rango de trabajo también muestra muchas intensidades, de lo cual decidí escoger la línea tomando en cuenta los criterios de selección. En este caso se eligió la longitud de onda de 266.62 nm, y la curva de calibración que se obtuvo se muestra en la figura 32.

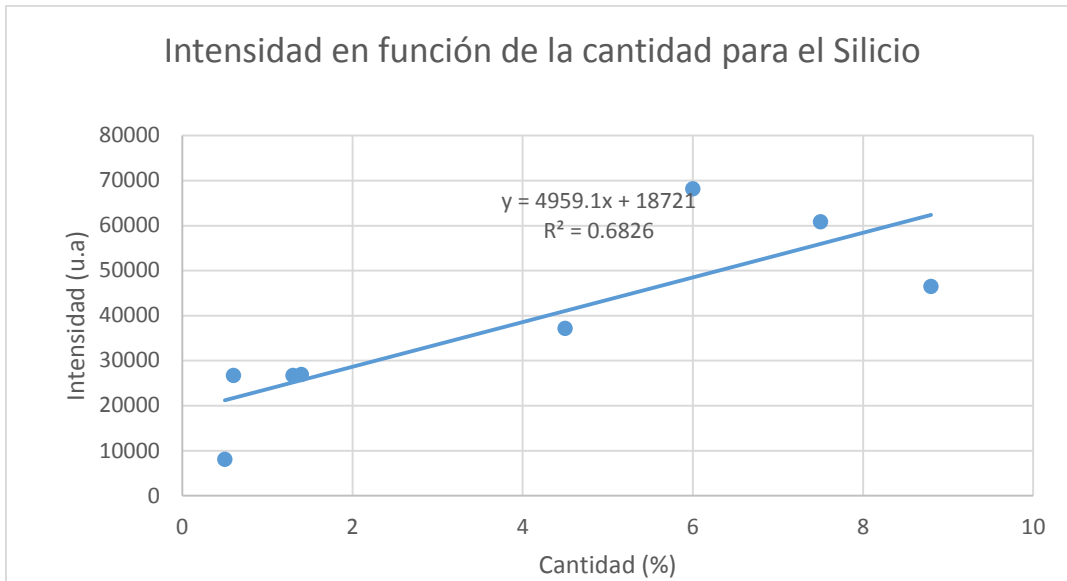


Figura 31: Curva de calibración para el Silicio

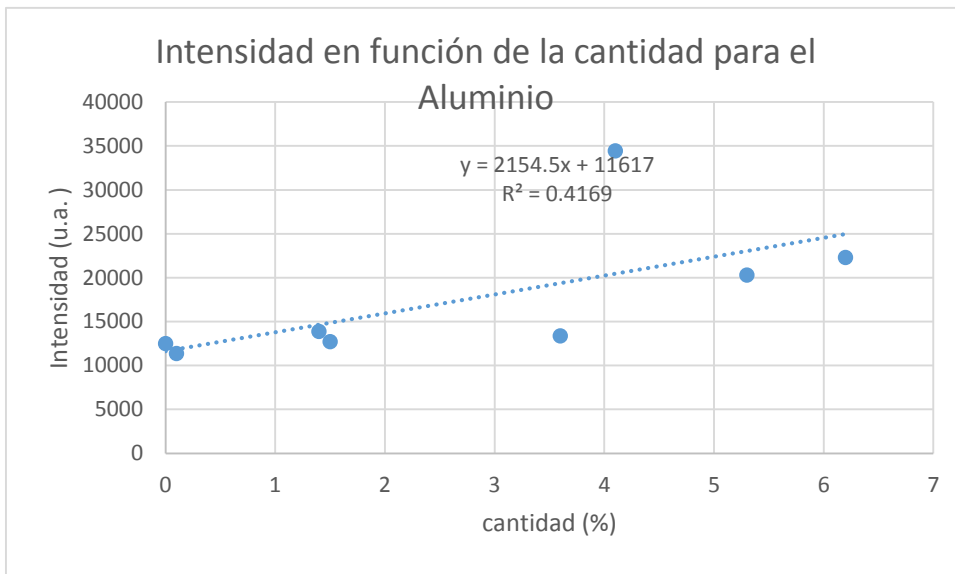


Figura 32: Curva de calibración para el Aluminio

Tener una correlación lineal entre los datos de intensidad vs concentración es muy importante, ya que se tendrá un ajuste lineal único que nos permita determinar la concentración de elementos en muestras desconocidas.

Por el rango de trabajo no se pudo realizar curvas de calibración para los demás elementos presentes en la muestra porque no muestran buenos datos las líneas de emisión. Esto se

debe a diferentes interferencias, ya sea por solapamiento o por auto-absorción u otro efecto ocurrido en los espectros de emisión por la técnica LIBS.

4.6 Conclusiones

La técnica de análisis por espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS) depende de los materiales utilizados en su análisis, sin embargo es posible realizar medidas con equipos accesibles, teniendo muy en cuenta el protocolo de implementación, de preparación de la muestra, de medición y análisis de datos.

Se desarrolló un protocolo de implementación de la técnica de análisis LIBS, Y si es necesario el protocolo a seguir para preparación de la muestra, y que tener en cuenta a la hora de realizar la medición y análisis de datos.

Se demuestra que hay correspondencia de elementos entre los obtenidos por la técnica LIBS vs aquellos identificados con la técnica EDX. La razón por la que el cálculo semi-cuantitativo no es posible en esta etapa, se debe principalmente a que el detector cubre una ventana de longitudes de onda que van de 200 nm a 350 nm. No obtener las líneas espectrales entre 350 y 800 nm impide la aplicación del método denominado free-calibración. Sin embargo el sólo hecho de identificar los elementos presentes en la muestra permiten establecer los minerales contaminantes presentes en el carbono, es decir la presencia del hierro es un indicador de la presencia de la pirita Fe_2S o la presencia de titanio, que indica la presencia de óxido de titanio, silicio que es un indicador de la presencia de cuarzo (SiO_2)

Usando el EDS como referencia logramos reconstruir curvas de calibración como método de cuantificación, este procedimiento nos da resultados favorables para los elementos carbono, silicio y aluminio, el cual es un resultado resaltante dada las limitaciones instrumentales del sistema LIBS utilizado.

Bajo las dos premisas previas (análisis cualitativo y cuantitativo) podemos indicar que es posible implementar un sistema LIBS para análisis en campo para la determinación de los contaminantes “minerales” presentes en una muestra de carbón. Pudiendo inclusive cuantificar algunos de los elementos presentes.

4.7 trabajos futuros

Un trabajo a futuro usando como base los resultados obtenidos es de compactar la instrumentación óptica y de detección para mejorar la portabilidad del sistema de medición.

Teniendo en cuenta los resultados otro trabajo a futuro posible es el uso de herramientas estadísticas tipo PLS (análisis por mínimos cuadrados multivariable) esta técnica nos dice que aparte de haber linealidad entre concentración e intensidad hay linealidad entre otros parámetros.

Bibliografía

- [1] Instituto Mundial Del Carbón, “El Carbón Como Recurso”, una visión general del carbón-2008
- [2] PWC, “Industria Minera”, Guía De Negocios En El Perú, 2013.
- [3] CENTRUM, “Centro De Negocios”, Pontífice Universidad Católica del Perú
- [4] R. Gaudiuso, M. Dell’ Aglio, O. De Pascale, G. S. Senesi, and A De Giacomo, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results” *Sensors* (Basel Switzerland). Vol 10, junio – 2010.
- [5] C. A. Munson, F. C. De Lucia, T. Piehler, K. L. McNesby, A. W. Miziolek, “Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants” *spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy*, vol 60 N° 7-8 pp. 1217-1224, 2005.
- [6] F. C. De Lucia and J. L. Gottfried, “Influence of variable selection of partial least squares discriminant analysis models for explosive residue classification”, *spectrochimica Act part B: Atomic Spectroscopy*, vol 66 N° 2 pp. 122-128, Feb 2011.
- [7] A. K. Myakalwar et al, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy –based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis”, *Talanta*. Vol 87 N° 8 pp 53-99 Dec 2011
- [8] A. F. M. Y. Haider and Z. H. Khan, “Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique”, *Optics & Laser Tecnology*, vol 44 N° 6 pp. 1654-1659, set. 2012.
- [9] D. Marcos-Martines, J. Ayala, R. C. Izquierdo-Hornillos, F. J. M. de Villena, J. O. Caceres, “Identification and discrimination of bacterial strains by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and neural networks”, *Talanta*, vol 84, N° 3, 2011.
- [10] S. Almaviva, L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, and G. Maddaluno, “Laboratory feasibility study of fusión vessel inner wal chemical analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy”, *Chemical Physics*, vol 398, N° 3, pp. 228-232, 2012.
- [11] P. Monkhouse, “On-line Spectroscopic and spectrometric methods for the determination of methal species in industrial processes”, *Progress in Energy and combustion Science*, 2010.
- [12] C. Álvarez Llamas, “Desarrollo Instrumental y de Metodología Analítica Para El Análisis Directo De Solidos Mediante LIBS”, Universidad de Oviedo, 2012
- [13] Van krevelen, “COAL: tipología, física química, constitución” 1993
- [14] H. H. Lowry, “Chemistry of Coal Utilization”, John Wiley & Sons, 1963.
- [15] A. Evans, “In Analytical Methods for Coal and Coal Products”, Academic Press, San Diego-1978.
- [16] , W. J., Montgomery “Analytical Methods for Coal and Coal Products”, Vol. 1, Academic Press, San Diego-1978
- [17] , K. L., Smith and Smoot, L. D. “ Energy Combust” – 1990
- [18] V. J. Cortes, “CARBON”, pp-02
- [19] <https://es.scribd.com/doc/41526640/Combustibles-solidos-Capitulo-0-Carbon>
- [20] M. Martínez Morillo y F. Sendra Portero, LASER. http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitación-fis/laser_morrillo.pdf
- [21] M. Yuste, C. Carreras; Fundamentos de la Radiación Láser, cuadernos de la UNED, n° 113, Madrid (UNED, 1992). ISBN: 84-362-2838-3.
- [22] R. Farcy. Dunod, Physique du laser., Paris (1989), SBN: 2-04-018899-1
- [23] C. Carreras Bejar, M. Yuste Llandres, “Fundamentos físicos del láser”, facultad de ciencias- 2010, ISSN: 1989-7189

