

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE SISTEMAS DE XEROGEL POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA
INDUCIDO POR LASER (LIBS)**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la
TSU. Yosmery Bello, para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, Mayo de 2014.

RESUMEN

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) es una técnica espectroscópica de emisión atómica aplicada para el análisis de materiales. Si bien la técnica de LIBS se puede emplear para el análisis de líquidos, sólidos y gases, en el caso de líquidos, la técnica presenta una serie de complicaciones ya que la superficie de la muestra cambia con cada interacción láser – materia, además que en ciertos regímenes de energía se producen salpicaduras del líquido que pueden comprometer la integridad de los elementos ópticos que conforman el equipo de medición LIBS. Por ello, en el presente trabajo se empleó el uso de xerogeles de silicio como método para encapsular soluciones acuosas de diversos analitos, lo cual nos proporcionó la ventaja del empleo de muestras sólidas, que a su vez mejoran la precisión y exactitud de las mediciones. Dichos xerogeles se prepararon a partir de la hidrólisis del Tetraetilortosilicato (TEOS) en metanol catalizada por ácido, seguido de un proceso lento de evaporación del solvente, hasta obtener sólidos en forma de bloque cilíndrico, compacto y traslúcidos, de silicio modificados con plomo cuyas concentraciones variaron en un rango entre 1,32 y 497,73 ppm. Los Xerogeles fueron analizados mediante el uso de un sistema de micro-ablación láser – LIBS, construido en el Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

Se empleó la línea del Si I (251,74 nm) y la del Pb I (722,89 nm), para el análisis de la primera serie de patrones de plomo (serie A) en la cual se empleó una fuente láser de 1064nm, y la línea del Si I (319,1nm) y la de Pb I (722,89 nm) para la segunda serie de patrones de plomo (serie B) cuyo análisis empleó una fuente láser de 355nm. Luego, se construyó la curva de calibración para ambas series normalizando las señales obtenidas para el plomo en función de las del silicio, para de esta manera minimizar las fluctuaciones de la señal debidas a las fluctuaciones de la energía del láser y de la interacción radiación materia, obteniendo así, una curva cuya tendencia lineal nos arrojó un coeficiente de correlación de 0,975 para la serie A y 0,971 para la serie B, donde se encontró que con la utilización de una fuente de 355nm disminuye la sensibilidad porque se pierde parte de la intensidad de las líneas de emisión, posiblemente por bajas temperaturas de plasma debido al origen vítreo de los patrones. Además, se analizaron por LIBS patrones multielementales y materiales estándar de referencia NIST- SRM 610 y 612, como patrones certificados para la validación de las curvas de calibración construidas; obteniéndose luego de un análisis estadístico al 95% de confianza, valores de concentración representativos a la concentración de formulación y que además, no existen diferencias estadísticamente significativas entre los mismos y su diferencia se puede asociar a errores aleatorios y/o sistemáticos. Por lo que el encapsulado de soluciones acuosas de sales de plomo en xerogeles de silicio, es eficiente y reproducible, y nos permite formular estándares de calibración para las técnicas basadas en ablación láser.

Palabras Clave: LIBS, Xerogel, patrón de calibración, material estándar de referencia

ACTA DE COMPROMISO DEL TUTOR

Yo Profesor Dr. Vincent Piscitelli, Investigador del Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“ESTUDIO DE SISTEMAS DE XEROGEL POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS)”.

Que presenta la T.S.U. Yosmery Josefina Bello Hutman, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2012 - 2013 y 2013 -2014, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Abril de 2014.

Tutor

ACTA DE APROBACIÓN DEL JURADO

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE SISTEMAS DE XEROGEL POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS)”**. Presentado por la T.S.U. Yosmery Josefina Bello Hutman, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Vincent Piscitelli
(Director)

Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)

Dr. Héctor Gutiérrez
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A mi Tutor de Tesis, el Dr. Vincent Piscitelli, por su apoyo constante, disposición, paciencia, por confiar en mis capacidades al brindarme la oportunidad de desarrollarme como investigadora y poder recurrir a su intelecto y experiencia científica en el área de espectroscopia, todo dentro de un marco de confianza profesional, respeto y amistad, siempre mostrándose accesible para facilitarme las respuestas idóneas para resolver las más variopintas situaciones que surgieron en el desarrollo de esta investigación y que fueron fundamentales para la concreción de este trabajo

Mis más sinceros agradecimientos, Al Dr. Mauro Martínez por su por su valiosa guía y asesoramiento en el transcurrir del presente trabajo, además por compartir sus amplios conocimientos y sobre todo por depositar en mí su confianza para darle continuidad a su investigación en el método de encapsulado de muestras líquidas en xerogeles para el análisis por LIBS.

Agradezco también al Dr. Alberto Fernández por su valioso aporte analítico en el desarrollo del presente trabajo de investigación y al resto de los profesores del laboratorio de espectroscopia laser que de manera indirecta contribuyeron con la realización del mismo y con mi crecimiento profesional.

DEDICATORIA

“A mis padres, ***Enrique y Josefina***, que han sido mi ejemplo de perseverancia y dedicación, y a ***Alex*** por su apoyo constante e incondicional a lo largo de toda mi carrera. Los amo con todo mi corazón”.

INDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	v
DEDICATORIA	vi
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE GRAFICOS	xi
INDICE DE FIGURAS.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
MARCO TEORICO	3
Ablación láser	3
Ablación térmica	6
Ablación no – térmica	7
Generación de plasma.....	8
Tipos de láser utilizados para ablación	9
Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)	11
Método Sol – Gel.....	16
Hidrolisis y condensación de alcóxidos metálicos	19
Diagrama Ternario de Miscibilidad Agua – TEOS – Etanol.	26
ANTECEDENTES.....	27
OBJETIVO GENERAL	30
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	30
METODOLOGIA	31

Preparación de soluciones.....	31
Preparación de xerogeles	33
Preparación de patrones (xerogeles de silicio modificados).....	37
Instrumento.....	41
Condiciones de operación del Instrumento	43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	46
Preparación de Xerogeles de Silicio modificados con Pb, Ni, V y Cr.....	46
Efecto del tiempo de gelación en xerogeles de silicio modificados con Plomo a concentraciones entre 800-1000 ppm.....	47
Efecto del tiempo y temperatura de secado en xerogeles de silicio	49
Efecto de los cationes y aniones presentes en las sales empleadas para la preparación de xerogeles basados en silicio	51
Espectros de Emisión del Pb contenido en los xerogeles de silicio preparados	53
Curva de Calibración para el Pb contenido en los xerogeles de silicio preparados.	55
Análisis de patrones multielementales por LIBS	62
Análisis por LIBS de un estándar certificado de la serie NIST 610 y 612.	65
CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	69
ANEXOS.....	70
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	74

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tiempos de gelación y pH de soluciones de TEOS que contienen diferentes catalizadores.	22
Tabla 2. Propiedades de xerogeles preparados de soluciones de TEOS que contienen diferentes tipos de catalizadores y temperatura de secado a 25 °C y tratamiento térmico a 600°C	23
Tabla 3. Preparación de soluciones madre	31
Tabla 4. Preparación de la solución multielemental de Níquel y Plomo	32
Tabla 5. Preparación de la solución multielemental de Níquel, Cromo y Vanadio	32
Tabla 6. Preparación de soluciones madre para análisis cualitativo del proceso de gelado	33
Tabla 7. Patrones de Níquel	37
Tabla 8. Patrones de Vanadio.....	38
Tabla 9. Patrones de Plomo (serie A)	38
Tabla 10. Patrones de Plomo (serie B)	39
Tabla 11. Patrones de Cromo.....	40
Tabla 12. Patrón Multielemental preparado a partir de una solución madre de 5000 µg/g de metales digestados en ácido nítrico concentrado.....	40
Tabla 13. Patrones Multielementales preparados a partir de las soluciones madre (ver Tabla 3)	41
Tabla 14. Condiciones para el análisis de los xerogeles de silicio modificados con Plomo (serie A) y patrones de referencia de la serie NIST 612.....	44
Tabla 15. Condiciones para el análisis de los xerogeles de silicio modificados con Pb (serie B), patrones multielementales y patrones de referencia de la serie NIST 610 y 612.	45

Tabla 16. Datos del ajuste lineal entre las curvas de la serie A y B del Plomo	58
Tabla 17. Resultados del análisis de Plomo contenido en los patrones multielementales, a partir de la curva de calibración de la serie B (primera sección)	63
Tabla 18. Resultados del análisis de Plomo contenido en los patrones multielementales, a partir de la curva de calibración de la serie B (segunda sección)	64
Tabla 19. Resultado del análisis estadístico de los patrones certificados y los patrones preparados.	65

INDICE DE GRAFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Espectro de Emisión del Plomo (xerogel de silicio modificado con 20ppm de Plomo _(ac) , serie A).....	54
Gráfico 2. Curva de calibración para la serie A de plomo contenido en los xerogeles de silicio	56
Gráfico 3. Curva de calibración para la serie B de plomo contenido en los xerogeles de silicio	57
Gráfico 4. Curva de calibración para la serie B de plomo contenido en los xerogeles de silicio (segunda sección)	61

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Principales procesos físicos durante la ablación térmica de materiales	4
Figura 2. Diagrama de un Sistema de Ablación Láser	5
Figura 3. Esquema de un sistema de ablación láser, usando detección por ICP – AES y/o ICP – MS	6
Figura 4. Mecanismo de ablación no – térmica	8
Figura 5. Sistemas para ablación láser	9
Figura 6. Diferentes tamaños de cráteres	10
Figura 7. Comparación entre dos curvas de calibración para muestra de Latón con diferentes relaciones Zn/Cu mediante el empleo de dos láser uno en nanosegundo y el otro en femtosegundos.	14
Figura 8. Red tridimensional infinita SiO ₂ (a) y Estructura tetraédrica del SiO ₄ (b).....	16
Figura 9. Proceso Sol - Gel.....	18
Figura 10. Representación esquemática del proceso sol – gel.	20
Figura 11. Gel seco derivado de un alcóxido monolítico, secado durante 7 días.	24
Figura 12. Gel de silica obtenido por sol – gel estabilizado a 1000°C (a) y Cilindro de vidrio de silica luego de la deshidratación y densificación (b).....	24
Figura 13. Vidrio de silica dopado con estaño. El contenido de estaño indicado es en %mol. ..	25
Figura 14. Diagrama Ternario de Miscibilidad Agua – TEOS – Etanol.	26
Figura 15. Esquema de preparación de patrones.	34
Figura 16. Formación del sol - gel en la fase inicial (concentración de 40µg/g).....	35
Figura 17. Xerogeles de silicio modificados con Cr, V, Ni y Pb (patrones secos, monoelementales y multielementales).	36

Figura 18. Microscopio de Ablación Láser del Laboratorio de Espectroscopia Láser, UCV.....	41
Figura 19. Patrón de barrido seleccionado para el análisis por LIBS	43
Figura 20. Xerogeles de silicio modificados con vanadio.	47
Figura 21. Efecto del tiempo de gelación en la preparación de los xerogeles de silicio.....	48
Figura 22. Efecto del tiempo y la temperatura de secado en xerogeles modificados con plomo	49
Figura 23. Efecto del secado a 50°C en Xerogeles de silicio modificados con vanadio y cromo	50
Figura 24. Efecto del secado lento en la minimización de fracturas en los xerogeles de silicio .	51
Figura 25. Efecto del catión y del anión presente en la sal de partida.....	52

INTRODUCCIÓN

La ablación láser (LA) es un método relativamente nuevo y versátil para el análisis de muestras sólidas. En esta técnica, un haz de láser con la energía necesaria es focalizado sobre la superficie de la muestra sólida, donde se produce la ablación, convirtiendo la muestra en una nube de materia vaporizada y en forma de partículas que puede ser analizada por diversas técnicas espectroscópicas. Una de estas posibles técnicas es la espectroscopia óptica, en donde los elementos presentes en una muestra al convertirse en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio del proceso de ablación, son susceptibles a diversos análisis tales como la absorción uv – visible, la emisión o fluorescencia de las especies atómicas^[1].

En los últimos años, la espectroscopia por ablación láser (LA) para análisis elemental ha incrementado su popularidad como técnica instrumental analítica, debido a las ventajas que ofrece como por ejemplo: capacidad para análisis multielemental, instrumentos portátiles, análisis remoto, posibilidad de analizar muestras sólidas, líquidas, gaseosas y aerosoles, aplicable a escala de laboratorios y a nivel industrial, entre otros. En la aplicación de ésta técnica, para obtener una adecuada precisión durante los análisis que se realicen, se puede hacer uso de las curvas de calibración con materiales de referencia (SRMs), con el fin de conocer la composición de un analito de interés. Algunas de las razones que han limitado la implementación de ésta técnica están relacionadas a que la interacción inicial que ocurre entre la radiación y la materia no se comprende completamente y desde el punto de vista del análisis, esto se traduce en una fuerte dependencia de la matriz, así como límites de detección relativamente bajos^[2].

En el caso del análisis de muestras en fase líquida o semisólida por ablación láser, se generan fluctuaciones en la señal causada por la dispersión no homogénea de los elementos contenidos en la superficie del blanco, así como la variación de los puntos focales ocasionada por las ondas de choque que se generan al expandirse el plasma, aunado al deterioro de los componentes ópticos del instrumento debido a la salpicadura de la muestra en las lentes y ventanas. Por ello, en este trabajo se propone el empleo de xerogeles de silicio como método para analizar muestras líquidas por LIBS, lo cual nos ofrece la ventaja de poder emplear muestras sólidas, mejorando así la precisión y exactitud de las mediciones ^[2,3].

Además, esta nueva metodología de análisis podría suprimir los problemas clásicos relacionados con el análisis elemental y multielemental mediante técnicas convencionales, causado por los efectos de matriz. Por lo que en este trabajo, se buscará formular estándares de calibración para LIBS mediante el empleo de xerogeles a base de silicio que nos permitan minimizar los efectos matriz de las soluciones de analitos conocidos, aunado a poder lograr una distribución uniforme de los elementos añadidos durante la preparación del xerogel. De esta forma, éste novedoso método nos permitirá elaborar estándares de calibración y certificación para LIBS y LA.

MARCO TEORICO

Ablación láser

El término ablación proviene de la palabra en latín “ablatum” lo cual significa remover, entonces ablación láser se refiere a la remoción de un material mediante la interacción de un láser. El LIBS o Laser – induced breakdown spectroscopy (espectroscopia de plasma inducido por láser), es un tipo de espectroscopia de emisión atómica, la cual usa un pulso láser de elevada energía como fuente de excitación ^[4].

El principio básico de la Ablación láser (LA) opera en que un pulso o tren de pulsos de un láser es focalizado en la superficie de una muestra, causando la vaporización y eyección de una cantidad del material en estudio. Esta vaporización del material genera un plasma por encima del punto de impacto del pulso del láser debido a las altas densidades de energía que se concentran en el interior del material en un intervalo de tiempo muy pequeño. El plasma generado tiene la suficiente energía para atomizar e ionizar los componentes de la muestra, lo cual conlleva posteriormente a la emisión atómica de estas especies al dejar de interactuar el láser con la superficie. La Figura 1, ilustra los principales procesos físicos que ocurren durante la ablación ^[5].

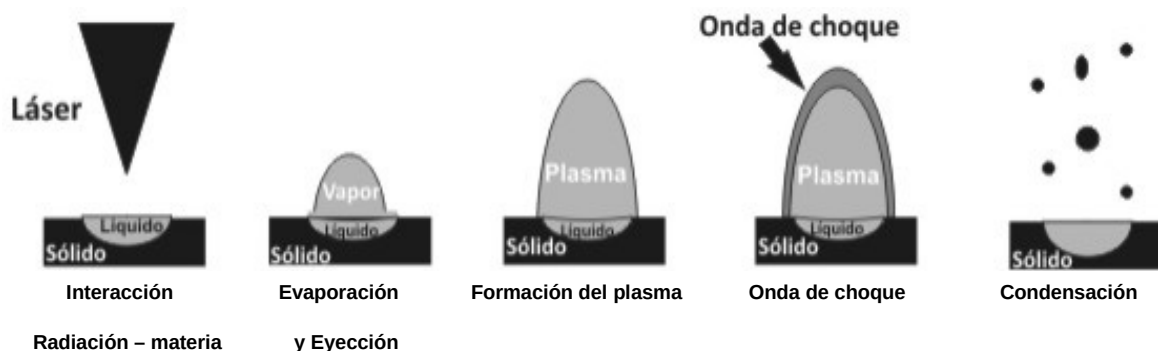


Figura 1. Principales procesos físicos durante la ablación térmica de materiales

En este sentido, el primer proceso físico que ocurre durante la ablación de materiales es la interacción radiación-materia (*fundición*), la cual se produce cuando el pulso del láser incide sobre la muestra y la energía absorbida es convertida rápidamente en calor, resultando una vaporización cuando la temperatura en ese punto se acerca a la del punto de ebullición del material. En esta etapa ocurre la *evaporación y eyección*, es decir, se inicia la remoción de las partículas de materia de la superficie conduciendo a la formación de un vapor en la superficie de la muestra. Entonces, Cuando incrementa la irradiación, el vapor tiende a condensarse, induciendo un fuerte calentamiento y la *ionización* de las especies presentes en el vapor, así como la formación de un plasma. Luego, continúa un complejo número de interacciones entre el sólido y el material ableado, donde la evolución dinámica del plasma está caracterizada por la gran expansión de fragmentos del material ableado. Por último, ocurre el proceso de *condensación*, que es el enfriamiento de dicho material ableado con el transcurrir del tiempo, lo cual favorece la formación de grupos poliatómicos y el material finalmente se deposita alrededor del cráter formado ^[6].

La energía del láser necesaria para vaporizar la muestra depende de múltiples parámetros como por ejemplo: de la longitud de onda del láser, la duración del pulso, el tipo de muestra, de la composición y presión de la atmosfera de reacción, entre otros ^[2].

El láser al interactuar con la materia convierte un volumen finito de una muestra sólida instantáneamente en fase vapor, la cual puede ser medida por emisión con plasma inducido (LIBS), como se muestra en la Figura 2 ^[7], o por el transporte del vapor a otros sistemas de medida como el plasma acoplado inductivamente o a un espectrómetro de masas, como se ilustra en la Figura 3:

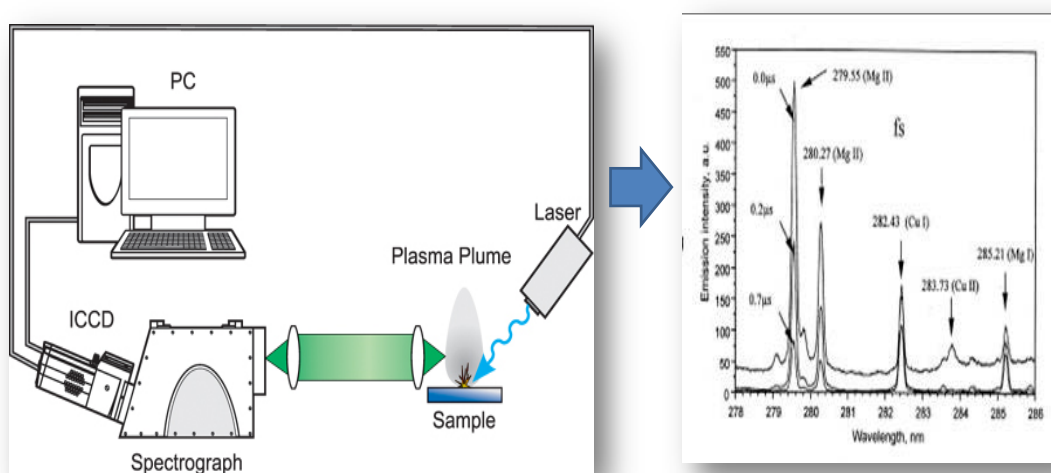


Figura 2. Diagrama de un Sistema de Ablación Láser

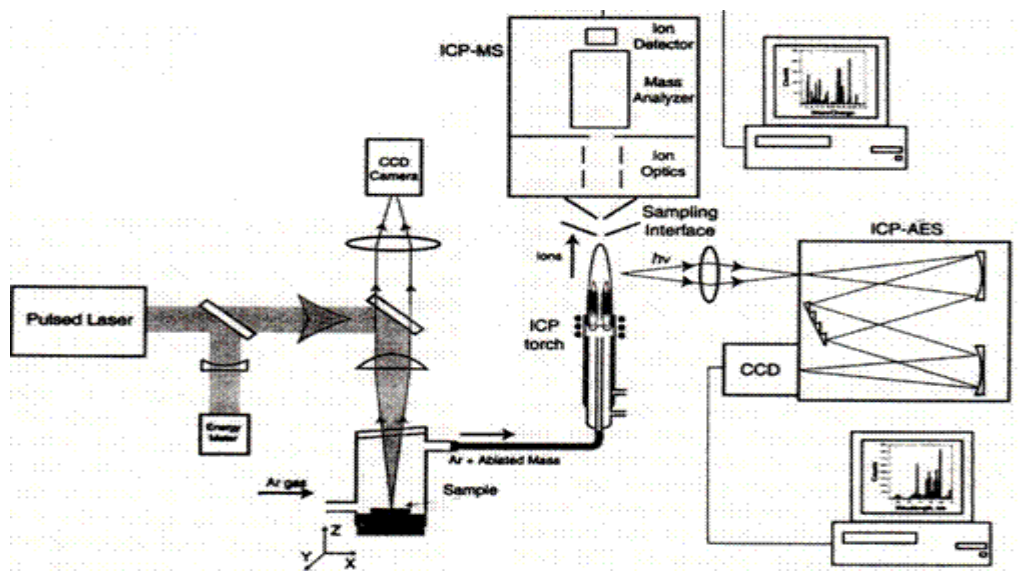


Figura 3. Esquema de un sistema de ablación láser, usando detección por ICP – AES y/o ICP – MS

La ablación láser involucra mecanismos térmicos y no térmicos, dependiendo de los parámetros operacionales, tales como longitud de onda del láser, tiempo de duración del pulso láser, potencia del láser, etc. Para procesos térmicos, la luz láser absorbe directamente los electrones, transfiriendo esta energía al interior del átomo. Ocurre la fusión y vaporización de una parte del material y el calor latente de evaporización es diferente para cada elemento ^[7].

Ablación térmica

La ablación térmica ocurre cuando el tiempo de interacción láser – materia (duración del pulso láser) es mayor que nanosegundos, y la densidad de potencia es menor que $\sim 1\text{MW}/\text{cm}^2$, la vaporización térmica es probablemente el mecanismo predominante y la

relajación de fonones está en el orden de 0,1 ps, cuya energía óptica absorbida es convertida en energía térmica (véase Figura 1).

Ablación no – térmica

La ablación no térmica ocurre cuando el tiempo de interacción láser – materia es del orden de los nanosegundos o inferior a estos y la densidad de energía es muy superior a los MW/cm². En este proceso, la temperatura y presión del material por debajo de la superficie pueden incrementar y superar los valores críticos, causando que la superficie explote. La presión sobre la superficie irradiada puede alcanzar valores de ~ 100.000 MPa (1.000.000 atmósferas) y no se observan restos de material fundido en el cráter. Sin embargo, durante la interacción explosiva, se forma un plasma de ~ 10.000K y debido al transporte de energía térmica a través de los fotones (energía térmica radiactiva) es que se establece la interacción plasma – materia. En este mecanismo de ablación no – térmica, que puede observarse en la Figura 4, los fotones rompen directamente los enlaces atómicos a través de un mecanismo que involucra la excitación de electrones y el establecimiento de un campo eléctrico ^[6]:

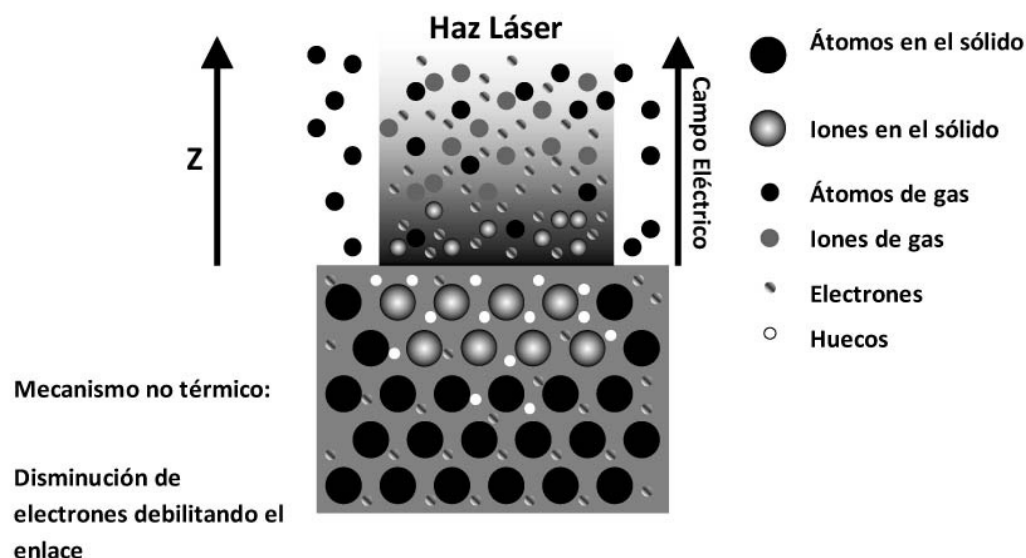


Figura 4. Mecanismo de ablación no – térmica

Generación de plasma

Una vez que el láser ha interactuado con el material este debe liberar la energía absorbida y siendo el fenómeno tan violento el mecanismo que ocurre es el de la generación de un plasma sobre la superficie del medio. Este plasma como se mencionó anteriormente puede alcanzar temperaturas muy altas en el orden de los 10000 K, la cual es suficiente para promover la excitación de las especies atomizadas en él. El plasma de ablación, a diferencia de los plasmas convencionales, es un plasma que depende de las variables temporales que lo generaron así el tiempo de vida de un plasma de ablación depende directamente del tiempo de interacción del láser con el material y los parámetros de operación del láser ^[8].

En el caso de emplear láseres de nanosegundos el tiempo de interacción del láser con el material es mayor que el tiempo que le toma al material generar el plasma, lo cual ocasiona que el plasma interactúe con el pulso del láser. El plasma es un plasma dinámico, en el sentido de que en sus primeros estadios está concentrado en el punto de impacto con temperaturas y presiones internas muy elevadas, lo cual ocasiona que todas las especies en su interior pasen a un estado excitado y al ser la temperatura tan alta, la emisión que prevalece es una emisión de radiación de cuerpo negro. Al transcurrir el tiempo el láser deja de interactuar con el material y con el plasma, lo cual permite que el plasma comience a expandirse y enfriarse, permitiendo que se pueda observar la emisión atómica y las emisiones iónicas de las especies que se encuentran en su interior. Esta expansión y enfriamiento del plasma continúa por varios milisegundos hasta que el plasma se enfría lo suficiente como para permitir la condensación de las especies y finalmente su extinción ^[8].

Tipos de láser utilizados para ablación

Muchos tipos de pulsos láser han sido utilizados para ablación, como el ejemplo el Ruby, el Nd: YAG o láser excimer, entre otros, los cuales se encuentran en la Figura 5:

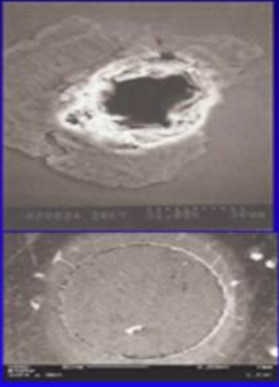
IR	1064 nm Nd:YAG	
VIS	694 nm Ruby	
	532 nm Nd:YAG	
UV	308 nm XeCl Excimer	
	266 nm Nd:YAG	
	248 nm KrF Excimer	
	222 nm KrCl Excimer	
	213 nm Nd:YAG	
	193 nm ArF Excimer	
VUV	157 nm F2	

Figura 5. Sistemas para ablación láser

La diferencia fundamental entre estos láseres, radica en el tiempo de duración de los pulsos y las longitudes de onda que pueden ser emitidas por ellos. Para el fenómeno de ablación láser, en principio, mientras menor sea la longitud de onda y menor sea el tiempo del pulso, el fenómeno ocurre de manera no térmica que es lo recomendable para evitar los fenómenos térmicos que pueden conllevar a la vaporización selectiva de los componentes de la muestra ^[9].

Los cráteres obtenidos mediante el uso de cualquiera de estos tipos de láser se pueden observar en la Figura 6:

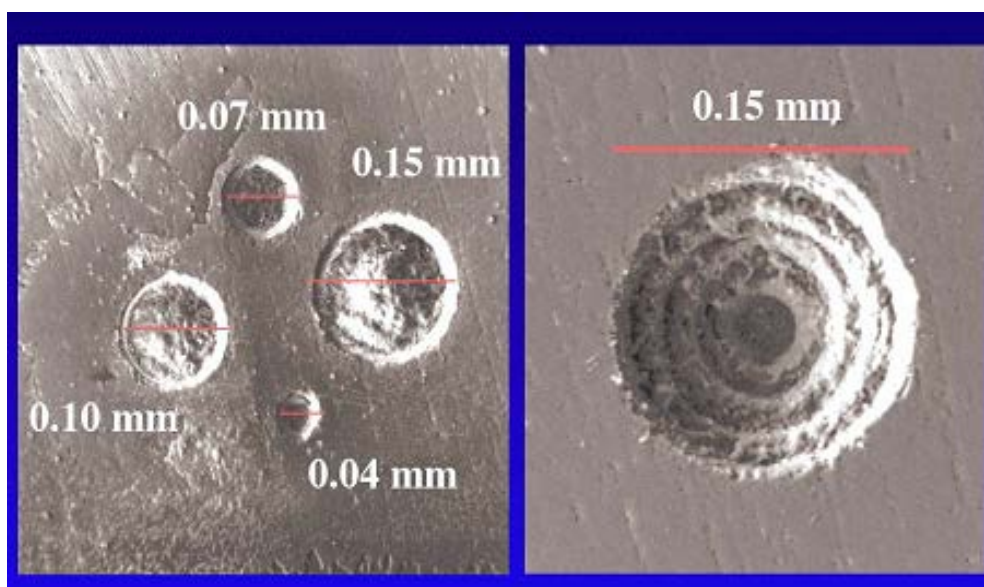


Figura 6. Diferentes tamaños de cráteres

Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)

La espectroscopia de plasma inducido por láser, es una técnica espectroscópica de emisión atómica aplicada para el análisis de materiales que nos proporciona información cuantitativa y cualitativa de la muestra. El fenómeno fundamental de esta técnica como fue explicado en las páginas anteriores es la ablación láser, por lo tanto la técnica de LIBS está sujeta a todas las variables que rigen el proceso de ablación (longitud de onda, duración del pulso, absorptividad óptica de la muestra, etc.). La base de esta técnica es la detección de la emisión atómica de las especies excitadas que se encuentran en el plasma. Es conocido que la posición de las líneas en un espectro es característica de los átomos que emiten esa radiación, por lo que en primer lugar podemos tener información cualitativa. Para esto se debe realizar la identificación de las líneas de emisión, basados en las tablas de emisión o en software de identificación de picos que se consiguen comercialmente ^[8].

Además de la información cualitativa, la altura y el área de la línea de emisión (intensidad) está relacionada con la densidad numérica de las especies que emiten en la pluma de ablación y por lo tanto, está relacionada con la concentración del elemento específico en el material ableadado ^[8].

Para obtener una información cuantitativa confiable que considere las características de la muestra, debemos emplear sistemas de calibración, lo cual implica emplear muestras de referencia, que nos permitan realizar curvas de calibración para el analito de interés en el rango de concentraciones indicado ^[8].

Entre las ventajas que presenta la técnica de LIBS sobre los demás métodos espectroscópicos de análisis podemos destacar ^[8]:

1. No es necesaria la preparación inicial de la muestra, o en el peor de los casos, es muy poca en comparación con los métodos de digestión o estándares de análisis. Lo cual garantiza que la muestra no se contamine, además de garantizar que no exista pérdida de analitos de la muestra debido a los procesos de pre- análisis.
2. La metodología del análisis es independiente del estado físico de la materia, ya sea esta gas, líquida o sólida, conductora o no.
3. Permite la incorporación de fibras ópticas para transportar la radiación de excitación y recoger la radiación emitida por la muestra, lo cual facilita el análisis remoto y/o el análisis in situ de la muestra, encontrándose esto en ambientes hostiles o en sistemas especiales de atmósferas controladas.
4. Permite el análisis en tiempo real si se emplean láseres de alta frecuencia, ya que cada pulso láser permite tener información de la muestra, por ejemplo con un láser de 10 Hz, podemos analizar la muestra cada 0,1 segundos.

5. Solo unos pocos microgramos de la muestra son ableados, por lo que básicamente podemos hablar de una técnica de análisis no destructiva.
6. Facilidad de exploración espacial de la muestra en escala micrométrica (lo que permite hacer un mapa espectroscópico de la muestra) con solo re-direccionar el láser o cambiar la muestra de posición.
7. La señal es adquirida en el mismo lugar y en el mismo instante en el cual se realiza la ablación, evitando así los problemas asociados al transporte del material ableadado a otra fuente de excitación y/o análisis.