- [24] M. García, “Estudio De Iones De Zr, Cd Y Ag Mediante Espectrometría De Ruptura Inducida Por Láser”, Universidad Complutense De Madrid, España 2005.
- [25] J. C. Díaz Rosado, “Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Inducido por Láser” (LIBS), Universidad Nacional De Ingeniería, Perú -2011
- [26] A. L. Capparelli, “Fisicoquímica Básica”, Facultad De Ciencias Exactas Universidad Nacional De La Plata, p-83, Argentina-2013.
- [27] M. P. Fiorucci, “Aplicación de la ablación mediante laser pulsado de nanosegundo a la limpieza y texturizado de materiales”, Universidad de Coruña, España-2015
- [28] H. Tignanelli, “El estado de los astros”, Casi toda la materia conocida del universo se encuentra en estado de plasma. – 2010
- [29] H. S.Wio Beitelmajer, “Historia Y Panorama De Investigación Y Aplicaciones de la Física Termodinámica Y Física Estadística – II” Instituto de Física de Cantabria.
- [30] J. Gratton, “Termodinámica e introducción a la Mecánica Estadística”, Argentina-2003.
- [31] L. A. García García, “Caracterización Eléctrica De Un Sistema De Deposición De Películas Delgadas Por Plasma”, Universidad Nacional De Colombia, Colombia-2001
- [32] H. Martínez, “Termodinámica Básica Y Aplicada” p-305
- [33] A. L. Capparelli, “Fisicoquímica Básica”, Facultad De Ciencias Exactas Universidad Nacional De La Plata, p-83, Argentina-2013.
- [34] F. Alvira, “Espectroscopia De Plasmas Inducidos Por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial”, Universidad Nacional De La Plata, Argentina-2010
- [35] F. O. Minoti, “Apuntes De Física Del Plasma”, Instituto De Física Del Plasma- P: 4. Argentina -2005
- [36] F. Reif, “Física Estadística”, Editorial Reberte-1993
- [37] P. Allen Tipler, G. Mosca, “Física Para La Ciencia Y La Tecnología: Luz”, Vol. 2B. P-987
- [38] F. O. Minoti, “Apuntes De Física Del Plasma”, Instituto De Física Del Plasma- P: 4. Argentina -2005
- [39] S. V. Temkó y V. P. Milántiev, “Física del Pasma”, Epaña-2012
- [40] B. A. Martínez García, “Estudio y Evolución Temporal en Plasmas Generados por Láser: Aplicaciones en Muestras Metálicas de Indio y Estaño, Universidad Complutense de Madrid, España-1994
- [41] L. Martínez, “Termodinámica Básica Y Aplicada”, p-304
- [42] Universidad De Jaén, “Área De Mecánica De Fluidos” Apuntes de la asignatura, Diciembre-2008.
- [43] A. L. Capparelli, “Fisicoquímica Básica”, Facultad De Ciencias Exactas Universidad Nacional De La Plata, p-83, Argentina-2013.
- [44] L. P. Vera Londoño, “Dinámica de Plasmas Producidos por Ablación Láser En Presencia de Campo Magnético Externo”, Universidad Tecnológica de Pereira, Agosto-2011
- [45] M. P. Fiorucci, “Aplicacion de la ablación mediante laser pulsado de nanosegundo a la limpieza y texturizado de materiales”, Universidad de Coruña, España-2015
- [46] A. L. Capparelli, “Fisicoquímica Básica”, Facultad De Ciencias Exactas Universidad Nacional De La Plata, p-83, Argentina-2013.
- [47] P. Schaaf, “Laser-Bream Interactions with Materials, Applications and Developments”, Springer series in Materials Science, Springer-2010.
- [47] H. Tignanelli, “El estado de los astros”, Casi toda la materia conocida del universo se encuentra en estado de plasma. – 2010
- [49] H. Prieto, “combustibles utilizados en centrales térmicas.
- [50] F. flores Escobedo, “Métodos estadísticos aplicados al análisis del carbón”, Mexico-2000
- [51] V. krevelen, “COAL: tipología, física química, constitución” 1993
- [52] V. J. Cortes, “CARBON”, Ecuador-2000

Anexo 1

Espectros del carbon mineral obtenidos con Espectroscopia de Ablacion Laser.