A pesar de estas evidentes ventajas de la técnica de LIBS al principio no contó con la aprobación de los investigadores, debido a que ésta ofrecía muy pobres resultados en precisión, exactitud, reproducibilidad y límites de detección, en comparación con las demás técnicas de análisis. La técnica de LIBS, presenta grandes inconvenientes para el análisis de elementos específicos ya que la intensidad de emisión depende mucho de los efectos de matriz, del fraccionamiento y las partículas que se generan en el plasma y sobre la muestra, por lo que deteriora las condiciones del análisis. Además, la diversidad de especies en el plasma aunque no todas ellas en estado excitado, es por lo que los fenómenos de auto absorción de la radiación en el plasma, así como la variación de la densidad óptica del plasma a distintas condiciones, alteran la señal y disminuyen la reproducibilidad del análisis. Otro gran inconveniente de la técnica es que en condiciones atmosféricas estándares (1 atmósfera de presión), el plasma se encuentra muy confinado, por lo que su temperatura interna puede alcanzar las decenas de kelvin, haciendo que el plasma se comporte como un radiador de cuerpo

negro, emitiendo un amplio rango de longitudes de onda en un continuo ocasionando serias interferencias por emisión de fondo ^[8].

Una alternativa que mejora los problemas de auto absorción y efectos de matriz, es el empleo de láseres de pulsos ultracortos (pico o femtosegundos). Algunos investigadores han encontrado que el empleo de láser de femtosegundos disminuye notablemente los problemas de matriz y de auto absorción, lo cual ha sido evidenciado en mejores curvas de calibración y en espectros más limpios de ruido ^[8].

El empleo de pulsos ultra cortos mejora considerablemente la respuesta de la señal, ya que promueve sobre la muestra un efecto netamente ablativo, donde la remoción del material es más uniforme (véase la Figura 7) lo cual mejora los resultados desde el punto de vista analítico ^[8].

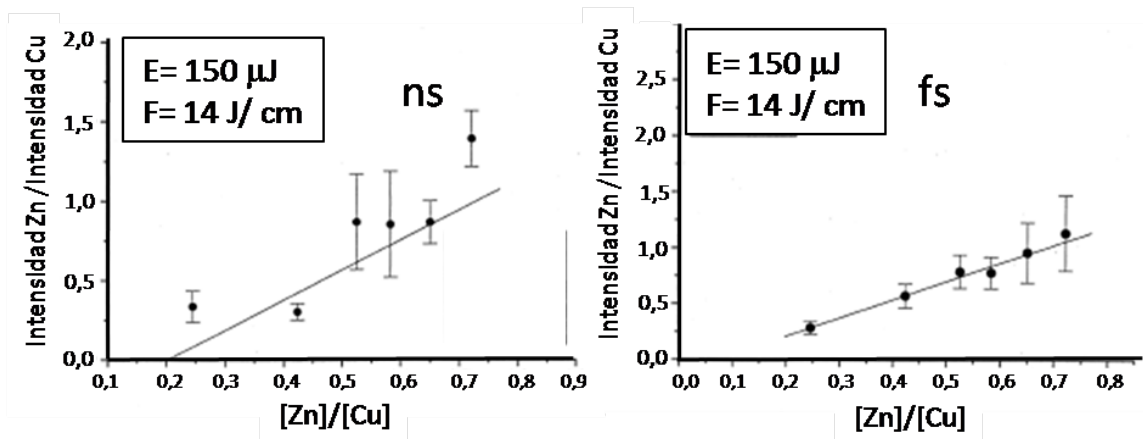


Figura 7. Comparación entre dos curvas de calibración para muestra de Latón con diferentes relaciones Zn/Cu mediante el empleo de dos láser uno en nanosegundo y el otro en femtosegundos.

Otra variante que se ha estudiado para mejorar las figuras de mérito de la técnica de LIBS, es la longitud de onda del haz de excitación. Numerosos investigadores han encontrado que a medida que la energía por fotón es mayor (a menores longitudes de onda), la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de que disminuimos los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio, pero con un impacto general menor que la duración del pulso ^[8].

En los últimos años ha surgido la propuesta del empleo de sistemas de homogenización de matrices mediante el encapsulado de las muestras en sistemas vítreos como los xerogeles, pudiendo ser esta una alternativa a la disminución o eliminación del efecto matriz. Este método de encapsulado puede ser aplicado a diversas matrices sólidas o líquidas, teniendo particular importancia en estas últimas, ya que se pueden eliminar efectos no deseados en el análisis de LIBS en líquidos tales como: el salpicado de la muestra que puede afectar los componentes ópticos del instrumento, la inhomogeneidad de la superficie, etc. ^[8]

Los materiales nanoestructurados vítreos tipos xerogeles formados por silicatos son de gran interés para la ciencia de materiales, específicamente cuando se requieren estructuras moleculares altamente porosas, como es el caso de catalizadores, electrolitos sólidos y materiales de soporte para aplicaciones ópticas y magnéticas ^[10].

La unidad estructural fundamental de los silicatos es el SiO_4 , donde un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, cuyos enlaces tienen un considerable carácter iónico. Por ello, la estructura vítrea del SiO_2 está conformada por una red continua tridimensional de unidades tetraédricas de

SiO_4 conectadas por las esquinas de manera desordenada (véase la Figura 8). Se conoce que al enfriar lentamente el sílice fundido, o al calentar cualquier forma de sílice sólido hasta temperatura de reblandecimiento, proporciona una materia amorfa, de apariencia vidriosa; es decir, es un material que no conserva un orden de largo alcance, sino que más bien posee una forma desordenada de cadenas poliméricas, de capas o de unidades tridimensionales ^[11].

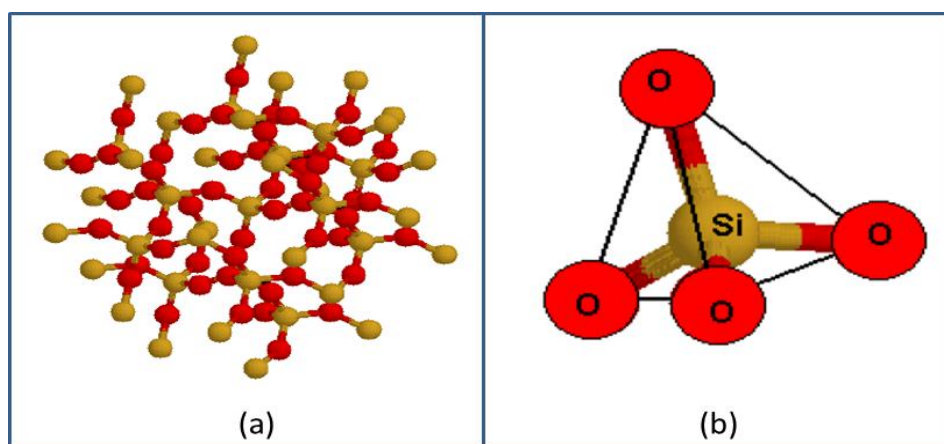


Figura 8. Red tridimensional infinita SiO_2 (a) y Estructura tetraédrica del SiO_4 (b).

Método Sol – Gel

El método sol – gel para la preparación de materiales vítreos, es decir, de vidrios de óxidos de metales por hidrólisis y condensación de óxidos de metales, posee muchas ventajas como por ejemplo, la alta pureza, homogeneidad y bajas temperaturas de procesamiento, en comparación con otras técnicas convencionales de altas temperaturas ^[10].

A partir de este método pueden producirse, a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables en cuanto a resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad y resistencia térmica, en comparación con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores, semiconductores, refuerzo de fibras, biomateriales y catalizadores. Por este método, se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son muy difíciles de obtener, como por ejemplo, óxidos mixtos (SiO_2 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica ^[12].

El método sol-gel, involucra la formación de un sol seguida por la de un gel, como se ilustra en la Figura 9. Generalmente se utilizan dispersiones coloidales o precursores inorgánicos como las soluciones metal – alcóxido (TEOS). Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm y se mantienen unidas mediante fuerzas electrostáticas o del tipo Van der Waals. El sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel, que es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro ^[12].

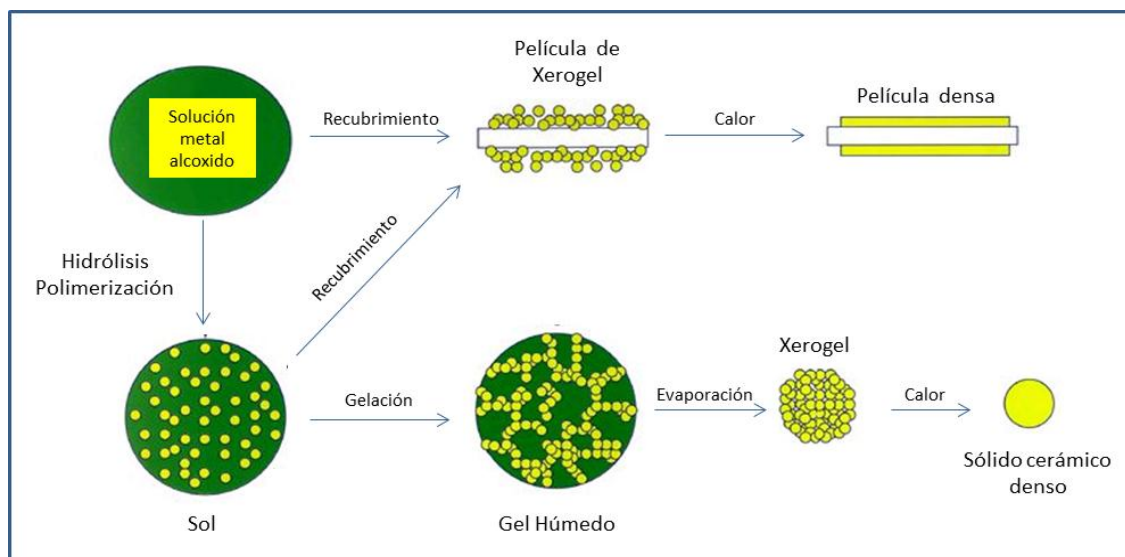


Figura 9. Proceso Sol - Gel

Un gel es una sustancia con estructura reticulada que puede retener una gran cantidad de solvente. Si el disolvente fuese orgánico el gel se conoce como organogel y si el disolvente fuese agua, se conoce como hidrogel. En este sentido, el gel en estado deshidratado es conocido con el nombre de xerogel, y se presenta en forma cristalina y dura ^[13].

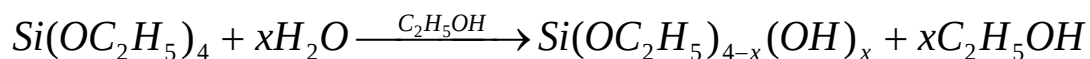
El carácter hidrofílico del gel se debe a la presencia de grupos funcionales solubles en agua como es el caso del: -OH, -COOH, -CONH₂, -CONR y -SO₃H, mientras que la insolubilidad del mismo, se debe a la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura. En la síntesis de un hidrogel se requiere de un agente entrecruzante, que generará los radicales libres que van a permitir la polimerización; además requiere de un agente entrecruzante, para conseguir la formación de una estructura reticulada que permite la entrada de disolvente y posteriormente el hinchamiento del hidrogel ^[13].

El xerogel puede absorber el agua de la siguiente forma: Una parte del agua queda como agua libre y otra parte como agua asociada. La primera físicamente llena las cavidades del enmallado del polímero. El agua asociada presenta algún tipo de interacción (fuerzas de atracción) entre el agua y la estructura del polímero ^[11].

Los sol – geles son sólidos sintéticos amorfos preparados a partir de suspensiones coloidales de partículas de sólidos en un líquido (sol) formando una mezcla de metal líquido o un alcóxido metaloide precursor (TMOS o TEOS) con agua, un co – solvente y un catalizador ácido o básico. Durante el proceso de sol – gel, el alcóxido es removido por hidrólisis catalizada y la formación de enlaces O – M – O del gel se da por condensación de los grupos hidroxilo, como se puede observar en las siguientes reacciones para suspensiones de sílice ^[2-14].

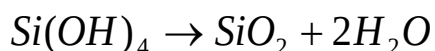
Hidrolisis y condensación de alcóxidos metálicos

Como se mencionó en páginas anteriores, la silica – gel puede prepararse a partir de la polimerización sol – gel de un alcóxido de silicio como por ejemplo el TEOS (Tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). La reacción de hidrolisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente como el etanol, de acuerdo con la siguiente reacción ^[15].



Se generan grupos SiOH llamados silanoles como productos intermedios de la reacción. Con la aparición de éstos grupos inicia el proceso de condensación que puede ocurrir entre dos silanoles o entre un silanol y un grupo etoxi (OC_2H_5), para

formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. En esta etapa puede regenerarse agua o etanol ^[15].



Las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS ocurren en presencia de catalizadores ácidos o básicos, mediante mecanismos de sustitución bimolecular nucleofílica. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ en una región, se comportan colectivamente como si fuesen partículas coloidales o soles (ver Figura 10). Con el tiempo éstas partículas coloidales condensadas se unen para formar redes tridimensionales, cuya viscosidad aumenta considerablemente, para formar finalmente un sólido que adopta la forma del recipiente que lo contiene ^[15].

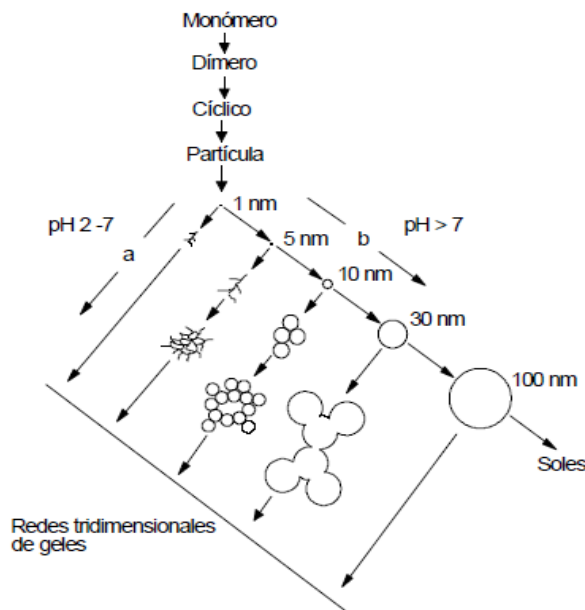


Figura 10. Representación esquemática del proceso sol – gel.

El proceso de gelación implica un proceso de polimerización representado esquemáticamente en la Figura 10, durante el cual la viscosidad del material incrementa de manera gradual. Cuando la viscosidad que acompaña la gelación da lugar al apareamiento de la fase sólida, ésta, se seca en condiciones atmosféricas normales para formar polvos ^[15].

Cuando se elimina el solvente por evaporación para formar el xerogel, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos $-OR$ y $-OH$ que entran en contacto. Las estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de eliminación del solvente, pudiendo ser lenta para catalizadores ácidos, y rápida, para catalizadores básicos ^[15].

Los geles catalizados por bases poseen una cantidad de tamaños de poro que son por lo general más grandes que el de los geles catalizados por ácido, porque los oligómeros de silica formados por catálisis básica son más grandes y rígidos. Mientras que el tiempo de secado de los geles catalizados por bases es menor que el de los geles catalizados por ácidos, lo cual contribuye con el volumen y tamaño de los poros. En la Tabla 1 se presentan los tiempos de gelación de soluciones de TEOS con diferentes catalizadores ^[16]:

Tabla 1. Tiempos de gelación y pH de soluciones de TEOS que contienen diferentes catalizadores.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación molar Catalizador/TEOS</i>	<i>pH inicial de la solución</i>	<i>Tiempo de Gelación</i>
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05 ^a	92
HNO ₃	0,05	0,05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0,05	0,05 ^a	106
CH ₃ COOH	0,05	3,70	72
NH ₄ OH	0,05	9,95	107
No catalizador	0,05	5,00	1000

La estructura densa del gel por disolución y reprecipitación aumenta con temperaturas elevadas. El tiempo de gelación usualmente fortalece la estructura del gel suprimiendo la fractura durante el secado así como un buen aumento del volumen durante el sinterizado. En la Tabla 2 se pueden observar las propiedades de los xerogeles preparados con TEOS con diferentes catalizadores, a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico ^[16].

Tabla 2. Propiedades de xerogeles preparados de soluciones de TEOS que contienen diferentes tipos de catalizadores y temperatura de secado a 25 °C y tratamiento térmico a 600°C

<i>Catalizador</i>	<i>25°C</i>				<i>600°C</i>				<i>Dureza Vickers</i>
	<i>Vo</i>	<i>D_{liq}</i> (g/cm ³)	<i>ρ^a</i> (g/cm ³)	<i>Porosidad</i> (%) ^b	<i>Vo</i>	<i>D_{liq}</i> (g/cm ³)	<i>ρ^a</i> (g/cm ³)	<i>Porosidad</i> (%) ^b	
CH₃COOH	84.0	1.32	1.33	0.7	-	2.08	2.12	1.9	666.5
HCl	81.3	-	-	-	85.2	2.06	2.12	2.8	429
HNO₃	79.9	1.14	1.16	1.7	85.2	1.82	2.02	10.0	470
H₂SO₄	71.6	-	-	-	80.0	1.46	2.12	31.0	224
HF	78.4	0.54	1.24	56.7	82.7	0.71	2.13	67.0	75
NH₄OH	67.8	0.49	1.13	57.0	71.7	0.70	2.21	68.0	28
No Catalizador	87.5	0.95	2.09	54.6	-	1.25	2.21	43.4	-

^a Densidad de la matriz del gel

^b $[1 - (\text{densidad del líquido})/(\text{densidad aparente})] \times 100$

Vo: volumen de reducción, D_{liq}: densidad del líquido, ρ: densidad aparente.