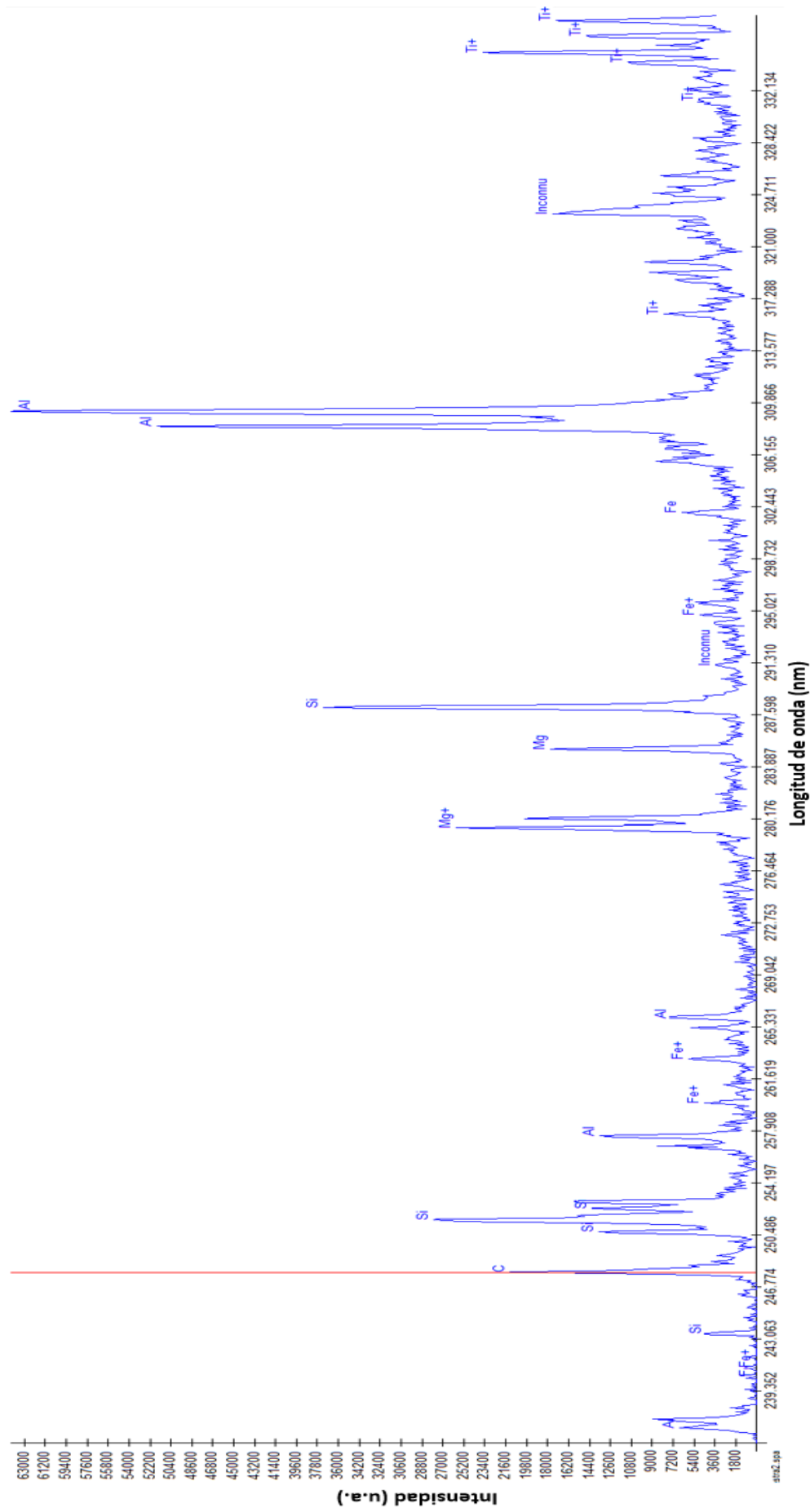


Figura 33: Espectro LIBS de la muestra 2

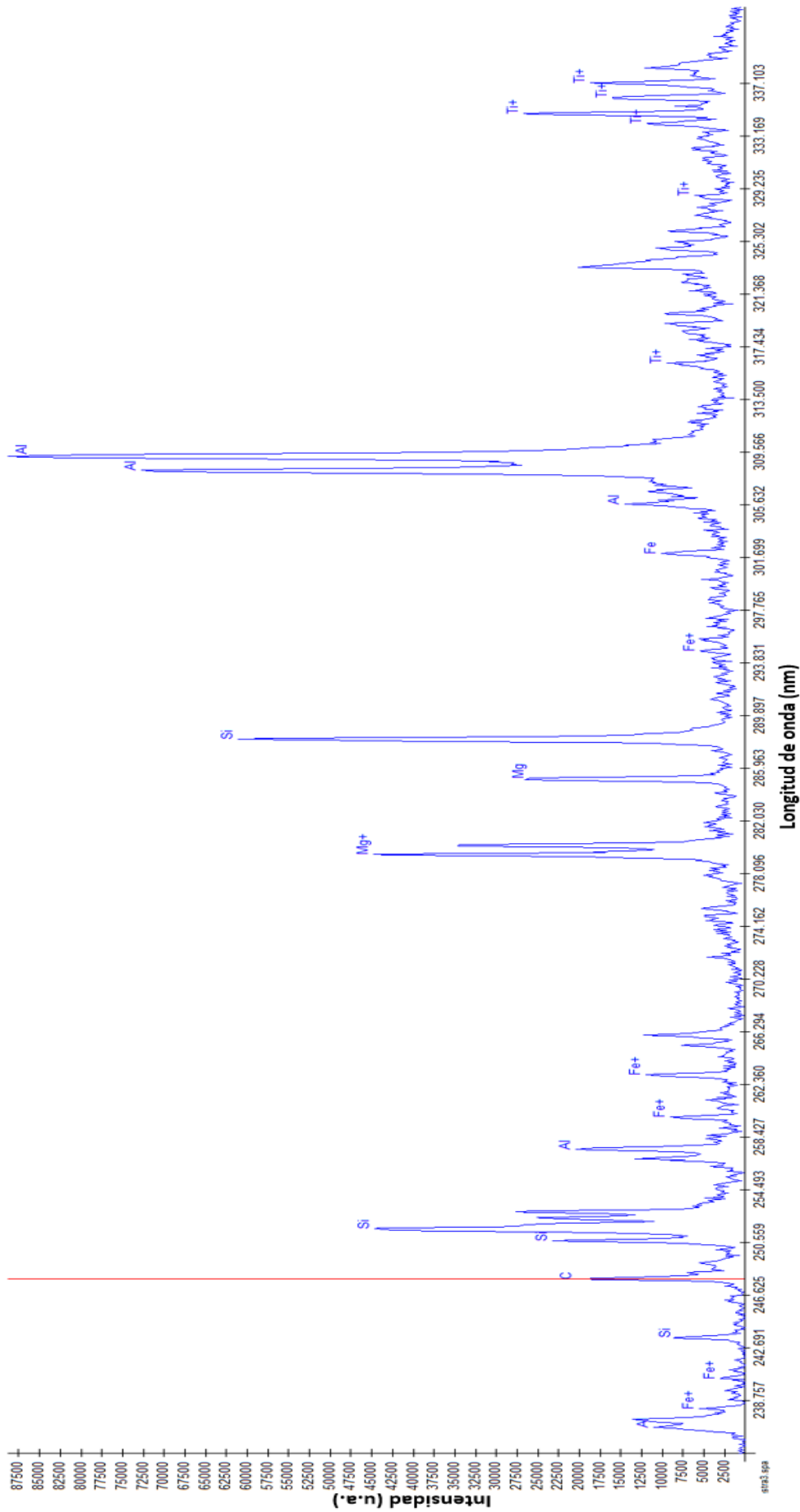


Figura 34: Espectro LIBS de la muestra 3

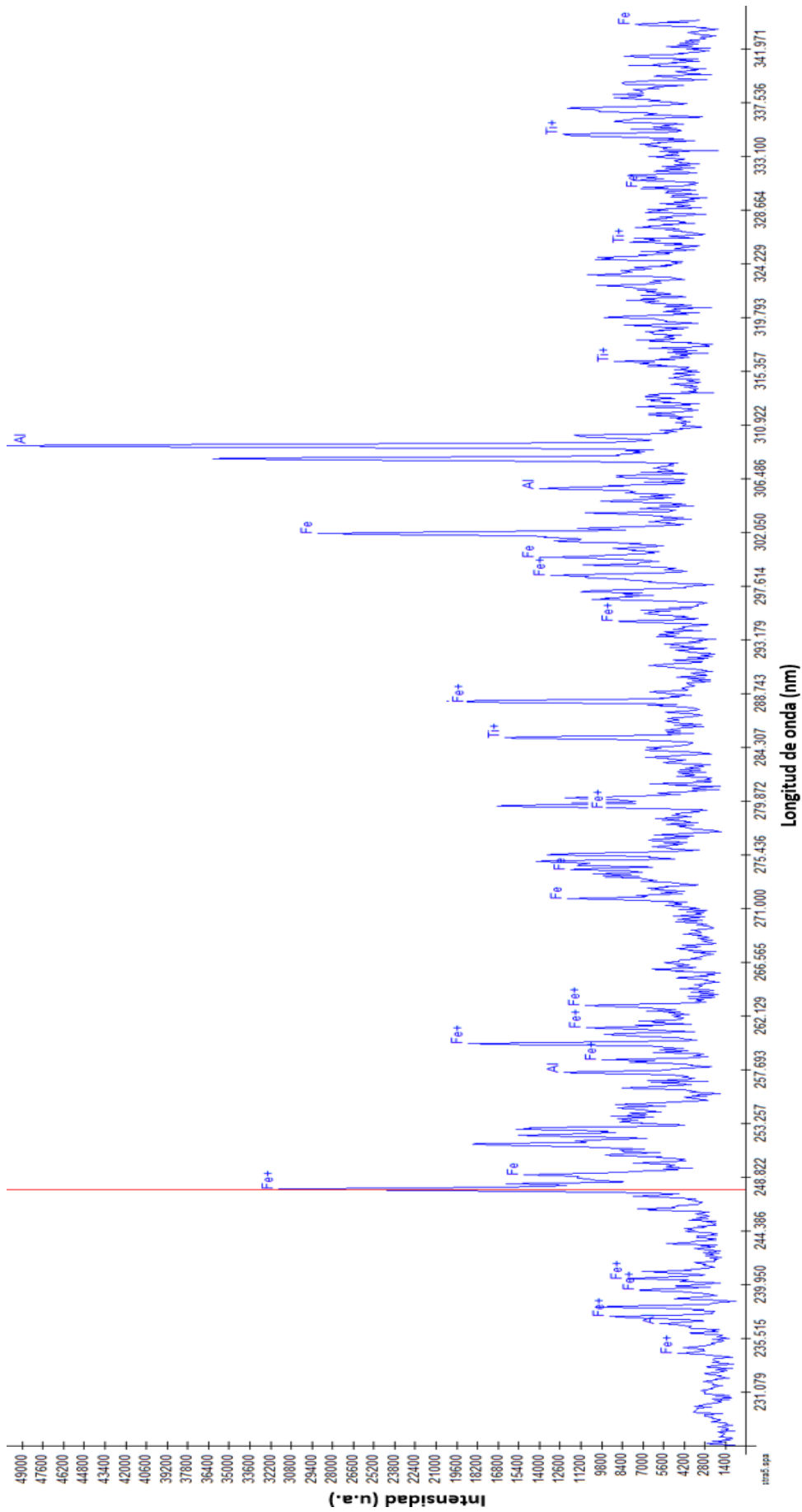


Figura 35: Espectro LIBS de la muestra 4