Los datos reflejados en la Tabla 2, han sido reportados para soluciones de alcóxidos en medio alcohólico, en las cuales se obtienen geles de nuevos y fuertes monómeros durante el proceso, resultando una reducción en la probabilidad de fractura durante el secado ^[16].

Cuando el gel con tamaño de poro pequeño es secado lentamente, la región del grupo de partículas secas está formada en el interior del cuerpo del gel, como muestra en la Figura 11, mientras que la superficie exterior queda húmeda ^[16].

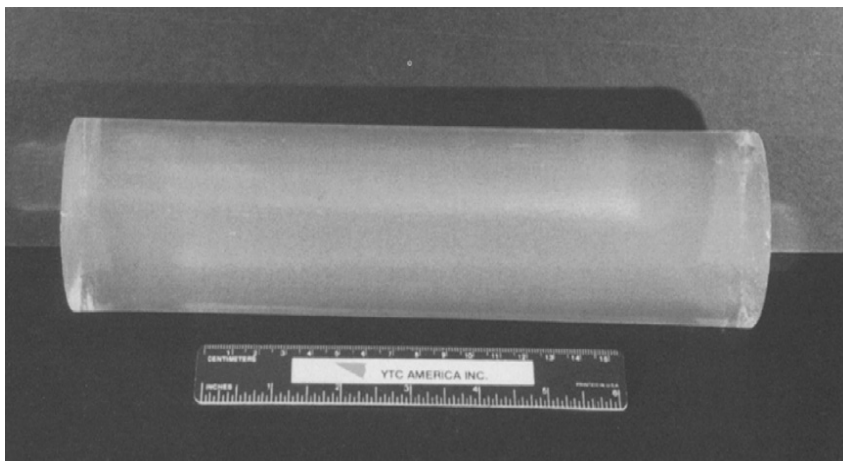


Figura 11. Gel seco derivado de un alcóxido monolítico, secado durante 7 días.

Ahora bien, un gel de silica sintetizado por el método sol – gel estabilizado con un tratamiento térmico a 1000°C , se puede observar en la Figura 12 (a) y el cilindro de vidrio de silica preparado luego de la deshidratación y densificación del gel en la Figura 12 (b) ^[16].

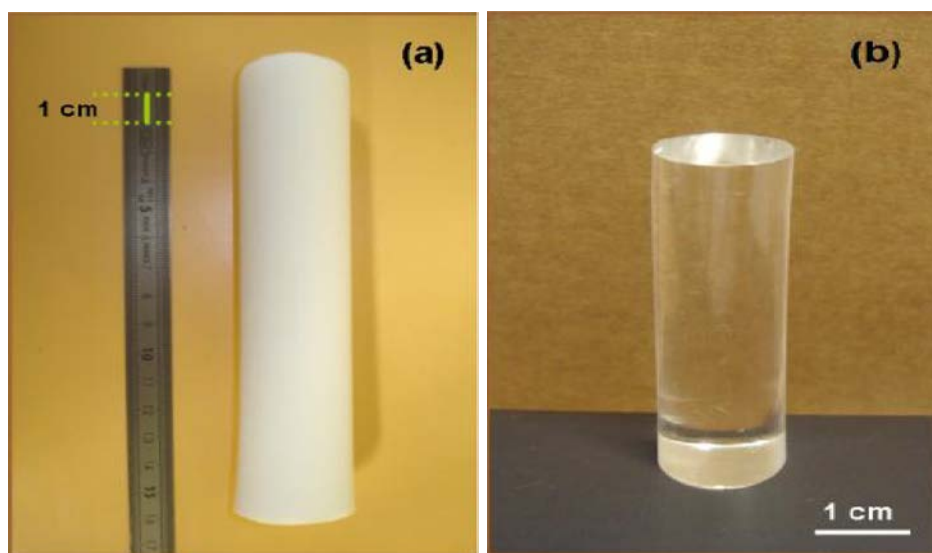


Figura 12. Gel de silica obtenido por sol – gel estabilizado a 1000°C (a) y Cilindro de vidrio de silica luego de la deshidratación y densificación (b).

La síntesis de geles macroporosos de silica a partir de soluciones en fases separadas de co - solventes libres, han sido utilizadas para formar vidrios dopados con elementos de tierras raras. Los vidrios monolíticos con buena transparencia pueden obtenerse por incorporación de fósforo o aluminio como codopantes. Mientras que el uso de precursores menos reactivos de estaño tales como el diacetato de dibutilestaño facilita la incorporación de nanopartículas de SnO_2 mientras suprime su crecimiento (ver Figura 13) ^[16].

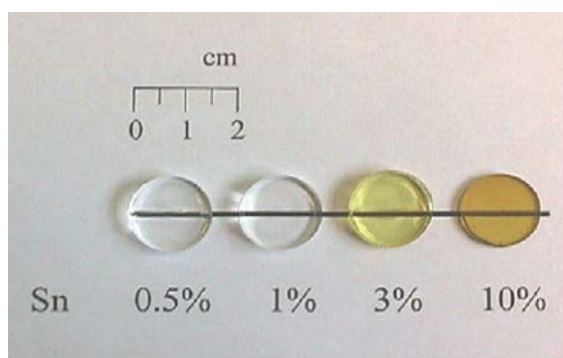


Figura 13. Vidrio de silica dopado con estaño. El contenido de estaño indicado es en %mol.

En el proceso de gelación, la policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice, a $\text{pH}=1.7$, donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más

grandes. En este caso, se forma un gel coloidal. Una consecuencia directa de todo lo planteado anteriormente, los geles coloidales serán de menor superficie específica y menor densidad ^[17].

Diagrama Ternario de Miscibilidad Agua – TEOS – Etanol.

La hidrólisis sucede cuando TEOS y agua se mezclan en un mismo disolvente, que generalmente es el etanol debido a que el agua y el TEOS no son solubles entre sí apareciendo separación de fases líquida mientras que si son miscibles las mezclas TEOS + etanol y agua + etanol. En la Figura 14 se muestra el diagrama ternario de miscibilidad agua – TEOS – etanol, en el cual puede observarse como la zona de inmiscibilidad es muy reducida ^[18]:

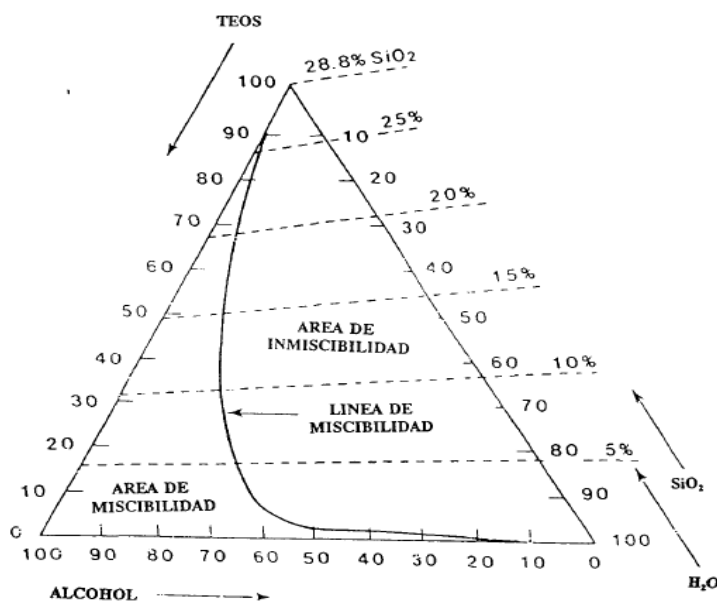


Figura 14. Diagrama Ternario de Miscibilidad Agua – TEOS – Etanol.

ANTECEDENTES

El uso de matrices del xerogel para el análisis elemental de aceites en crudos por ablación láser, usando plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas de alta resolución, es un novedoso método que requiere de la preparación de las muestras por encapsulación del analito o de soluciones acuosas, en n – propoxido de zirconio. El uso del xerogel produce un sólido estable y homogéneo, evitando salpicaduras de la muestra y permite la utilización de estándares acuosos inorgánicos para analizar elementos como el azufre, níquel y vanadio, cuando se emplea indio como estándar interno, para elaborar la curva de calibración y así poder corregir las variaciones en la cantidad del material ableado ^[3].

Koichi Kajihara resume en su más reciente investigación “el estudio de síntesis en sol – gel de sílice monolítica y vidrios de sílice”, su principal esfuerzo en resolver los problemas de fracturas asociados con la formación estructural del gel durante el secado. En esta investigación, el secado supercrítico, la incorporación de rellenos de sílice, y la reducción de la tensión superficial del líquido en los poros ha sido usado para secar geles monolíticos sin fracturas. El estudio más reciente ha mostrado que los geles derivados de alcoxidos pueden ser secados en tiempos relativamente cortos sin fracturas a presión atmosférica, por secado y cavitación controlada del líquido en los poros. Por lo que, la optimización de este proceso de síntesis fue necesario para reducir el uso de reagentes tales como alcoholes externos, solventes orgánicos y otros aditivos, los cuales son removidos durante la síntesis y son innecesarios en el producto final. Siendo así, la principal función de este reciente estudio de vidrios de sílice sintetizados por sol – gel, el dopaje de vidrios con nanopartículas, iones de tierras raras y/o fluoruros ^[16].

Se han realizado diversos estudios comparativos entre la ablación láser acoplado con plasma y espectrometría de masas (LA – ICP – MS), la ablación láser acoplado con plasma inductivamente con espectroscopia óptica de emisión (LA – ICP – OES) y espectroscopia de energía fluorescente micro dispersiva de rayos X (μ XRF/EDS) como técnicas instrumentales para el análisis elemental de cristales. La ejecución analítica de LA – ICP – OES y LA – ICP – MS es similar, basada en los siguientes elementos: Al (Al I 396,15 nm), Ba (Ba II 455,40 nm), Ca (Ca II 315,88 nm), Fe (Fe II 238,20 nm), Li (Li I 670,78 nm), Mg (Mg I 285,21 nm), Sr (Sr II 407,77 nm), Ti (Ti II 368,51 nm) y Zr (Zr II 343,82 nm). Además, se ha encontrado que la LA – ICP – OES ofrece la ventaja de tener bajo costo de adquisición y menor operación instrumental analítica, siendo entonces un posible método alternativo para el análisis en laboratorios forenses ^[19].

El grado de transparencia de los cristales, el cual depende del contenido de hierro, puede influir en el comportamiento de la ablación durante la ablación láser acoplado con espectrometría de plasma inductivo y espectrometría de masas (LA – ICP – MS). Los materiales de referencia como el NIST, BAM y USGS, son ideales para analizar la transparencia y opacidad por esta técnica mediante un láser Nd: YAG de 193 nm, debido a que los elementos que los constituyen están distribuidos de forma homogénea a escala micrométrica y su contenido en hierro varía por encima de un largo rango desde 16 hasta 130,000 $\mu\text{g g}^{-1}$. Un análisis por LA – ICP – MS demostró la presencia de 27 elementos traza en cristales de referencia NIST, BAM y USGS por presentar datos de concentración usando NIST SRM 612 para la calibración ^[20].

Los sol – geles de silicato, zirconio y aluminio son considerados apropiados como materiales de partida de matrices complejas para curvas de calibración estándar para análisis por espectroscopia láser inducido. Usando i – propoxido de aluminio como precursor en la síntesis de sol – gel, el cual permite preparar rápidamente una curva de

calibración estándar, ofreciendo una distribución homogénea del analito en la matriz, bajos límites de detección y una desviación estándar relativa entre 4 – 15% usando Pb, Cr y Be como estándares internos ^[2].

El uso de la espectroscopia de plasma inducido (LIBS) para el análisis de micro y nanopartículas está en exploración en investigaciones recientes, con nuevos trabajos referentes a muestras en aerosol de partículas estáticas, análisis de partículas por ablación láser (LIBS) para minimizar los efectos de matriz para el análisis de sólidos en granel, y un novedoso proyecto de partículas concentradas en aerosol conveniente para un cercano análisis a tiempo real de nanopartículas en aerosol. En general, una comprensión física fundamental de las partículas de plasma han permitido hacer la formulación de robustos proyectos basados en LIBS para nanopartículas ^[21].

Un estudio reciente sobre la caracterización de nanopartículas de cobre obtenidas por ablación láser en líquidos, a partir de muestras preparadas en agua pura y en soluciones acuosas de 1,10 – fenantrolina a longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm. Aunque no perjudica completamente la oxidación progresiva, las moléculas de ligando previenen el colapso de los coloides. La absorción espectroscópica uv – visible mostró que la producción de partículas es más eficiente a 1064 nm, mientras que la transmisión microscópica del electrón se evidencia a pulsos de 532 nm causando fragmentación de las estructuras, resultando una reducción en el tamaño de las partículas ^[22].

OBJETIVO GENERAL

- Validación del método de xerogeles basados en silicio como patrones de calibración para su empleo en LIBS.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Preparar sistemas de xerogel monoelementales y multielementales basados en silicio que contengan Cr, Ni, V, Pb, Sr, Cu y Zn como analitos, a partir de soluciones acuosas.
- Analizar los sistemas de xerogel basados en silicio modificados con plomo, mediante la técnica de LIBS.
- Analizar los estándares de referencia de la serie NIST 610 y 612 basados en silicio (sistemas vítreos) por LIBS.

METODOLOGIA

Preparación de soluciones

Se prepararon soluciones acuosas para cada uno de los analitos estudiados, empleando un medio ácido para estabilizar a los cationes presentes en ellas. En la Tabla 3 se señalan las sales de partida y la concentración de las soluciones madres obtenidas. En la tablas 4 y 5, se muestran las concentraciones finales de las soluciones madres obtenidas en series multielementales. Estas soluciones madres se emplearon para la preparación de los xerogeles dopados con los analitos de interés. Por simplicidad de los análisis se prepararon series monoelementales que nos permitieran buscar y seleccionar las líneas de emisión más convenientes para el analito en estudio.

Tabla 3. Preparación de soluciones madre

Reactivo	Masa ($\pm 0,0001g$)	Volumen de solución (ml)	Volumen de ácido (ml)	Concentración (ppm)	Color de la solución
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,1687	10,0	0,1	$3766,645 \pm 0,002$	Verde
$VO SO_4 \cdot 5H_2O$	1,0118	50,0	0,3	$6324,060 \pm 0,001$	Azul
$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	0,0665	10,0	0,1	$3632,133 \pm 0,003$	Incolora ^b
$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	0,5757	50,0	0,3	$6288,780 \pm 0,001$	Incolora ^a
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$	0,9013	10,0	0,1	$3537,386 \pm 0,002$	Azul oscuro

^a Solución utilizada para preparar la primera serie de patrones de plomo (serie A)

^b Solución utilizada para preparar la segunda serie de patrones de plomo (serie B)

Tabla 4. Preparación de la solución multielemental de Níquel y Plomo

<i>Reactivo</i>	<i>Masa ($\pm 0,0001g$)</i>	<i>Volumen de solución (ml)</i>	<i>Concentración (ppm)</i>
$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	0,2972	50,0	$3246,526 \pm 0,001$
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,9066		$3659,572 \pm 0,001$

Tabla 5. Preparación de la solución multielemental de Níquel, Cromo y Vanadio

<i>Solución acuosa del reactivo</i>	<i>Concentración de Sol. madre ($\pm 0,0011$ ppm)</i>	<i>Vol. de Alícuota de la solución madre (ml)</i>	<i>Volumen total de solución (ml)</i>	<i>Concentración diluida de la solución ($\pm 0,0006$ ppm)</i>
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	6291,8824	4,0	25,0	1006,7011
$VO_4 \cdot 5H_2O$	6324,0604	4,0		1011,8496
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$	6281,5777	4,0		1005,0525

Adicionalmente, y con el objeto de evaluar el proceso de gelado y secado de los xerogeles de silicio en forma cualitativa, se prepararon soluciones madre de diversas sales variando los cationes, manteniendo fijo el anión y viceversa, cuyas formulas químicas y concentraciones se pueden observar en la siguiente tabla:

Tabla 6. Preparación de soluciones madre para análisis cualitativo del proceso de gelado

<i>Reactivo</i>	<i>Masa ($\pm 0,0001g$)</i>	<i>Volumen de solución (ml)</i>	<i>Concentración (ppm)</i>
$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	0,4955	25,0	$6291,828 \pm 0,001$
$(C_4H_6CoO_4) \cdot 4H_2O$	0,6668	25,0	$6310,346 \pm 0,001$
$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	2,6479	25,0	$31447,195 \pm 0,002$
$(CH_3COO)_2Sr \cdot 1/2H_2O$	0,3854	25,0	$6290,457 \pm 0,002$
$Pb(NO_3)_2$	0,2504	25,0	$6350,632 \pm 0,002$
$K_2Cr_2O_7$	3,5571	50,0	$6287,136 \pm 0,001$

Preparación de xerogeles

Los xerogeles de silicio modificados con diversos analitos como el Cromo, Níquel, Vanadio, Plomo, entre otros; se prepararon a partir de la hidrólisis del TEOS en metanol catalizada por ácido, de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 15. Para ello, se procedió a disolver 15 ml de TEOS en 30 ml de metanol en un vial de 50 ml, luego se agregó una alícuota de 1,0 ml del surfactante ^[3].