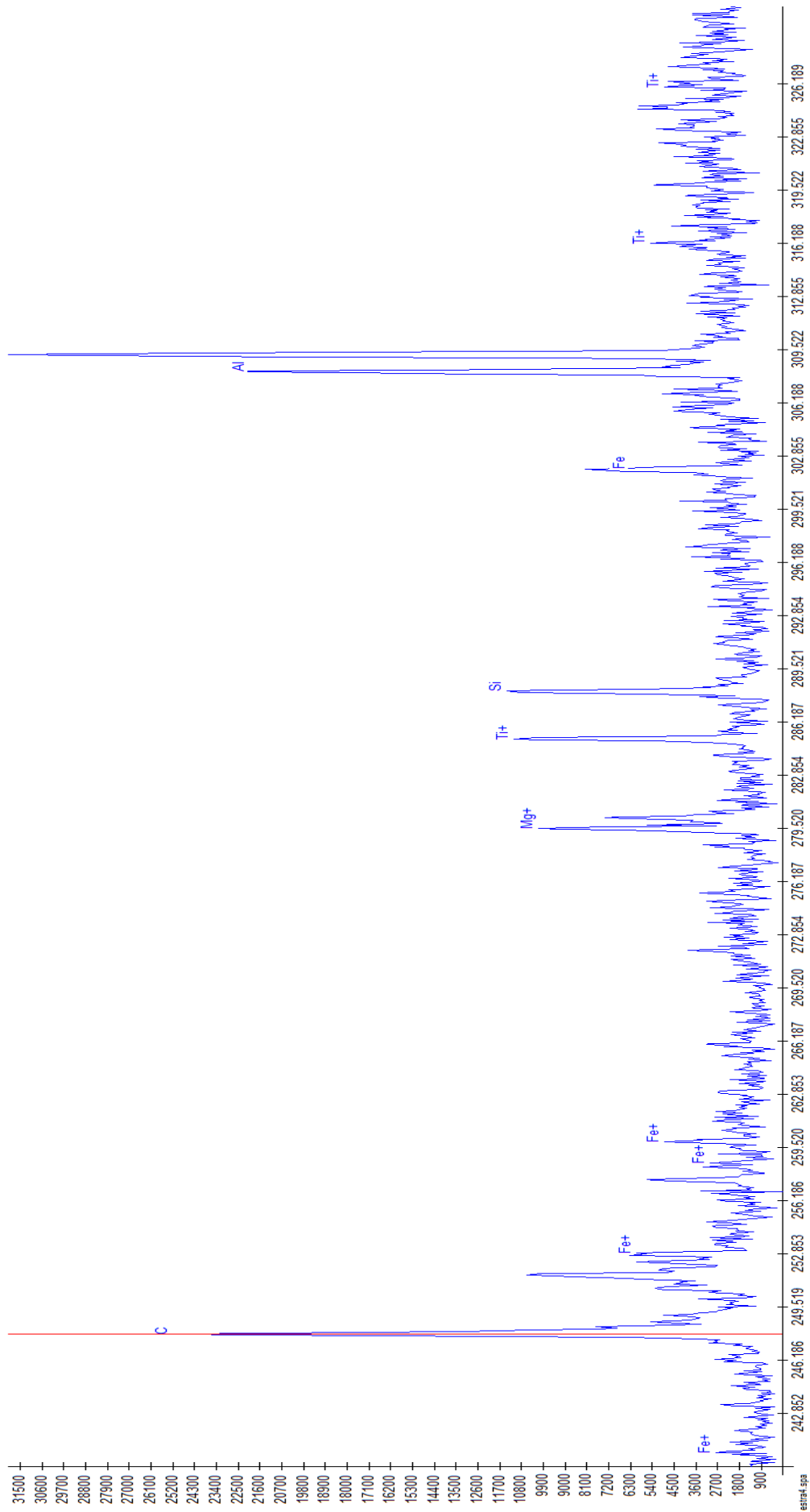


Figura 36: Espectro LIBS de la muestra 5

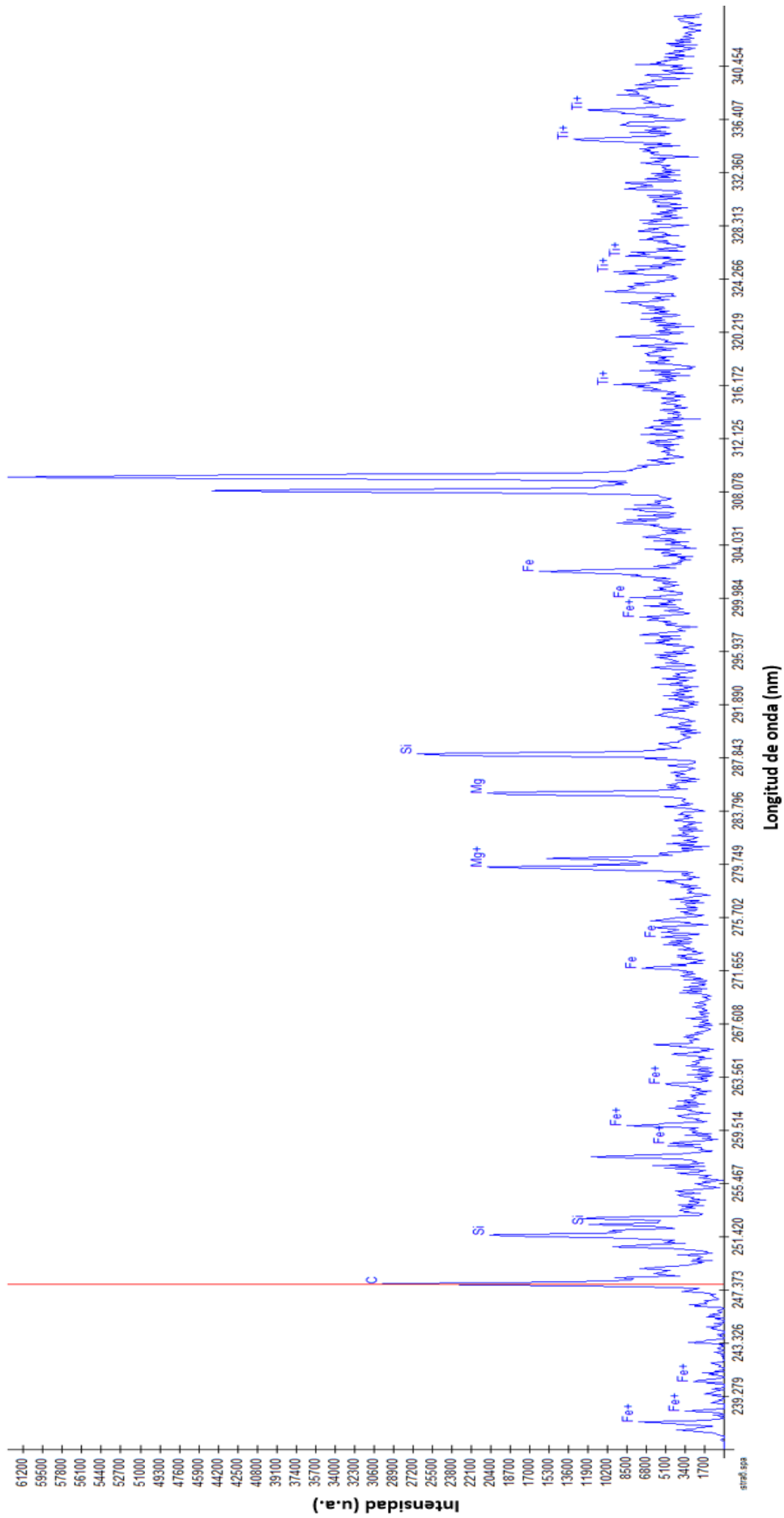


Figura 37: Espectro LIBS de la muestra 6

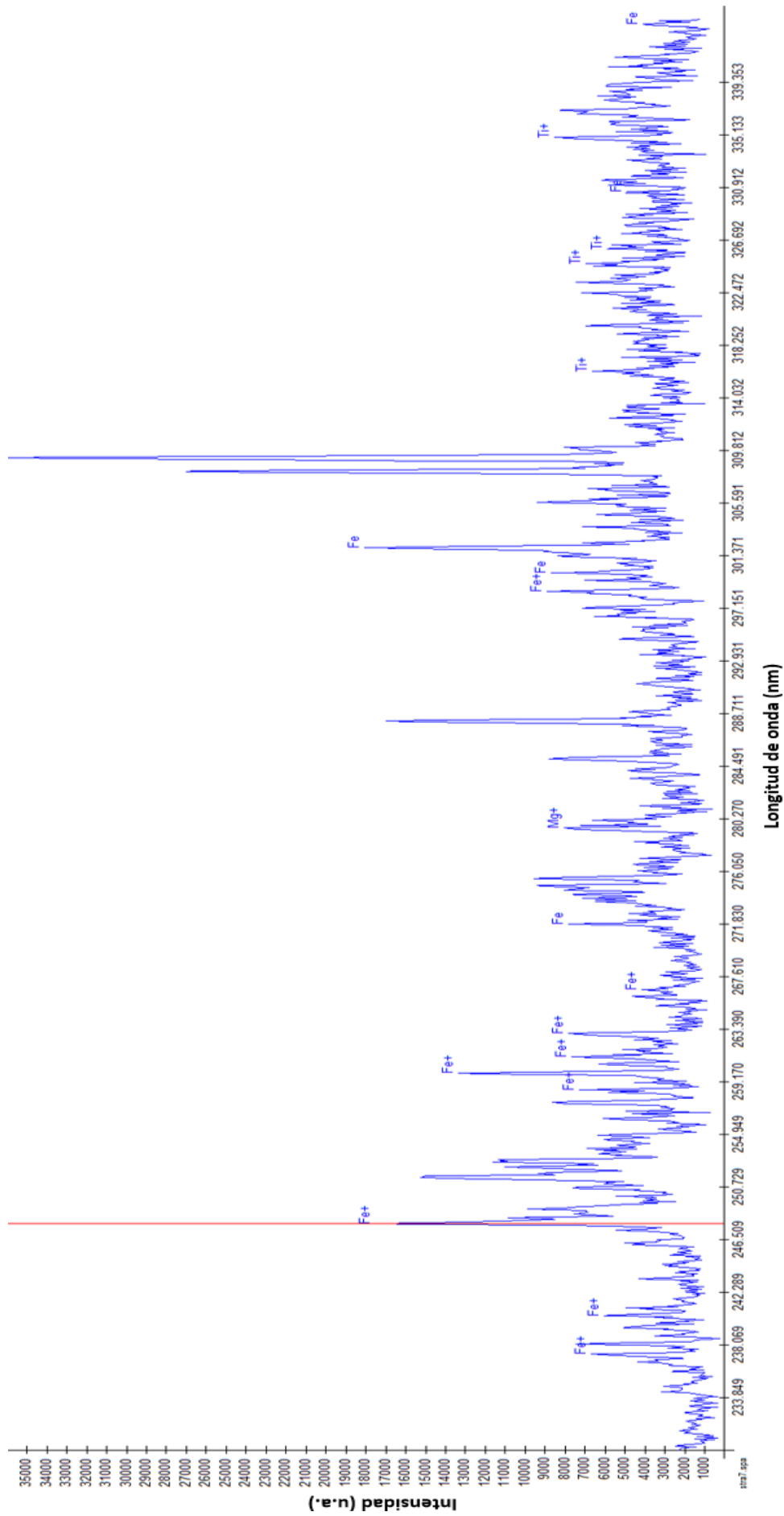


Figura 38: Espectro LIBS de la muestra 7