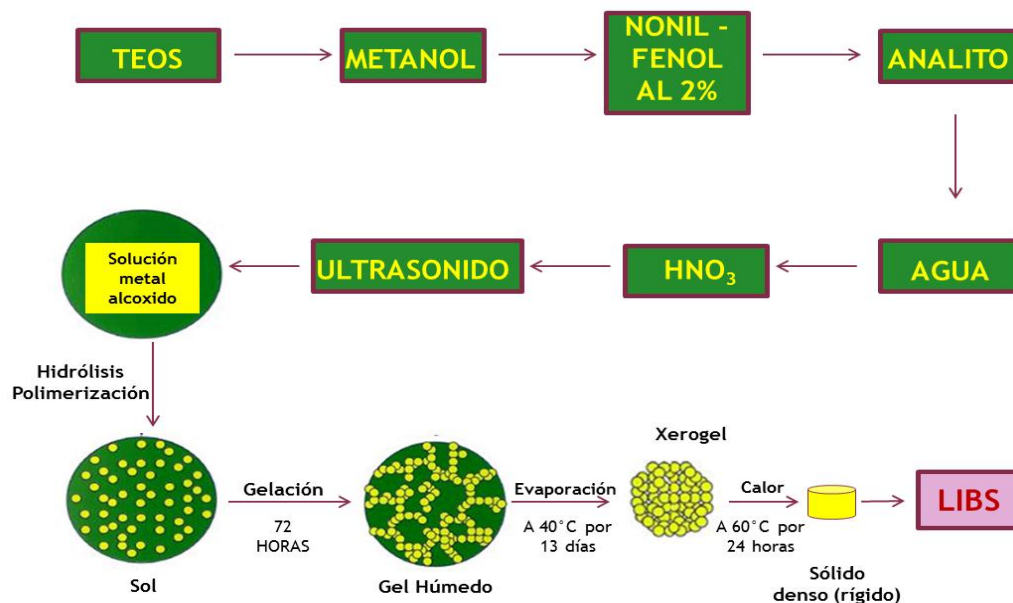


Figura 15. Esquema de preparación de patrones.

Seguidamente, se añadió una alícuota de la solución madre del analito estudiado, cuyo ion fue estabilizado previamente con un medio ácido. Se compensó el volumen con agua desionizada, y se agregó HNO_3 concentrado como catalizador. Luego, éstos viales se colocaron en ultrasonido por 1 hora 30 minutos. Se dejaron reposar (tapados) durante 72 horas, obteniéndose un sol – gel para cada patrón, a diversas concentraciones (ver Figura 16).

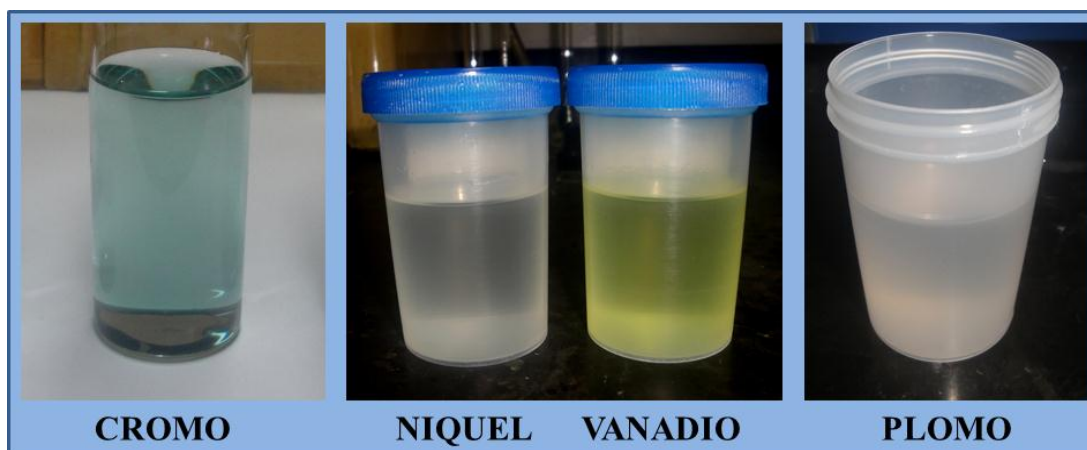


Figura 16. Formación del sol - gel en la fase inicial (concentración de 40µg/g)

Luego de transcurrido el tiempo de gelación, se colocaron todos los viales a secar en una estufa de secado “Termodry” modelo DO – 50 a 50°C, hasta obtener los xerogeles respectivos. Algunos de los patrones preparados colapsaron por completo dentro de los viales en fragmentos de diversos tamaños y formas, por lo que no poseían una superficie adecuada para los estudios posteriores, por ello, se realizaron los siguientes análisis cualitativos:

1. Efecto del tiempo de gelación en xerogeles de silicio modificados con plomo a diversas concentraciones. Para ello, se prepararon patrones siguiendo el esquema preparativo del presente trabajo, variando la concentración del analito en estudio entre 800 – 1000ppm y además, evaluando el efecto del surfactante Dodecilsulfato y Nonilfenol en el proceso de gelado de éstos patrones.
2. Efecto del tiempo y la temperatura de secado en xerogeles de silicio. Se inició el análisis preparando patrones con los diversos analitos en estudio, siguiendo el

esquema preparativo propuesto, y variando progresivamente el tiempo de secado. El tiempo inicial fue de 12 horas, seguido de 24 horas y finalizando con 72 horas a 50°C, empleando una estufa de secado “Termodry” modelo DO – 50, obteniéndose sólidos de superficie irregular como los ilustrados en la Figura 23. Luego, se preparó la misma batería de patrones y se cambió el proceso de secado, ésta vez empleando un “Sistema Modular de Atmosfera Controlado modelo dw Scientific” a 40 °C, durante 13 días (312 horas). Al finalizar este tiempo, se obtuvo sólidos cristalinos y traslúcidos, compactos y rígidos, para todos los elementos analizados (plomo, níquel, vanadio y cromo), como se ilustra en la Figura 17. Para finalizar, todos los patrones fueron colocados en la estufa de secado “Termodry” modelo DO - 50 a 60°C durante 24 horas para la eliminación total del solvente, exceptuando los patrones de plomo que fueron sometidos al proceso de secado de 12-24-72 horas, los cuales fueron colocados en esta estufa de secado a 90°C durante 24 horas.



Figura 17. Xerogeles de silicio modificados con Cr, V, Ni y Pb (patrones secos, monoelementales y multielementales).

3. Efecto de los cationes y aniones presentes en las sales empleadas para la preparación de xerogeles basados en silicio. Para éste análisis se emplearon las soluciones madre presentadas en la Tabla 6 y se siguió el esquema preparativo propuesto.

Preparación de patrones (xerogeles de silicio modificados)

Se prepararon patrones de concentración variada para cada uno de los elementos estudiados, de acuerdo a las siguientes tablas:

Tabla 7. Patrones de Níquel

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota de Ni^{+2} ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Alícuota de H_2O ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Volumen de solución ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Masa de xerogel ($\pm 0,0001g$)</i>	<i>$[Ni^{+2}]$ (ppm)</i>
A partir de una solución diluida de $[Ni^{+2}]$: 943,78 ppm					
1	0,11	0,64	47,00	5,4819	$18,25 \pm 0,13$
2	0,21	0,54	47,00	5,5639	$36,30 \pm 0,07$
3	0,32	0,43	47,00	5,4987	$54,58 \pm 0,05$
4	0,42	0,33	47,00	5,4963	$72,81 \pm 0,04$
5	0,53	0,22	47,00	5,4708	$91,43 \pm 0,03$
A partir de la solución madre de $[Ni^{+2}]$: 3766,64 ppm					
6	0,27	0,48	47,00	5,4984	$184,96 \pm 0,05$
7	0,40	0,35	47,00	5,4821	$274,83 \pm 0,04$
8	0,61	0,14	47,00	5,5505	$412,60 \pm 0,03$
9	0,75	0,00	47,00	5,5226	$511,53 \pm 0,02$

Tabla 8. Patrones de Vanadio

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota de V^{+4} ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>Alícuota de H_2O ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>Volumen de solución ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>Masa de xerogel ($\pm 0,0001\text{g}$)</i>	<i>$[V^{+4}]$ ($\pm \text{ppm}$)</i>
A partir de una solución diluida de $[V^{+4}]$: 1264,81 ppm					
1	0,082	0,67	47,00	5,4716	$18,96 \pm 0,13$
2	0,16	0,59	47,00	5,4500	$37,13 \pm 0,07$
3	0,32	0,43	47,00	5,4453	$73,86 \pm 0,05$
4	0,40	0,35	47,00	5,4494	$93,30 \pm 0,04$
5	0,75	0,00	47,00	5,4785	$173,15 \pm 0,03$
A partir de la solución madre de $[V^{+4}]$: 6324,06 ppm					
6	0,24	0,51	47,00	5,4909	$276,42 \pm 0,05$
7	0,36	0,39	47,00	5,4346	$421,25 \pm 0,04$
8	0,45	0,30	47,00	5,4607	$521,15 \pm 0,03$
9	0,60	0,15	47,00	5,4505	$696,16 \pm 0,02$

La preparación de patrones de plomo para las curvas de calibración se realizó en dos series, la serie A y la serie B, las cuales partieron de soluciones madre de concentraciones diferentes y de acuerdo a las siguientes tablas:

Tabla 9. Patrones de Plomo (serie A)

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota de Pb^{+2} ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>Alícuota de H_2O ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>Volumen de solución ($\pm 0,01\text{ml}$)</i>	<i>$[Pb^{+2}]$ ($\pm 0,04 \text{ ppm}$)</i>
1	0,08	0,30	23,50	20,07
2	0,15	0,23	23,50	40,14
3	0,23	0,15	23,50	60,21
4	0,30	0,08	23,50	80,28
5	0,38	0,00	23,50	100,35

Tabla 10. Patrones de Plomo (serie B)

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota de Pb⁺² (±0,01ml)</i>	<i>Alícuota de H₂O (±0,01ml)</i>	<i>Volumen de solución (±0,01ml)</i>	<i>Masa de xerogel (±0,0001g)</i>	<i>[Pb⁺²] (ppm)</i>
A partir de una solución diluida de [Pb ⁺²]: 145,29 ppm					
1	0,05	0,70	47,00	5,5065	1,32 ± 0,28
2	0,08	0,67	47,00	5,4973	2,11 ± 0,18
3	0,24	0,51	47,00	5,5400	6,35 ± 0,06
4	0,35	0,40	47,00	5,5011	9,14 ± 0,04
5	0,70	0,05	47,00	5,5201	18,42 ± 0,02
A partir de una solución diluida de [Pb ⁺²]: 1089,64 ppm					
6	0,18	0,57	47,00	5,5028	36,43 ± 0,08
7	0,28	0,47	47,00	5,4983	54,70 ± 0,05
8	0,37	0,38	47,00	5,5192	73,05 ± 0,04
9	0,46	0,29	47,00	5,5127	90,92 ± 0,03
A partir de la solución madre de [Pb ⁺²]: 3632,13 ppm					
10	0,28	0,47	47,00	5,5298	181,28 ± 0,05
11	0,42	0,33	47,00	5,5208	276,32 ± 0,04
12	0,63	0,12	47,00	5,5291	413,85 ± 0,03
13	0,75	0,00	47,00	5,4731	497,73 ± 0,02

Tabla 11. Patrones de Cromo

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota de Cr^{+3} ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Alícuota de H_2O ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Volumen de solución ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Masa de xerogel ($\pm 0,0001g$)</i>	<i>$[Cr^{+3}]$ ($\pm ppm$)</i>
A partir de una solución diluida de $[Cr^{+3}]$: 942,24 ppm					
1	0,11	0,64	47,00	5,4920	$18,19 \pm 0,13$
2	0,21	0,54	47,00	5,6104	$35,94 \pm 0,07$
3	0,32	0,43	47,00	5,5539	$54,29 \pm 0,05$
4	0,44	0,31	47,00	5,4664	$75,84 \pm 0,04$
5	0,53	0,22	47,00	5,4686	$91,66 \pm 0,03$
A partir de la solución madre de $[Cr^{+3}]$: 3537,39 ppm					
6	0,29	0,46	47,00	5,5565	$182,07 \pm 0,05$
7	0,43	0,32	47,00	5,5593	$271,06 \pm 0,04$
8	0,65	0,10	47,00	5,6012	$409,24 \pm 0,03$
9	0,75	0,00	47,00	5,5774	$475,68 \pm 0,02$

Tabla 12. Patrón Multielemental preparado a partir de una solución madre de 5000 $\mu g/g$ de metales digestados en ácido nítrico concentrado

<i>Patrón</i>	<i>Alícuota Sol. Multielemental ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Alícuota de H_2O ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Volumen de Sol. ($\pm 0,01ml$)</i>	<i>Masa de xerogel ($\pm 0,0001g$)</i>	<i>$[Ni^{+2}]$ ($\pm 0,03 ppm$)</i>	<i>$[V^{+4}]$ ($\pm 0,03 ppm$)</i>	<i>$[Cr^{+3}]$ ($\pm 0,03 ppm$)</i>	<i>$[Pb^{+2}]$ ($\pm 0,03 ppm$)</i>
1	0,05	0,70	47,00	5,4768	4,93	4,93	4,93	4,93
2	0,06	0,69	47,00	5,5035	56,33	56,33	56,33	56,33

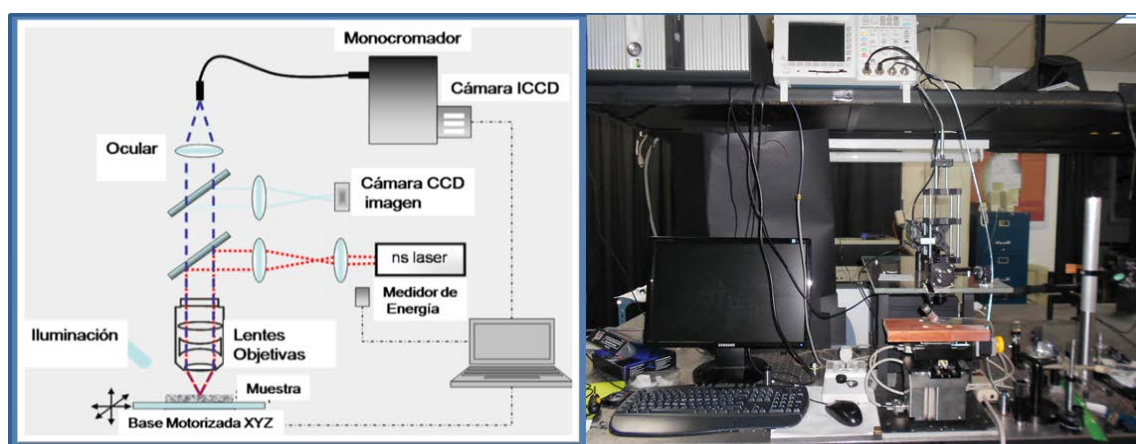
NOTA: el patrón 1 se preparó a partir de una dilución de 500 $\mu g/g$ de la solución madre. Mientras que el patrón 2 se preparó a partir de la solución concentrada de 5000 $\mu g/g$.

Tabla 13. Patrones Multielementales preparados a partir de las soluciones madre (ver Tabla 3)

Patrón	Alícuota Sol. Multielemental ($\pm 0,01\text{ml}$)	Alícuota de H_2O ($\pm 0,01\text{ml}$)	Volumen de Sol. ($\pm 0,01\text{ml}$)	Masa de xerogel ($\pm 0,0001\text{g}$)	$[\text{Pb}^{+2}]$ ($\pm 0,03$ ppm)	$[\text{Ni}^{+2}]$ ($\pm 0,03$ ppm)	$[\text{V}^{+4}]$ ($\pm 0,03$ ppm)	$[\text{Cr}^{+3}]$ ($\pm 0,03$ ppm)
3	0,08	0,67	47,00	4,9326	...	7,96	8,00	7,95
4	0,91	0,00	47,00	4,8287	...	95,28	95,76	95,12
5	0,06	0,69	47,00	5,0466	20,58	23,21	...	...
6	0,70	0,05	47,00	4,8741	233,11	262,79	...	...

Instrumento

Se empleó un microscopio de ablación láser – LIBS construido en el laboratorio de espectroscopia laser de la facultad de ciencias UCV, el cual consiste en una serie de elementos ópticos que acondicionan y dirigen la radiación laser a la superficie de la muestra, como se ilustra en la Figura 18.

**Figura 18.** Microscopio de Ablación Láser del Laboratorio de Espectroscopia Láser, UCV.

Este microscopio de ablación laser consiste en lo siguiente ^[8]:

1. Una fuente de radiación laser (laser de nanosegundos, marca continuum modelo surelite II-10).
2. Un par de lentes de distancia focal adecuadas que permiten el acondicionamiento del pulso del láser mediante la expansión de su diámetro de impacto de forma tal que se asemeje a la ventana de la lente objetivo del instrumento.
3. Espejos dicroicos específicos para la longitud de onda de la fuente empleada (1064 y 355 nm) que tienen como objetivo el direccionamiento de la radiación láser hasta la superficie de la muestra.
4. Sistema de lentes de enfoque que podrían ser lentes objetivas o lentes simples acromáticas el cual tiene la función de focalizar la radiación sobre la superficie.
5. Un divisor de haz o beam splitter que nos permite llevar la luz reflejada sobre la muestra por la fuente de iluminación a un sistema de visión que nos facilite la observación del material en estudio.
6. Sistema de detección de la radiación emitida por el plasma el cual consiste en una lente ocular que focaliza la radiación emitida al extremo de una fibra óptica la

Tabla 14. Condiciones para el análisis de los xerogeles de silicio modificados con Plomo (serie A) y patrones de referencia de la serie NIST 612

<i>Parámetro de Operación</i>	<i>Valor</i>
Longitud del láser (nm)	1064
Energía del láser (mJ)	95
Frecuencia de la lámpara (Hz)	1
Frecuencia de disparo (Hz)	0,02
Ganancia	250
Tiempo del pulso (ns)	800
Tiempo de la ventana (ms)	10
Numero de acumulaciones	15
Temperatura del equipo (°C)	-15

Tabla 15. Condiciones para el análisis de los xerogeles de silicio modificados con Pb (serie B), patrones multielementales y patrones de referencia de la serie NIST 610 y 612.

<i>Parámetro de Operación</i>	<i>Valor</i>
Longitud del láser (nm)	355
Energía del láser (mJ)	13
Frecuencia de la lámpara (Hz)	1
Frecuencia de disparo (segundos)	0,5
Ganancia	250
Tiempo del pulso (ns)	800
Tiempo de la ventana (ms)	10
Numero de acumulaciones	25
Temperatura del equipo (°C)	-15

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Preparación de Xerogeles de Silicio modificados con Pb, Ni, V y Cr.

Con el uso del método sol – gel propuesto en el presente trabajo, se obtuvieron xerogeles cilíndricos y compactos en forma de bloques, como puede apreciarse en la Figura 17. Estas estructuras compactas fueron obtenidas debido a el empleo de un surfactante en la mezcla de reacción, que favoreció la disminución de la tensión superficial facilitando el secado sin fracturas; aunado, a un proceso de secado muy lento a 40°C por 13 días, que permitió la contracción lenta del gel formado y la eliminación paulatina del solvente en el interior de los poros sin incrementos bruscos de la presión de vapor de dicho solvente, evitando así, la cavitación, la cual origina la fractura del cristal cuando se forman núcleos de burbujas en el interior del gel durante el proceso de secado ^[23,16]. Se encontró además, que a medida que se elimina todo el solvente y parte del agua reticular de los cristales, éstos se tornan más rígidos y compactos, lo cual mejora la durabilidad y resistencia de éstos patrones al impacto continuo del láser.

Por otra parte, se pudo observar luego del proceso de secado, que a diferentes concentraciones del ion Vanadio y de Cromo, el color del xerogel obtenido fue diferente, tal y como puede observarse en la Figura 20. Lo cual nos indica que la dispersión de luz es dependiente de la concentración de los iones presentes en la matriz del xerogel de silicio ^[24]. Mientras que los xerogeles modificados con níquel y plomo, arrojan cristales incoloros y por ello adquieren una coloración amarilla característica del nonilfenol.



Figura 20. Xerogeles de silicio modificados con vanadio.

Efecto del tiempo de gelación en xerogeles de silicio modificados con Plomo a concentraciones entre 800-1000 ppm.

a) Empleando Dodecilsulfato de sodio como surfactante

Se encontró que a 72 horas de reacción el sol – gel de cada patrón permanecía en estado líquido, mientras que a 120 horas se obtuvo un gel bien definido que adaptó su volumen a las paredes del recipiente que lo contenía, tal y como puede observarse en la Figura 21. Con ello, se encontró que en mezclas de concentraciones elevadas, a mayor tiempo de reacción, mayor es el entrecruzamiento de las redes poliméricas formadas, ya que la velocidad de reacción de la hidrólisis y condensación es muy lenta a pesar de estar catalizada por ácido.

Sin embargo, desde el t_0 de gelación se pudo observar la formación de un precipitado blanco que luego se depositaba en el fondo del vial, como consecuencia de la reacción entre el surfactante y el plomo, para formar sulfato de plomo insoluble. Además, por tratarse de soluciones muy concentradas en plomo, el coeficiente de reparto es muy pequeño para el volumen de solución, el soluto no se distribuye de forma homogénea entre las fases, y por ello, el sistema no está en equilibrio debido a la sobresaturación de la solución.



Figura 21. Efecto del tiempo de gelación en la preparación de los xerogeles de silicio

b) Empleando Nonilfenol como surfactante

Se encontró que con el uso de este surfactante no hubo formación de precipitados ya que no había una carga iónica que afectara la formación del sol – gel. Además, todos los viales permanecieron en estado líquido durante 72 horas y 120 horas de gelación.

De acuerdo con el comportamiento del surfactante frente a los iones metálicos en estudio, se empleó el nonilfenol en la preparación de todos los xerogeles de silicio para minimizar las interacciones.

Efecto del tiempo y temperatura de secado en xerogeles de silicio

Con un tiempo de secado de 12 horas a 50°C, se observó gran cantidad de humedad en los geles preparados (ver Figura 22, por lo que aún no se había obtenido el xerogel. Entonces, al incrementar el tiempo de secado a 24 horas, manteniendo la temperatura a 50°C, se obtuvieron cilindros compactos de xerogeles que contenían plomo y níquel, y algunos fracturados de manera transversal; mientras que luego de 72 horas de secado, todos los xerogeles se tornaron más traslúcidos y aumentaron su rigidez.



Figura 22. Efecto del tiempo y la temperatura de secado en xerogeles modificados con plomo

En el caso de los xerogeles con cromo y vanadio, no se obtuvo cilindros ni bloques compactos, en su lugar se obtuvo cristales amorfos de diversos tamaños como los presentados en la Figura 23, como consecuencia del proceso de secado rápido a 50°C.

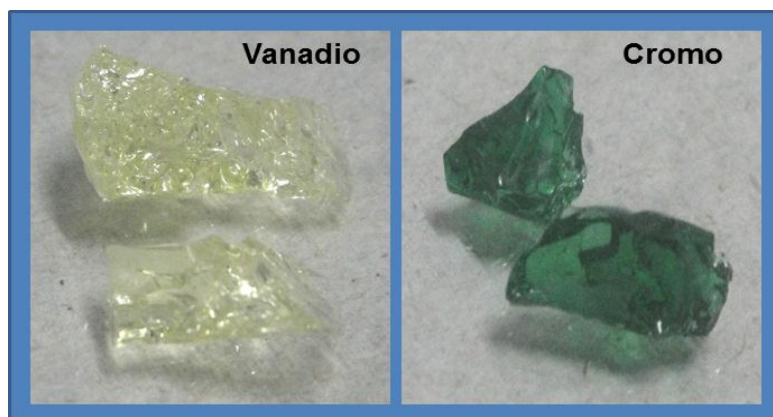


Figura 23. Efecto del secado a 50°C en Xerogeles de silicio modificados con vanadio y cromo

Por ello, se disminuyó la temperatura de secado a 40°C y se aumentó el tiempo de secado a 13 días (312 horas) con el fin de promover la eliminación paulatina del solvente ocluido en los poros del xerogel, evitando así el estrés que inicia la fractura durante el secado, y los resultados obtenidos fueron satisfactorios tanto para los patrones monoelementales (xerogeles con V, Ni, Cr y Pb) como para los multielementales (xerogeles con Ni-Pb, y xerogeles con Cr, V y Ni), cuya superficie fue lo suficientemente plana como para garantizar un impacto homogéneo del láser sobre el cristal, lo cual se puede observar en la siguiente figura:

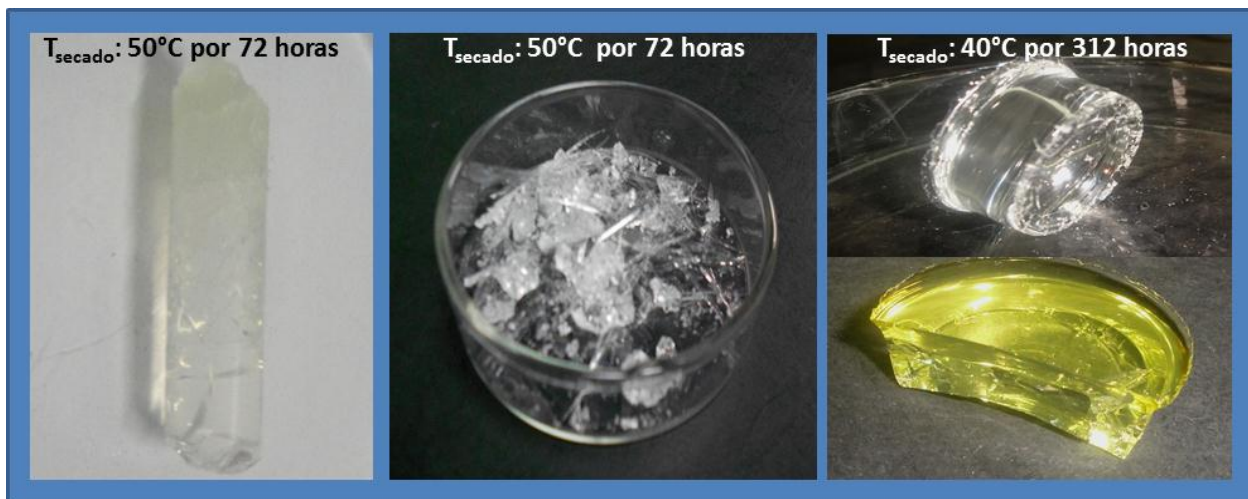


Figura 24. Efecto del secado lento en la minimización de fracturas en los xerogeles de silicio

Estos resultados reflejan que el aumento de la tensión capilar es muy lento con temperaturas bajas y tiempos de secado prolongados, lográndose minimizar así la cavitación y por ende, la formación de núcleos de burbujas que generan el colapso brusco de la estructura del sólido durante el secado.

Efecto de los cationes y aniones presentes en las sales empleadas para la preparación de xerogeles basados en silicio

Como un estudio adicional y bajo el mismo esquema preparativo propuesto en el presente trabajo de investigación, se prepararon xerogeles de silicio modificados con sales como dicromato de potasio, acetato de cobre, acetato de cromo, acetato de cobalto, acetato de zinc, nitrato de plomo, cromato de plomo y acetato de estroncio, con el fin de evaluar el efecto del catión y del anión en el proceso de gelación y secado del xerogel obtenido; y se encontró que, la naturaleza del catión o del anión afecta considerablemente el proceso de gelación debido a múltiples interacciones que

posiblemente ocurren durante el proceso de condensación, y que ocasionan que la dispersión del analito no sea homogénea en la matriz del gel formado. Esto se puede observar en la Figura 25, donde se aprecia la formación de precipitados suspendidos en una sección longitudinal del cilindro, posiblemente porque no ocurrió la incorporación homogénea de las partículas en la matriz del gel, debido al secado rápido y al bajo coeficiente de reparto entre fases.



Figura 25. Efecto del catión y del anión presente en la sal de partida

Además, en esta figura se puede observar la formación de estructuras opacas, como es el caso del xerogel que contiene cobalto (de aspecto cerámico de color blanco) y el xerogel que contiene cromo. Estos sólidos opacos o de aspecto cerámico, favorecen los fenómenos de refracción y por ende, afectan la absorción y reflexión de la luz emitida por la muestra, traducándose en interferencias constructivas que serán cuantificadas por el instrumento, arrojando así señales erróneas.

En cuanto a los aniones, se encontró que los nitratos no interfieren en la formación del gel ya que el xerogel obtenido fue de aspecto cilíndrico, compacto, traslúcido y de color uniforme a lo largo de la estructura del mismo. Mientras que los grupos sulfato y cromato no pueden ser utilizados en mezclas que contengan iones plomo como analito, porque precipitan como sales insolubles; en este sentido, las sales como el acetato de cromo y el cromato de plomo no pueden ser utilizadas por ser insolubles en agua. Por otra parte, se encontró que el estroncio no es un buen analito para ser estudiado por este método preparativo, ya que se obtuvo un polvo blanco, blando y ligeramente pastoso, con el cual no podría fabricarse una pastilla lo suficientemente rígida como para ser analizada por LIBS (ver Anexo a), posiblemente esto se deba a que este metal no posee electrones disponibles en los orbitales “d” como los elementos de transición en su última capa de valencia, que le permitan entrelazarse en una red polimérica.

Espectros de Emisión del Pb contenido en los xerogeles de silicio preparados

Durante el análisis de los xerogeles de silicio modificados con plomo por LIBS, se pudo observar que el volumen de plasma generado en la superficie del punto de impacto, al utilizar una fuente de 1064nm, fue mayor comparado con el volumen de plasma generado con una fuente de 355nm, además la remoción de material en la superficie de la muestra fue menor al emplear un láser de 1064nm, ya que no se observó una gran nube de polvo al finalizar la ablación (fragmentos ableados) como la observada con el uso del láser de 355nm.

Por otro lado, este análisis arrojó un espectro de emisión para cada patrón, como el representado en el Gráfico 1, correspondiente a los datos de la Tabla 9. En este gráfico,

se destacan en los cuadros superiores, las líneas de emisión escogidas para el análisis, en el caso del Silicio, se tomó la línea 251,74nm y en el caso del plomo, se empleó la línea 722,89nm

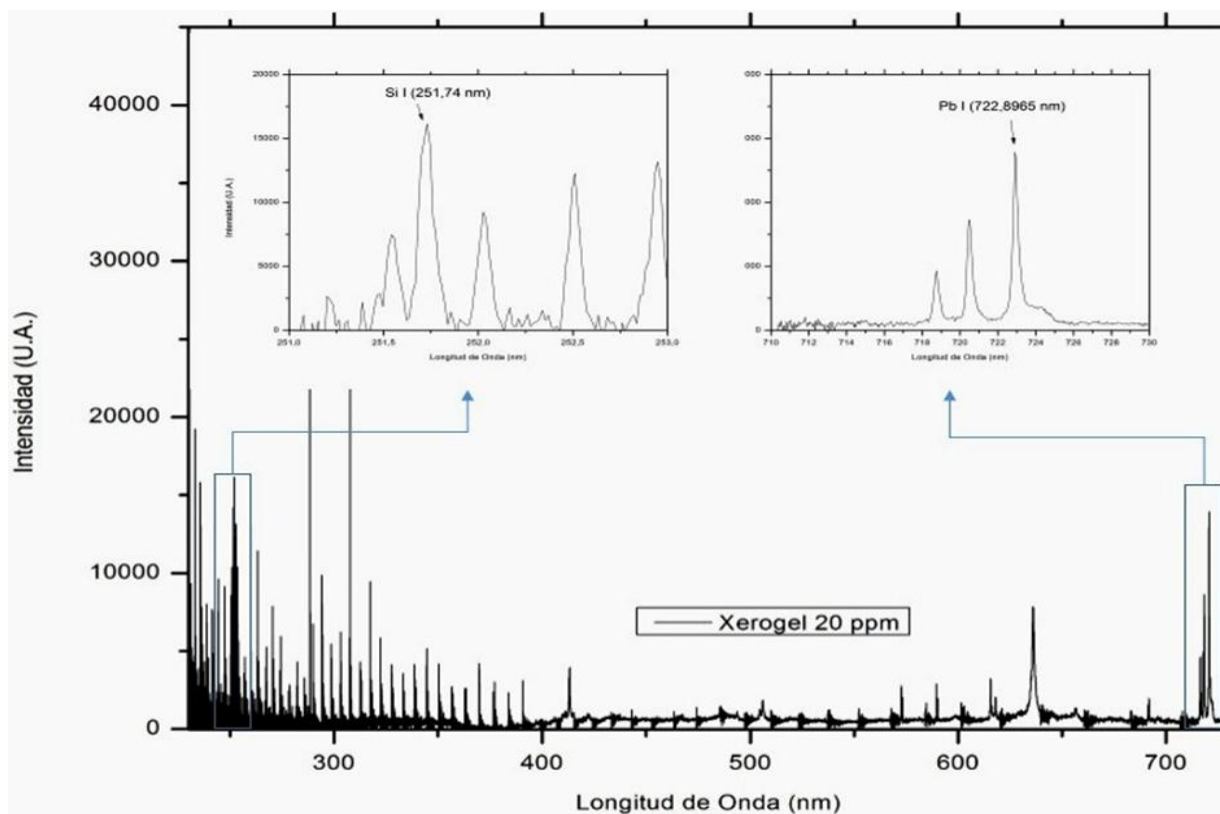


Gráfico 1. Espectro de Emisión del Plomo (xerogel de silicio modificado con 20ppm de Plomo_(ac), serie A)

Si bien, la línea escogida para el plomo no es la más intensa de las líneas características de éste elemento, era una de las líneas con mejor resolución y que aparecía en todos los espectros de cada uno de los patrones, por ello se utilizó para la normalización de picos. Por otra parte, en el caso de los datos correspondientes a la

Tabla 10 de los patrones de plomo de la serie B, se encontró que la línea de mayor intensidad, resolución y consistente en cada uno de los espectros para cada patrón, fue la de 722nm para el plomo y 319,1nm.