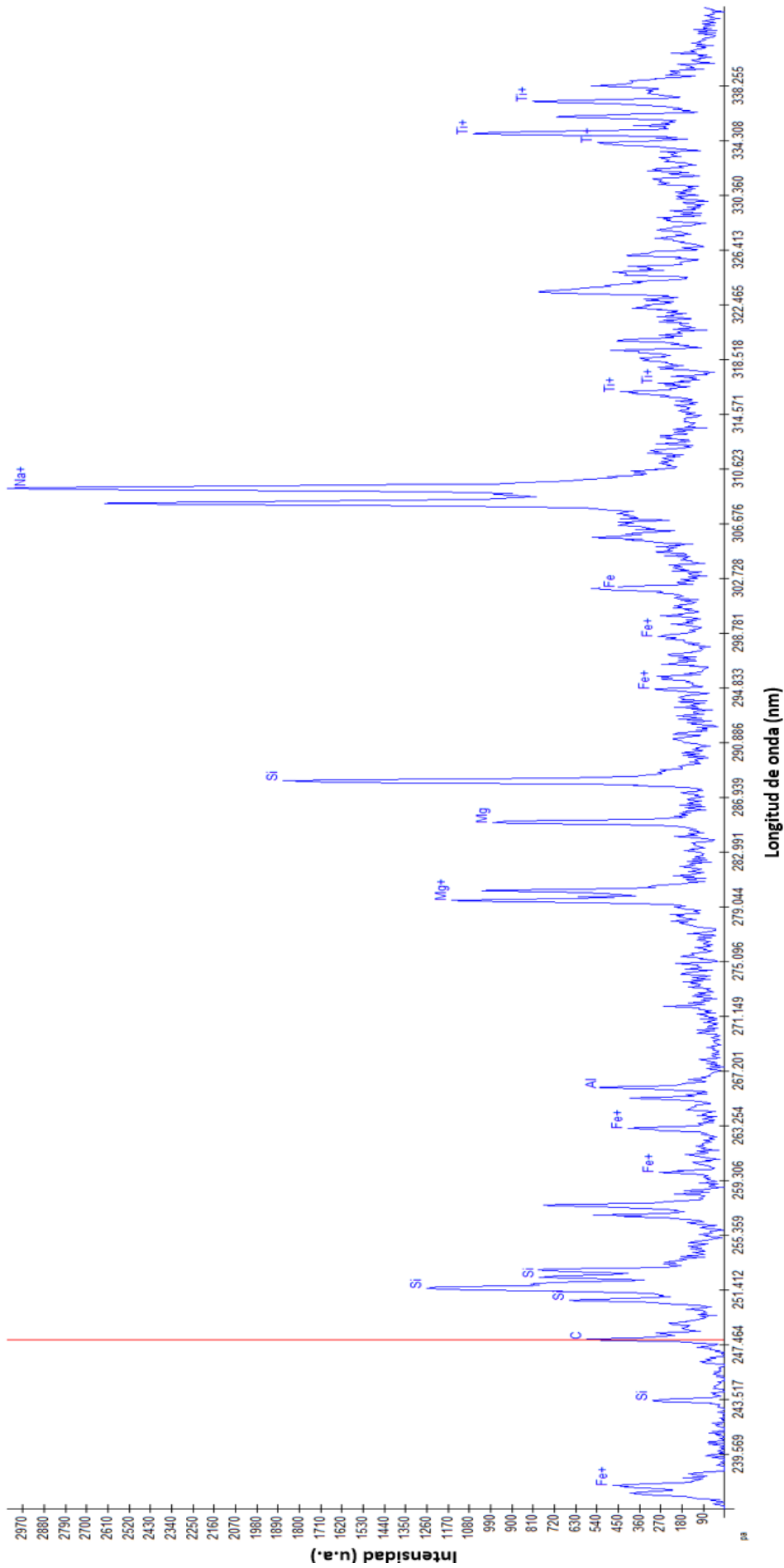


Figura 39: Espectro LIBS de la muestra 8

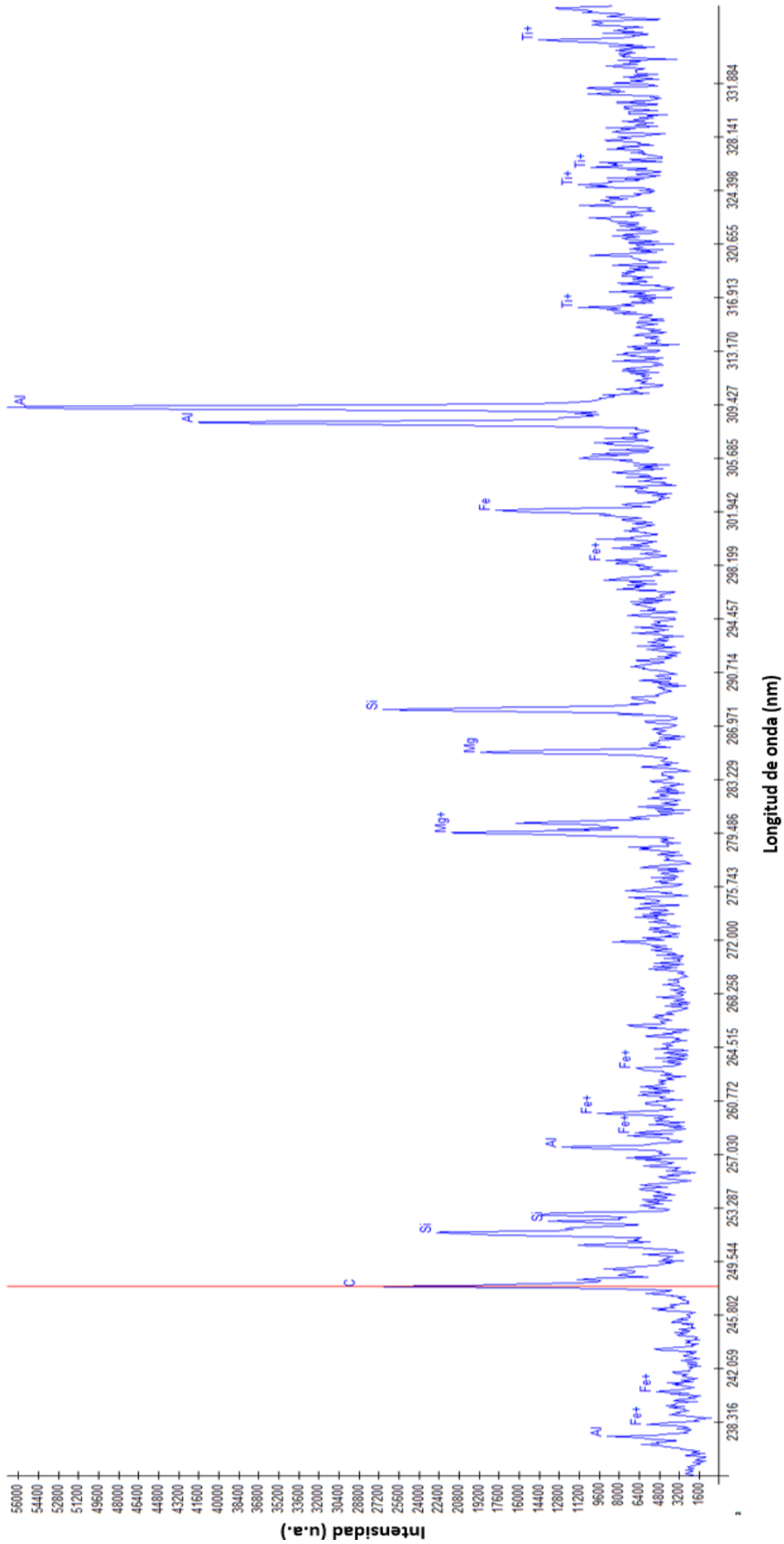


Figura 40: Espectro LIBS de la muestra 9

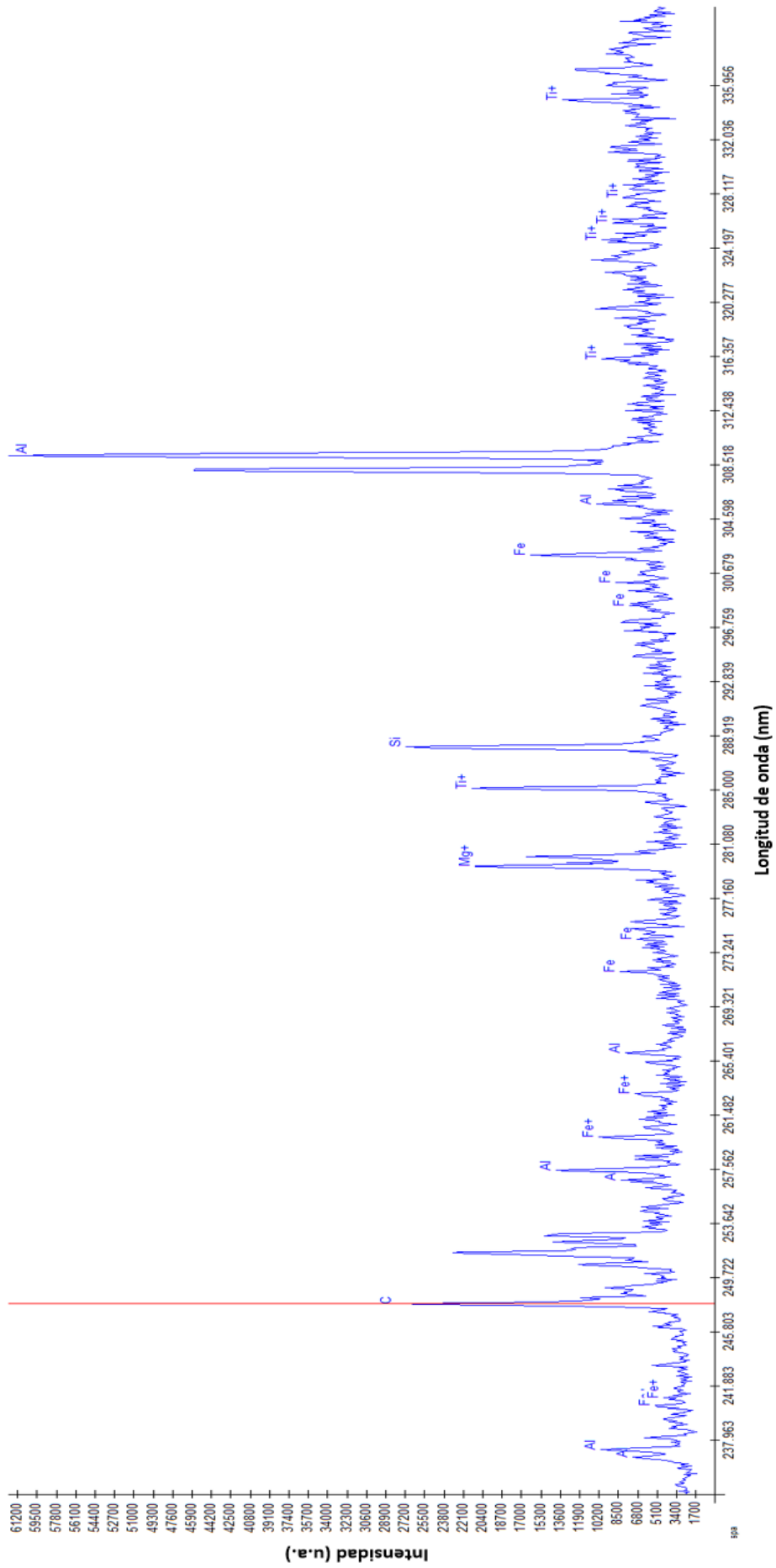


Figura 41: Espectro LIBS de la muestra 10

Anexo 2: Espectros EDX