Curva de Calibración para el Pb contenido en los xerogeles de silicio preparados.

A partir de los espectros obtenidos para el plomo a diferentes concentraciones, se construyeron las respectivas curvas de calibración. En el caso de la serie A, los espectros de cada patrón se obtuvieron empleando una fuente láser de 1064nm con una energía de 95 mJ, una frecuencia de disparo de 0,02 Hz y 15 acumulaciones. De cada uno de los espectros se tomó el valor promedio de la relación de intensidad calculada normalizando las señales obtenidas para el plomo a 722,8nm, en función de las señales obtenidas para el silicio a 251,7nm, ya que de esta manera minimizamos las fluctuaciones de la señal ocasionadas durante la ablación del patrón, y se graficó dicha relación de intensidad en función de la concentración de formulación de cada patrón (desde 20 ppm hasta 100 ppm), para obtener así la curva de calibración para la serie A mostrada en el Gráfico 2.

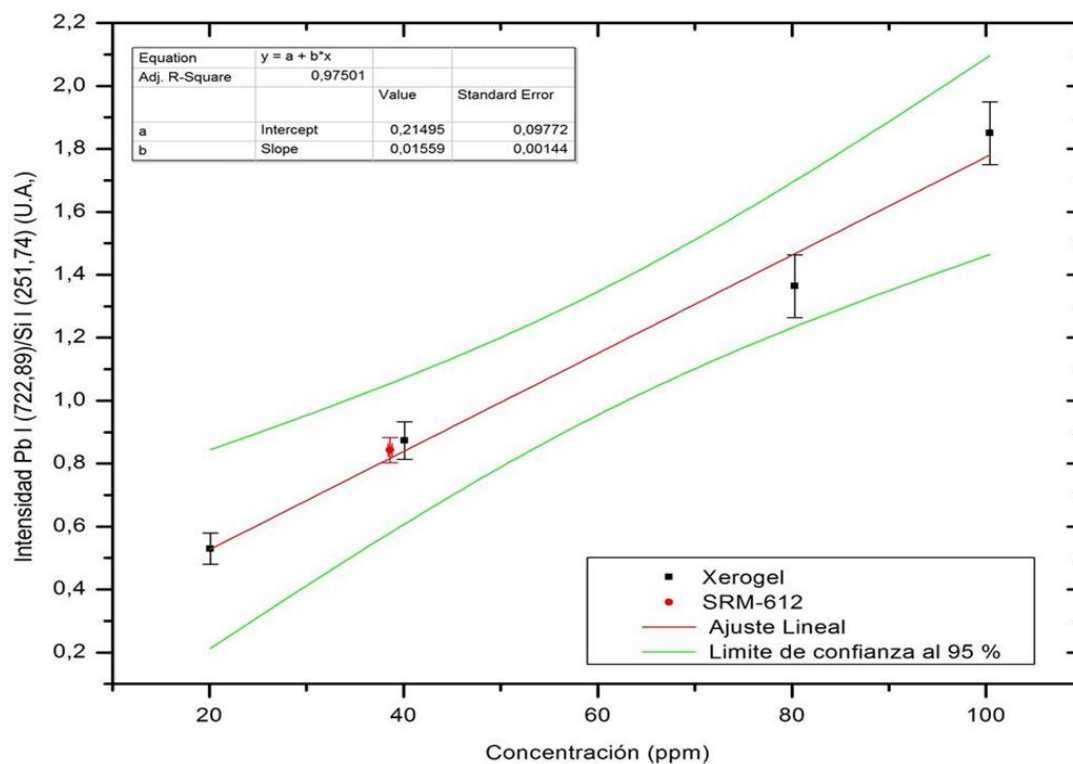


Gráfico 2. Curva de calibración para la serie A de plomo contenido en los xerogeles de silicio

En esta curva se puede observar el comportamiento lineal esperado y reflejado por el coeficiente de correlación que fue de 0.975, indicándonos la relación lineal entre la concentración de los patrones y la señal detectada por el sistema de monocromación, que es directamente proporcional a la concentración, a pesar de las desviaciones visibles de los puntos sobre la recta de ajuste lineal. Se puede observar también, como las barras de error que expresan los errores aleatorios, se alargan a medida que incrementa la concentración del patrón. Por otra parte, el límite de detección (LOD) calculado a partir de la recta de regresión fue de 18,80ppm para un valor en “y” de 0,508UA, con lo que se puede inferir que la señal detectada para el primer punto de la curva está dentro de los límites de confianza, ya que es significativamente diferente a la señal causada por el ruido de fondo del instrumento ^[25].

A partir de la serie B de patrones de plomo, se construyó la segunda curva de calibración para el plomo en un rango de concentración comprendido entre 1,32 y 90,92 ppm, representada en el Gráfico 3. Los datos tomados para esta curva provienen de los espectros obtenidos para cada patrón, empleando una fuente láser de 355nm con una energía de 13 mJ, una frecuencia de disparo de 0,5 segundos y 25 acumulaciones. De forma análoga a la curva de la serie A, la curva de calibración de la serie B se construyó graficando el valor promedio de la relación de intensidad calculada normalizando las señales obtenidas para el plomo a 722nm, en función de las señales obtenidas para el silicio a 319,1nm.

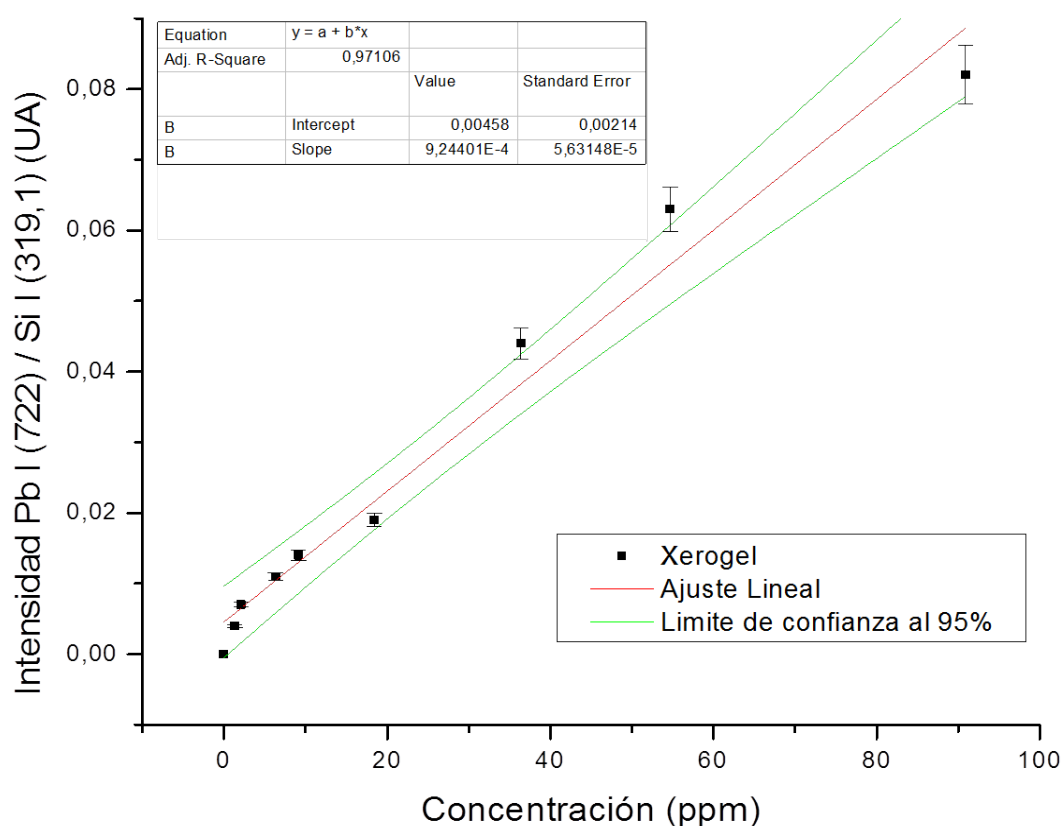


Gráfico 3. Curva de calibración para la serie B de plomo contenido en los xerogel de silicio

En esta curva se puede observar el comportamiento lineal esperado y reflejado por el coeficiente de correlación que fue de 0.971, indicándonos la relación lineal entre la concentración de los patrones y la señal detectada por el sistema de monocromación, a pesar de las desviaciones visibles de los puntos sobre la recta de ajuste lineal. También se observa que las bandas de error son más cortas a bajas concentraciones y cuyos valores se encuentran dentro del intervalo de confianza, además, el límite de detección (LOD) calculado a partir de la recta de regresión fue de 6,95 ppm para un valor en “y” de 0,011UA. Si comparamos el ajuste lineal de ésta curva con la anterior, podemos observar lo siguiente:

Tabla 16. Datos del ajuste lineal entre las curvas de la serie A y B del Plomo

SERIE A	SERIE B
$y = a + bx$	$y = a + bx$
$r^2 = 0,975$	$r^2 = 0,971$
$a = 0,21495 \pm 0,09772$	$a = 0,00458 \pm 0,00214$
$b = 0,01559 \pm 0,00144$	$b = 0,000924 \pm 0,0000563$
LOD = 18,80 ppm	LOD = 6,95 ppm

Considerando que ambos ajustes fueron realizados al 95% de confianza, se tiene que la curva de la serie B posee mejores límites de confianza ya que el valor del intercepto es mucho más pequeño que el valor de la serie A. Sin embargo, el valor de la pendiente de la curva de la serie B, nos indica una disminución en la sensibilidad del instrumento comparado con el valor obtenido en la serie A^[25], posiblemente por el cambio de la fuente para el análisis por LIBS (1064nm para la serie A y 355nm para la serie B); lo

cual pudo haber ocasionado que el plasma generado con el láser a 355nm no fuese lo suficientemente energético como para ionizar todos los fragmentos ableados, y por ende, parte de éstos fragmentos no fueron excitados y no pudieron emitir radiación para que el sistema de detección la cuantificara, arrojando así valores de intensidad menores en comparación con los valores obtenidos en la serie A. De hecho, uno de los parámetros modificados en el análisis de la serie B fue el número de acumulaciones, en este caso se emplearon 10 acumulaciones más que en análisis de la serie A, con el fin de aumentar la intensidad y el número de líneas de emisión, y posiblemente el ruido de fondo también aumentó, al punto en el que el ruido pudo haberse solapado con las líneas de emisión y por ello, no aparecían bien resueltas porque el sistema de detección no puede separarlas eficientemente ^[26].

Por otro lado, se conoce que a medida que la energía por fotón es mayor (a menores longitudes de onda), la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de que disminuimos los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio, pero con un impacto general menor que la duración del pulso, y que para el análisis por LIBS de metales, efectivamente una fuente de 355nm mejora sustancialmente la sensibilidad y límites de detección del equipo. Sin embargo, de acuerdo con estos resultados, se considera que en nuestro caso, como la muestra es de origen vítreo se requiere de temperaturas más elevadas de plasma para que la temperatura electrónica y la densidad de la nube electrónica sea lo suficientemente alta, como para ionizar todos los fragmentos ableados e incrementar la intensidad de las líneas de emisión, para así poder mejorar las figuras de mérito ^[8].

En el mismo orden de ideas, se tiene la segunda sección de la curva de calibración para los patrones de plomo de la serie B (ver Gráfico 4), donde se puede observar que por tratarse de patrones de mayor concentración originaron un cambio de pendiente

brusco que al construir la curva con los 13 patrones (ver Anexo b), ésta nos reflejaba una pésima correlación entre la respuesta del equipo y la concentración de los patrones, a través de un coeficiente de 0.844, donde además podemos observar que las bandas de error son muy alargadas. Esto pudo deberse a la saturación de las bandas, causada por el nivel de entrada de la radiación emitida por los elementos ionizados en el plasma, lo cual origina el “desbordamiento” fenómeno característico de la saturación en los detectores acoplados por carga (CCD) utilizados en LIBS, donde el exceso de carga de una celda saturada es transferido a las celdas vecinas ^[27]

Este fenómeno, en mediciones espectrales, da lugar a la aparición de líneas fantasmas, creadas por la saturación de determinadas celdas del arreglo y no precisamente por la presencia de una línea de emisión espectral; y en consecuencia, se genera la disminución de la sensibilidad del instrumento de forma drástica, ya que el valor del intercepto depende de la intensidad de la fuente para un menor tiempo de exposición, y para ésta curva de la serie B, se utilizó una fuente láser de 355nm con menor energía (13 mJ) y mayores tiempos de exposición (0,5 segundos), comparado con la curva de la serie A, que utilizó una fuente láser de 1064nm con mayor energía (95 mJ) y menores tiempos de exposición (0,02 segundos) ^[27].

Razón por la cual se dividieron los patrones en dos secciones para poder observar la respuesta lineal del equipo por separado y evaluar dos posibles rangos de concentración para el análisis del plomo por LIBS, bajo éstas condiciones de operación.

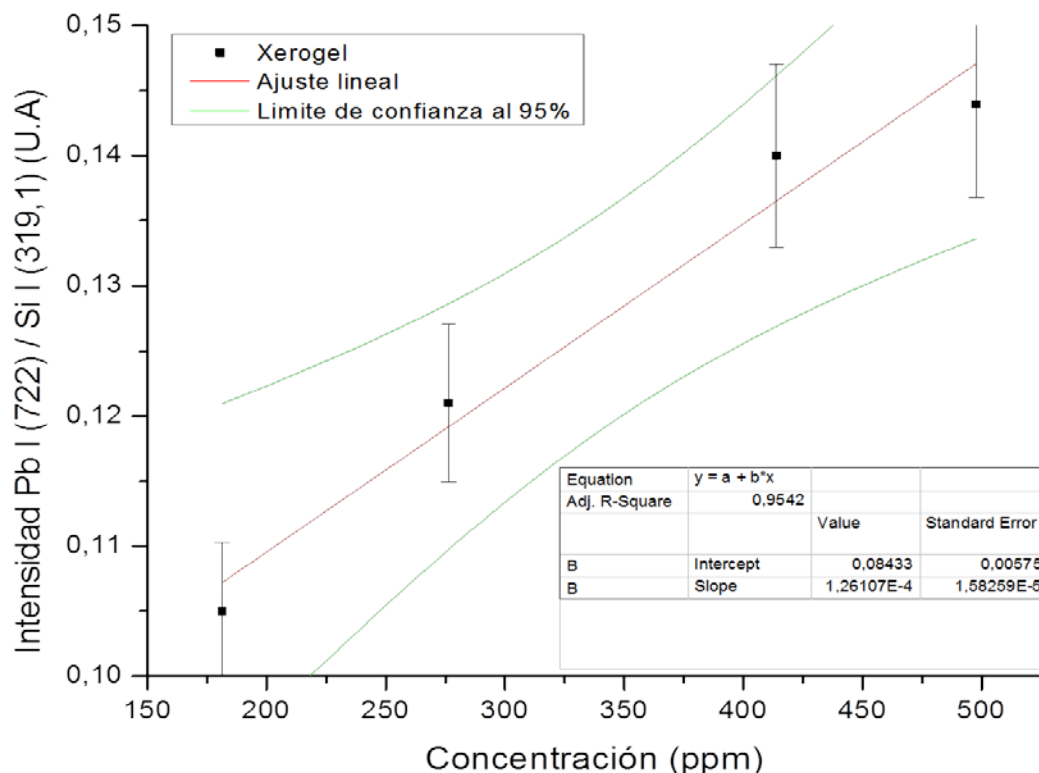


Gráfico 4. Curva de calibración para la serie B de plomo contenido en los xerogel de silicio (segunda sección)

De acuerdo con el coeficiente de correlación obtenido para ésta curva de 0.954, el cual de acuerdo con algunos investigadores es un valor aceptable para ésta técnica instrumental analítica, es que se considera que ésta sección podría utilizarse como rango de concentración alternativa para análisis de muestras de concentraciones por encima de 100 ppm, con cierto grado de confianza, a pesar de los evidentes errores aleatorios y/o sistemáticos. En este sentido, el límite de detección (LOD) calculado para esta sección de la curva fue de 136,79 ppm para un valor en “y” de 0,102 ^[26].