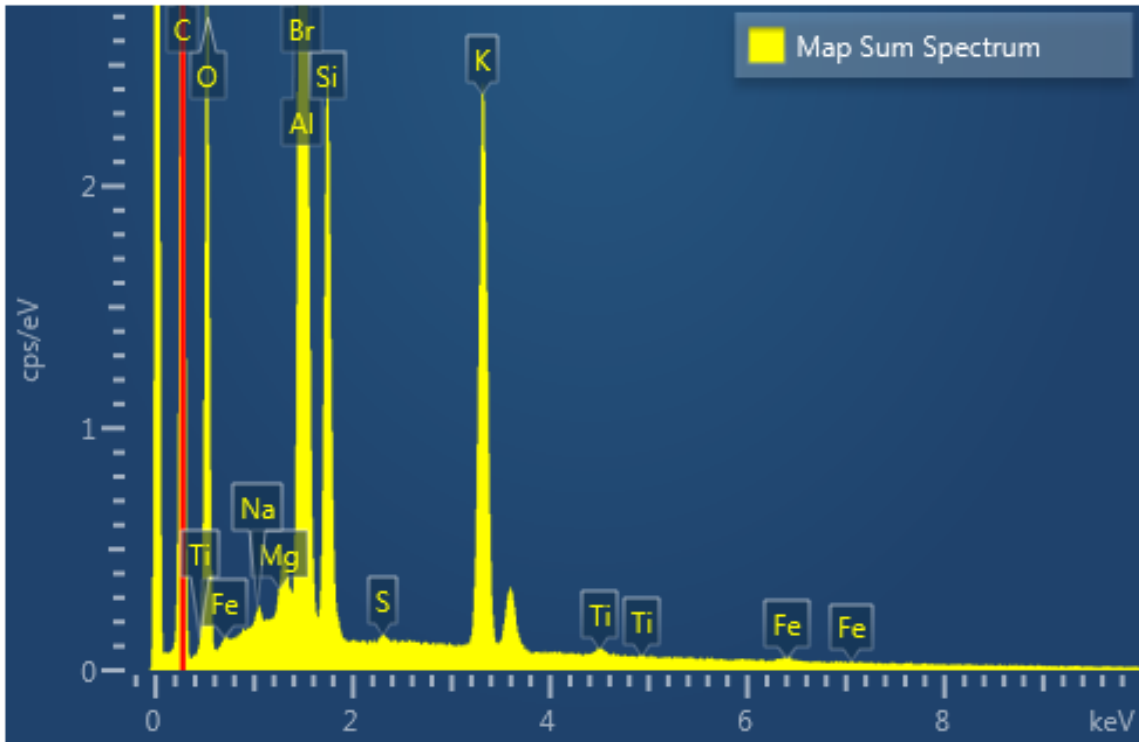


Figura 42: Espectro EDX de la Muestra N°2

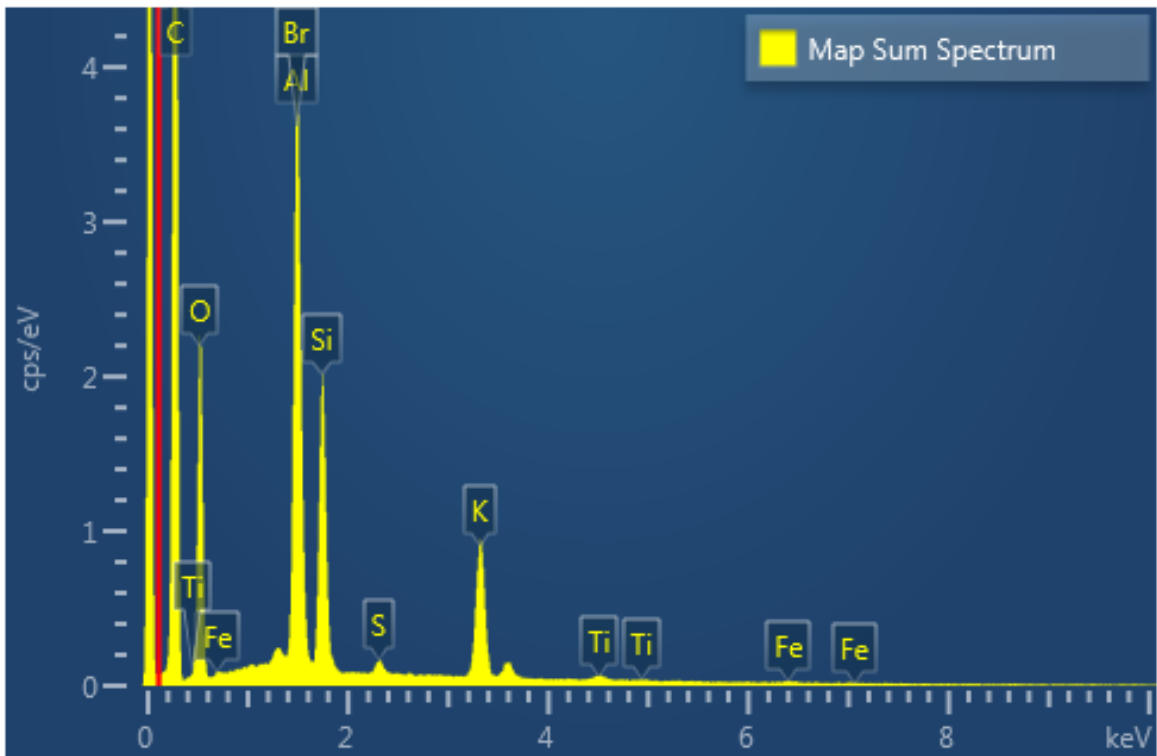


Figura 43: Espectro EDX de la Muestra N°3

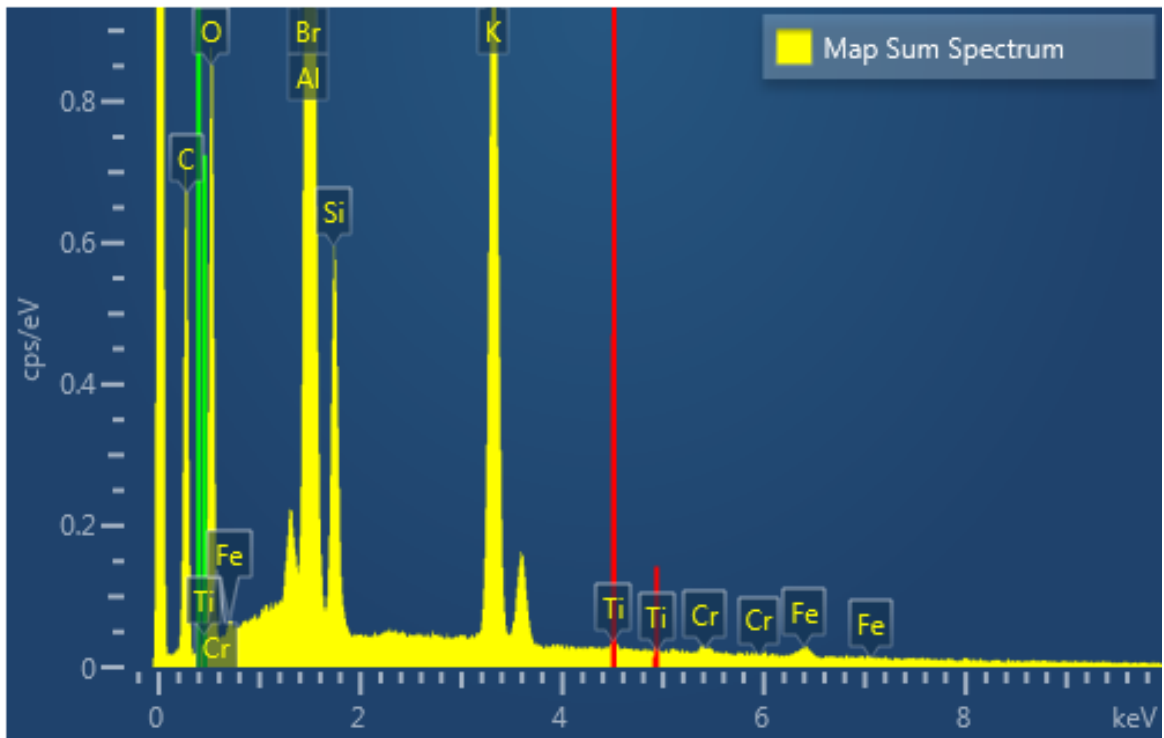


Figura 44: Espectro EDX de la Muestra N°4

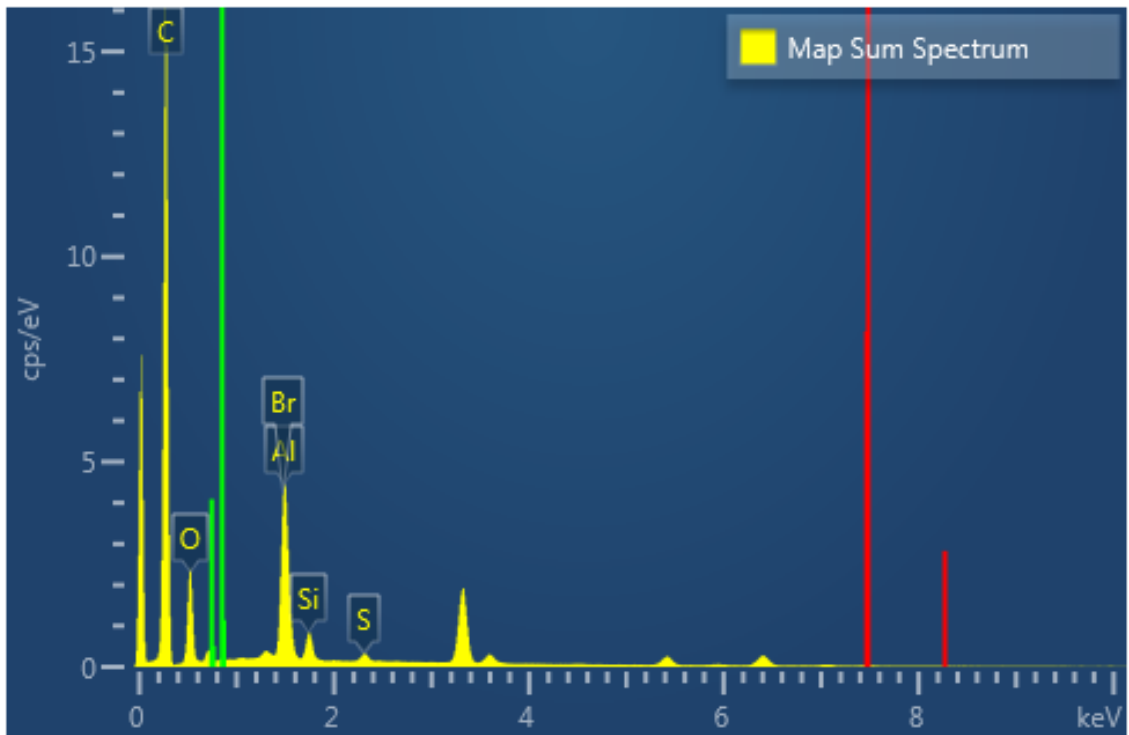


Figura 45: Espectro EDX de la Muestra N°5

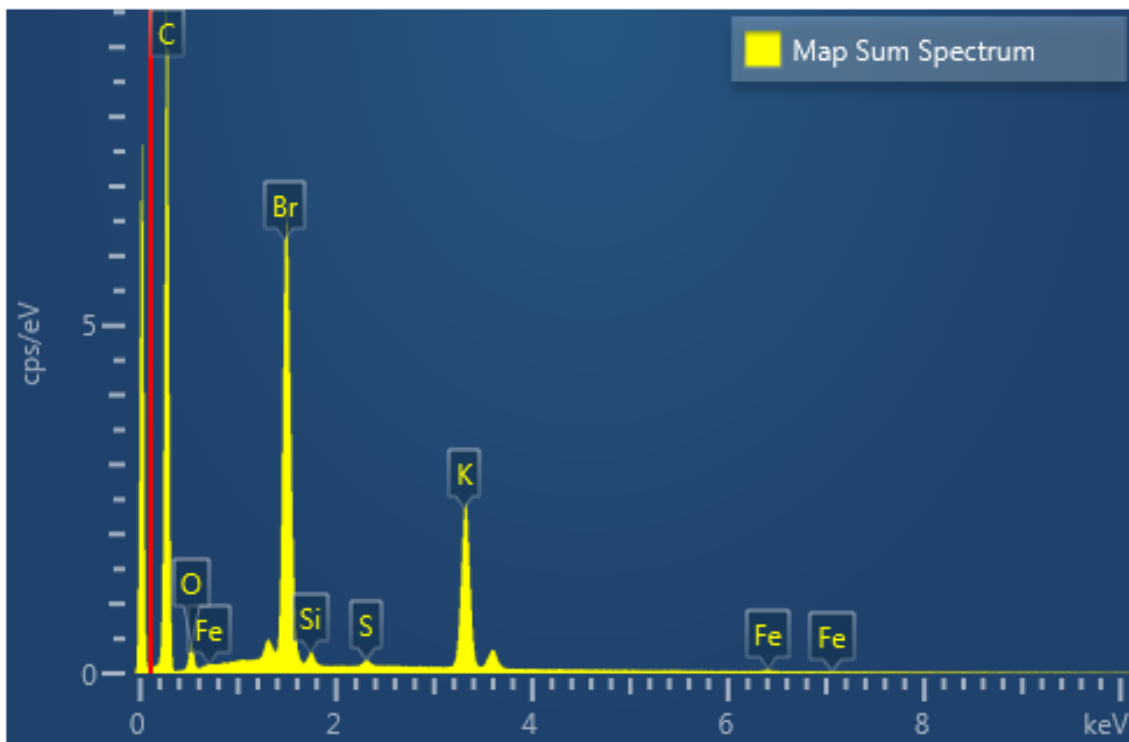


Figura 46: Espectro EDX de la Muestra N°6

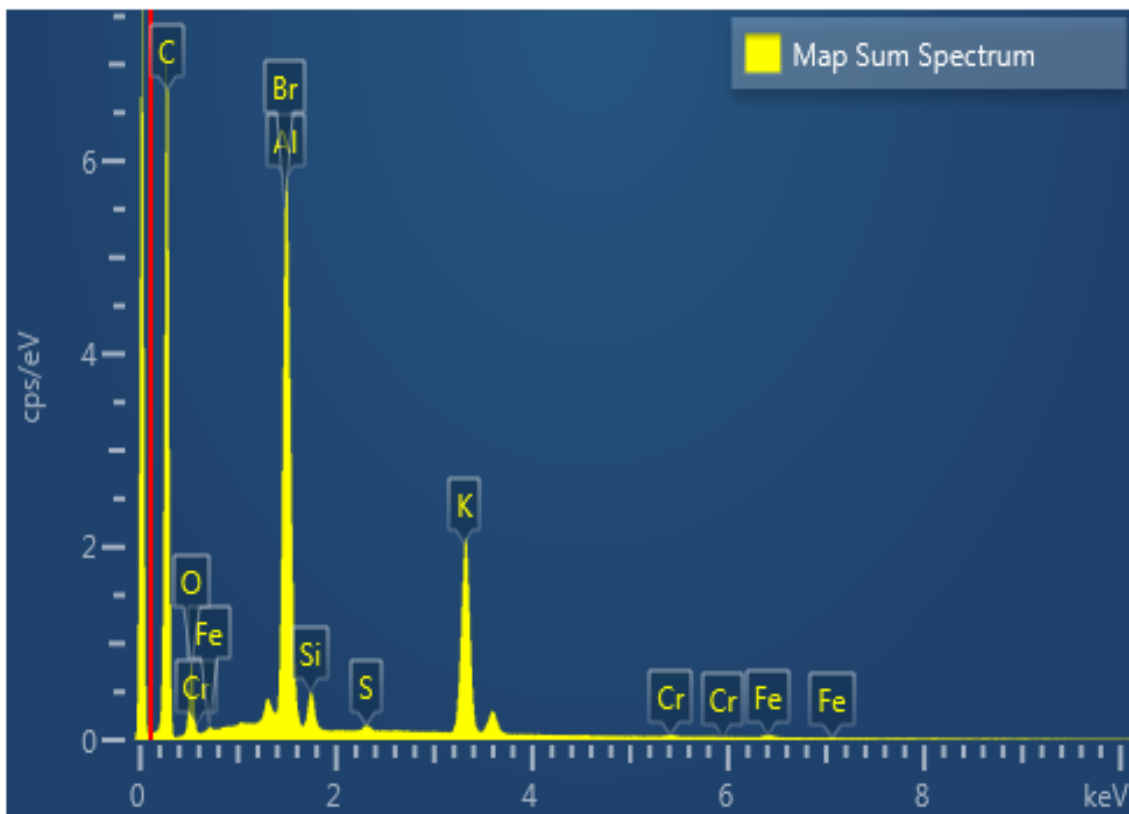


Figura 47: Espectro EDX de la Muestra N°7

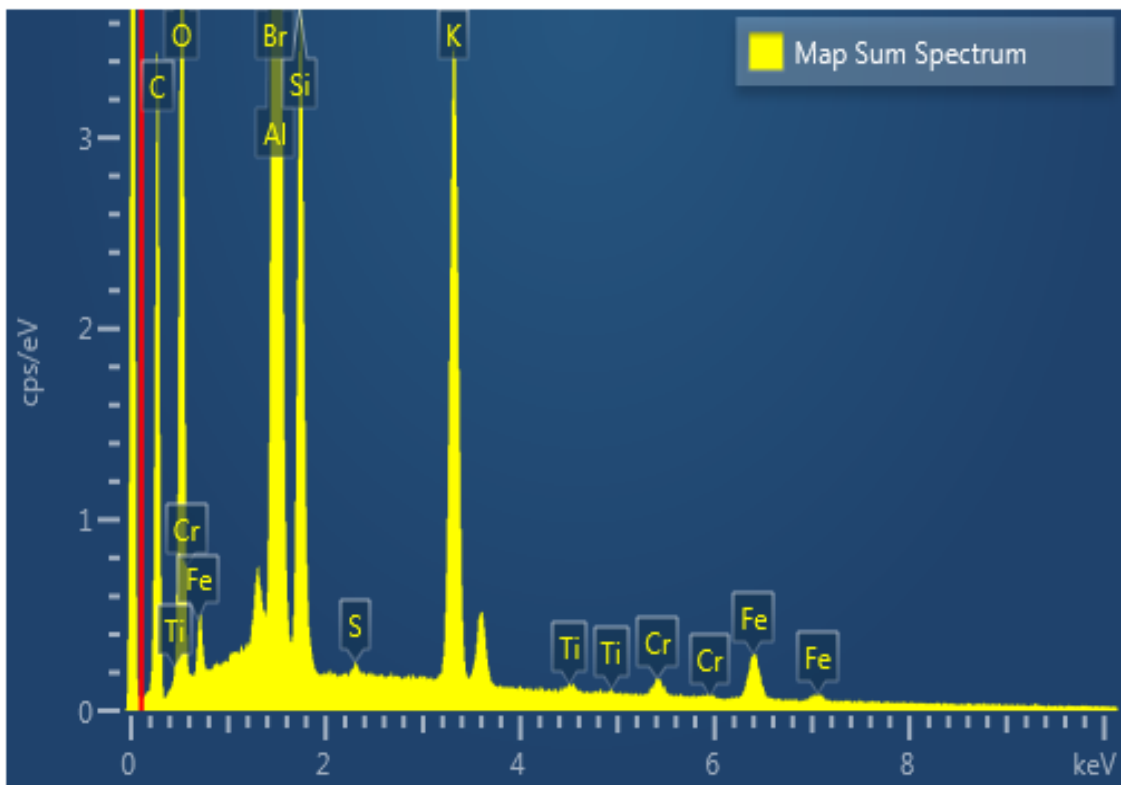


Figura 48: Espectro EDX de la Muestra N°8

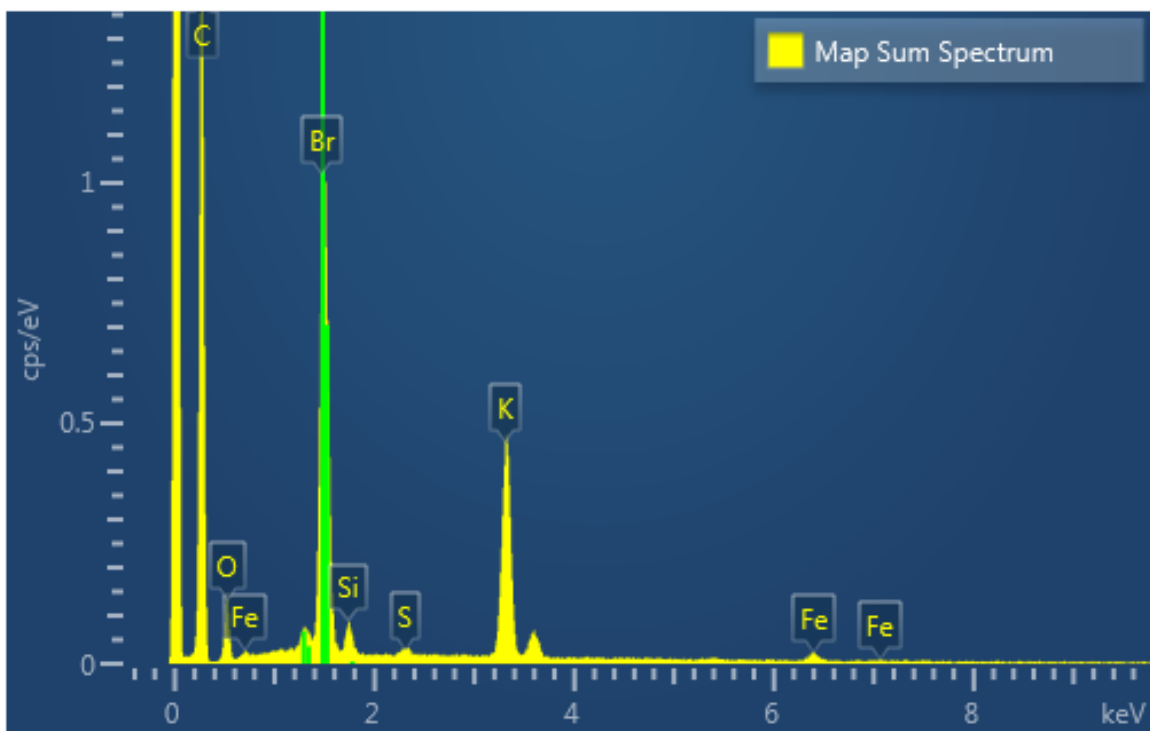


Figura 49: Espectro EDX de la Muestra N°9

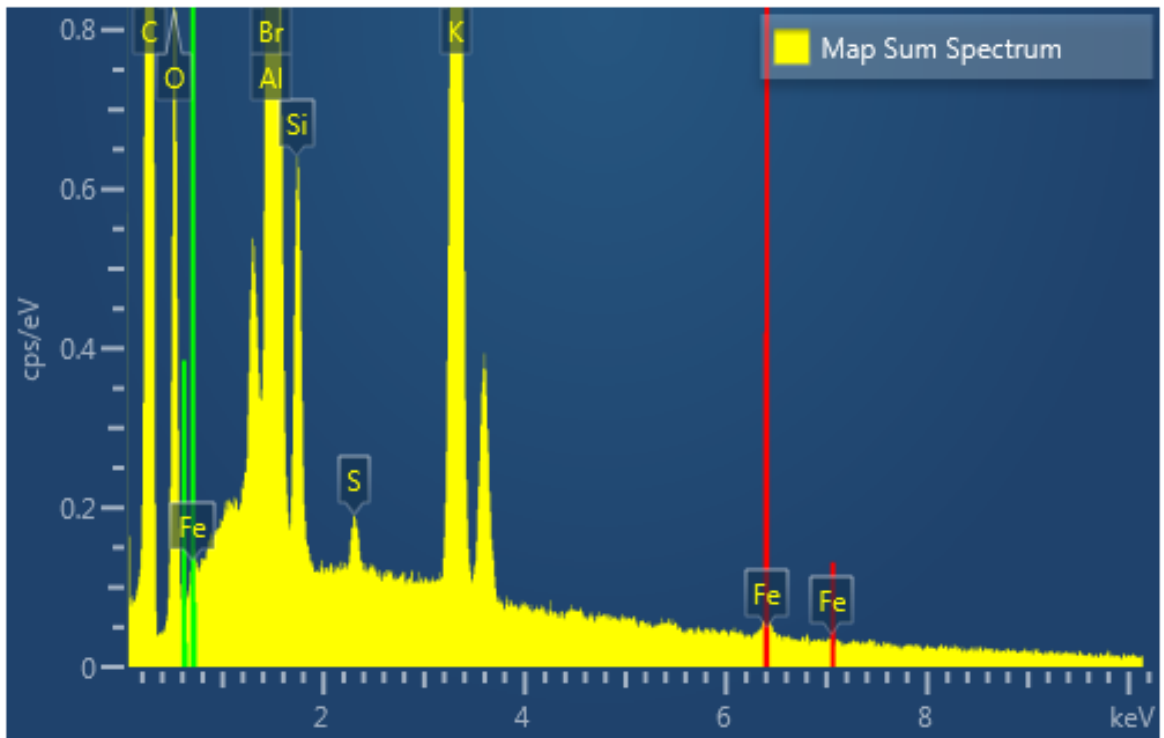


Figura 50: Espectro EDX de la Muestra N°10