Análisis de patrones multielementales por LIBS

El análisis por LIBS de los patrones multielementales se realizó empleando una fuente láser de 355nm con una energía de 13 mJ, una frecuencia de disparo de 0,5 segundos y 25 acumulaciones, es decir, bajo las mismas condiciones de operación utilizadas para el análisis de los patrones monoelementales de Pb (serie B). A partir de los espectros obtenidos para cada patrón, se encontró y seleccionó la misma línea de emisión escogida para el analito en los xerogeles monoelementales antes mencionados. En este caso, se tomó la línea de emisión a 722nm para el Plomo y para el silicio la línea a 319,1nm, para calcular las relaciones de intensidad entre la señal del plomo y la del silicio por normalización de picos.

Luego, por interpolación de los valores obtenidos de relación de intensidad Pb/Si en la curva de calibración de la serie B del plomo, se determinó la concentración de este elemento contenido en la matriz compleja de cada patrón. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 17. Resultados del análisis de Plomo contenido en los patrones multielementales, a partir de la curva de calibración de la serie B (primera sección)

<i>Solución patrón</i>	<i>Relación de Intensidad Pb/Si</i>	<i>Valor Obtenido por LIBS (ppm)</i>	<i>Valor estándar (ppm)</i>	<i>t_{student} (95%,7)</i>
Solución Digestada de 500 ppm en Pb (patrón N°1)	0,0123			
	0,0106	8,75 ± 8,73	4,93 ± 0,04	2,365
	0,0149			
Nitrato de Níquel - Acetato de Plomo de 3246,2 ppm en Pb (patrón N°5)	0,0267			
	0,0209	19,93 ± 8,46	20,58 ± 0,04	2,365
	0,0211			
Solución Digestada de 5000 ppm en Pb (patrón N°2)	0,0748			
	0,0790	75,82 ± 11,23	56,33 ± 0,04	2,365
	0,0697			

En esta tabla se puede observar que el patrón N°1, presenta un error igual a la magnitud de la medida y esto puede deberse a que el valor de concentración de formulación del patrón se encuentra por debajo del límite de detección que es de 6,95 ppm, y posiblemente, la señal detectada para éste patrón fue ruido de fondo ya que el valor promedio es de 0,013 y el valor en “y” en el LOD es de 0,011. En cuanto al patrón N°5, se puede notar que el valor calculado de la concentración del analito es representativo al valor de formulación del mismo en el patrón y que la diferencia puede ser atribuida a errores aleatorios. Mientras que en el patrón N° 2, observamos que el valor mínimo calculado por interpolación es superior al valor de formulación, lo cual podría deberse a errores sistemáticos, ya que el patrón no fue preparado por triplicado.

Del mismo modo, se calculó el valor de la concentración del patrón multielemental N°6 por interpolación en la curva de calibración para el plomo (en la segunda sección de la serie B), y el resultado obtenido fue el siguiente:

Tabla 18. Resultados del análisis de Plomo contenido en los patrones multielementales, a partir de la curva de calibración de la serie B (segunda sección)

<i>Solución patrón</i>	<i>Relación de Intensidad Pb/Si</i>	<i>Valor Obtenido por LIBS (ppm)</i>	<i>Valor estándar (ppm)</i>	<i>t_{student} (95%,2)</i>
Nitrato de Níquel -	0,0964			
Acetato de Plomo de 3246,2 ppm en	0,0966	103,61 ± 163,53	233,11 ± 0,04	4,303
Pb (patrón N°6)	0,0992			

Donde podemos observar que el error es mayor que la magnitud de la medida, porque la señal detectada para este patrón está muy por debajo del límite de detección que es de 136,79 ppm para un valor en “y” de 0,102. Esto pudo deberse a lo planteado en páginas anteriores en cuanto a la temperatura del plasma generado con una fuente láser de 355nm, que posiblemente no fue lo suficientemente alta como para ionizar todos los fragmentos ablaados e incrementar la intensidad de las líneas de emisión, aunado, al fenómeno de saturación de bandas que se tiene en esta región; ya que el valor promedio de la señal para este patrón ($0,097 \pm 0,002$ UA) es inferior al valor de la señal del primer patrón de la curva de calibración (0,105 UA), cuya concentración es de 181,28 ppm.

Análisis por LIBS de un estándar certificado de la serie NIST 610 y 612.

Se analizó un material estándar de referencia, el SRM 610 y el SRM 612, como patrones certificados para la validación de las curvas de calibración construidas (serie A y serie B del plomo), cuyos valores de relación de intensidad Pb/Si obtenidos por el método de normalización de picos a partir del espectro de emisión del plomo para cada material de referencia, arrojaron los siguientes resultados por interpolación de la señal en las curvas construidas:

Tabla 19. Resultado del análisis estadístico de los patrones certificados y los patrones preparados.

Elemento	Valor Obtenido por LIBS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	t_{student}	Grados de libertad al 95% de confianza
Pb (curva serie A) ⁱ	40,3 $\pm$ 6,8	38,6 $\pm$ 0,2	3,182	3
Pb (1 ^{era} sec. Serie B) ⁱⁱ	40,5 $\pm$ 13,5	38,6 $\pm$ 0,2	2,365	7
Pb (2 ^{da} sec. serie B) ⁱⁱ	401,7 $\pm$ 150,8	426,0 $\pm$ 0,2	4,303	2

ⁱ El análisis empleó las condiciones de operación de la tabla 14

ⁱⁱ El análisis empleó las condiciones de operación de la tabla 15

Se puede observar que el valor de concentración en plomo obtenido por interpolación de la señal del patrón certificado de la serie NIST 612, tanto en la curva de la serie A como en la primera sección de la curva de la serie B, es muy cercano al valor reportado para este estándar de referencia; así mismo, la diferencia entre éstos valores es poco significativa y podría ser atribuida a errores aleatorios. Además, se puede apreciar que el error incrementó el doble entre los resultados de la serie A y la serie B, posiblemente a causa de la disminución en la sensibilidad del equipo con el cambio de fuente láser.

Sin embargo, se tiene que el efecto matriz es compensado con la matriz de xerogel formulada.

En cuanto al valor de concentración obtenido por interpolación de la señal del patrón certificado de la serie NIST 610, en la segunda sección de la curva de la serie B del plomo, se tiene que a pesar de que el valor obtenido de $401,7 \pm 150,8\text{ppm}$ está dentro de los límites de confianza, el mismo no es cercano al valor real ($426,0 \pm 0,2\text{ppm}$) y su error es muy elevado, posiblemente por la gran dispersión en la señal causada por la utilización de la fuente láser de 355nm, aunado al fenómeno de saturación de bandas que se tiene en esta región de la curva.

CONCLUSIONES

El método sol – gel para la elaboración de xerogeles basados en silicio y modificados con Plomo, a partir de soluciones acuosas, es eficiente y reproducible, para la formulación de patrones de calibración para la técnica de LIBS. Esto, porque controlando el proceso de secado lento a 40°C, se lograron obtener estructuras sólidas en forma de bloques compactos y rígidos, de apariencia vítrea y traslúcida, con una superficie lo suficientemente plana como para arrojar señales de intensidad similares en cualquier parte de la muestra.

Se encontró que para minimizar las interacciones entre analitos durante la preparación de patrones multielementales, se debe utilizar nonilfenol como surfactante, para disminuir la tensión capilar durante el proceso de secado, y además, se debe partir de sales solubles en agua y que no formen precipitados entre si al ser mezcladas, o partir, de una solución madre de metales digestados en ácido nítrico, ya que éste contraion es el que causa menores interacciones entre las especies disueltas en solución. Del mismo modo, se considera que elementos de transición como el Cr, V, Ni, Cu, Co, Zn entre otros, que tengan electrones disponibles en los orbitales “d” o puedan expandir su capa de valencia, pueden ser atrapados en la red cristalina del xerogel y arrojar un cristal trabajable para la técnica de LIBS.

A partir de la normalización de picos se pudo disminuir las fluctuaciones de la señal ocasionadas durante la ablación del patrón, obteniendo así, curvas de calibración para el plomo con tendencias lineales que nos arrojaron coeficientes de correlación entre 0,954 - 0,975, y bandas de errores aceptables dentro de los límites de confianza; ya que se logró determinar por interpolación de las señales obtenidas por LIBS sobre las

curvas de calibración construidas, la concentración del plomo contenido en los patrones multielementales preparados a partir de las soluciones acuosas, así como también, la concentración de plomo en patrones certificados de la serie NIST 610 y 612, donde se encontró que los valores calculados son representativos de las concentraciones de formulación, a pesar de los evidentes errores aleatorios y/o sistemáticos.

Se evidenció que, a pesar de que la fuente láser de 355nm proporciona mayor sensibilidad en la técnica de LIBS, porque se puede observar una zona importante del espectro, que con una fuente laser de 1064nm obviamos, para nuestro caso de estudio (muestras de origen vítreo), se requiere una fuente láser que genere un plasma de mayor temperatura, con el que garanticemos que la temperatura electrónica y la densidad de la nube electrónica, sea lo suficientemente alta como para ionizar todos los fragmentos ableados e incrementar la intensidad de las líneas de emisión.

Entonces, el emplear un plasma de mayor temperatura, incrementar el número de puntos sobre las curvas de calibración y sus mediciones, para el análisis por LIBS de los xerogeles basados en silicio modificados con plomo, nos permitirán mejorar las figuras de mérito y hacer que éstos patrones de calibración puedan ser patrones de certificación para LIBS y para técnicas basadas en ablación láser.

RECOMENDACIONES

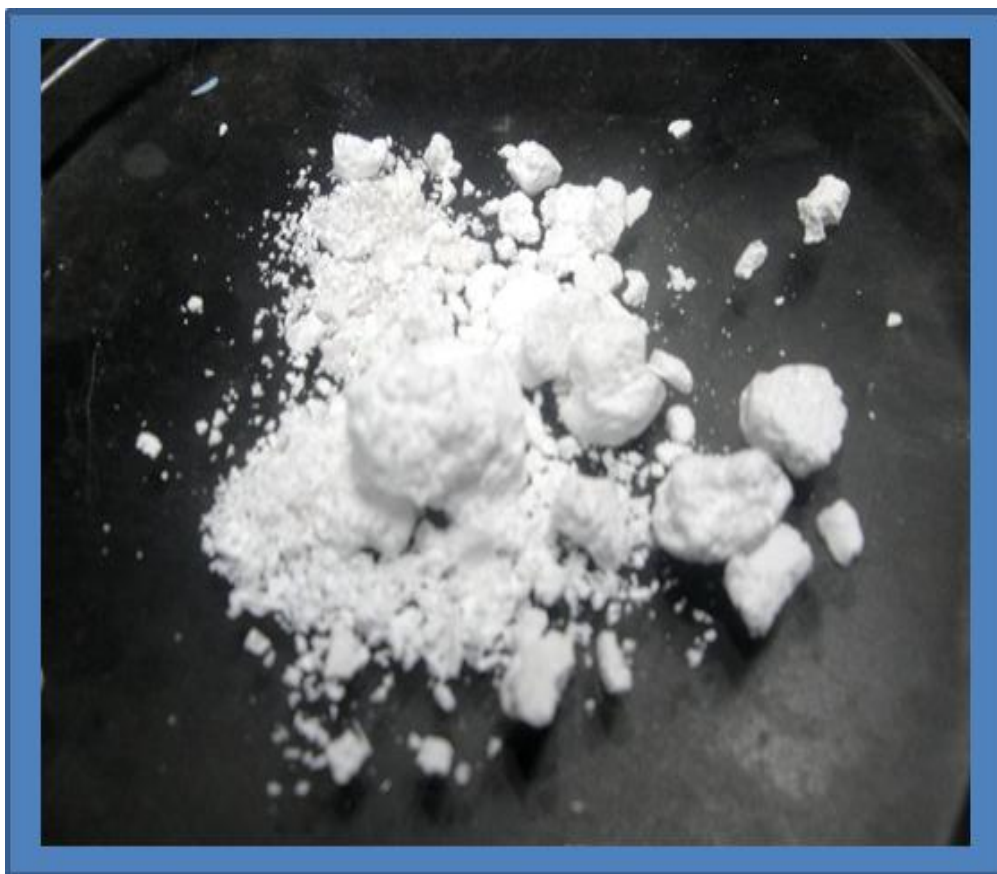
Remover lentamente el vapor metanolico concentrado en la estufa cada 12 horas, durante el secado de los patrones de xerogel preparados bajo el esquema preparativo presentado en este trabajo de investigación a 40°C; para evitar que la atmosfera se sature y así, poder reducir el tiempo de secado. Esto con el fin de optimizar el proceso de síntesis.

Para mejorar el proceso de secado sin fracturas se recomienda para posteriores estudios, añadir aditivos químicos controladores del secado (DCCAs, drying control chemical additives), los cuales modifican la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los residuos no deseados, como la FORMAMIDA; y comparar con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación. Este DCCA debe incorporarse a la mezcla inicial luego de agregar el surfactante y antes de agregar el catalizador (antes de la gelación) y luego se debe aplicar un tratamiento térmico lento ^[16].

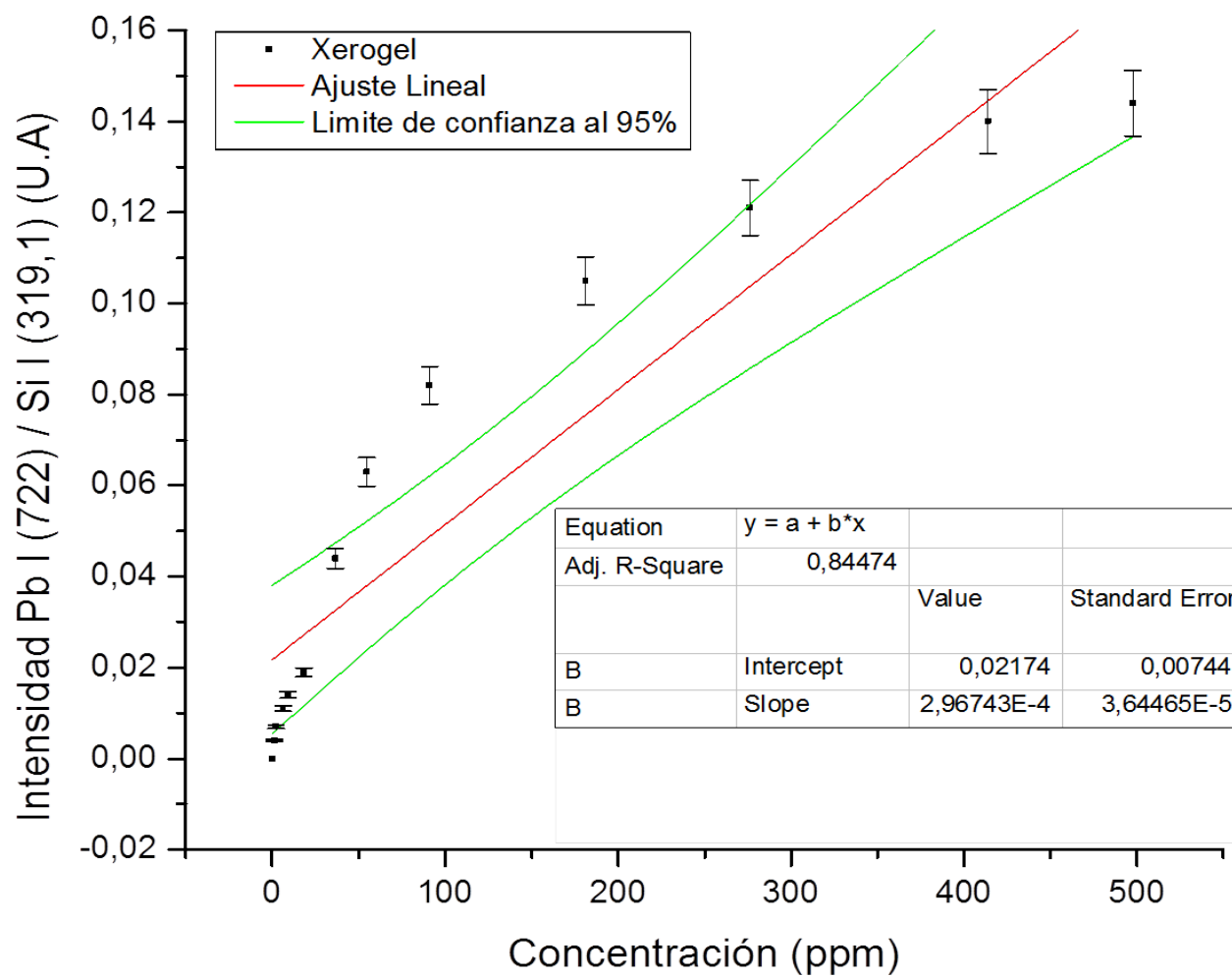
Elaborar patrones por triplicado para una misma concentración con el fin de minimizar los errores sistemáticos asociados con la preparación de los mismos.

Realizar un estudio comparativo de la temperatura electrónica y la densidad de la nube electrónica sobre xerogeles de silicio modificados con plomo, empleando una fuente láser de 355nm y 1064nm, acoplado un atenuador óptico neutral para disminuir la intensidad del plasma generado y evitar la saturación del detector CCD ^[27].

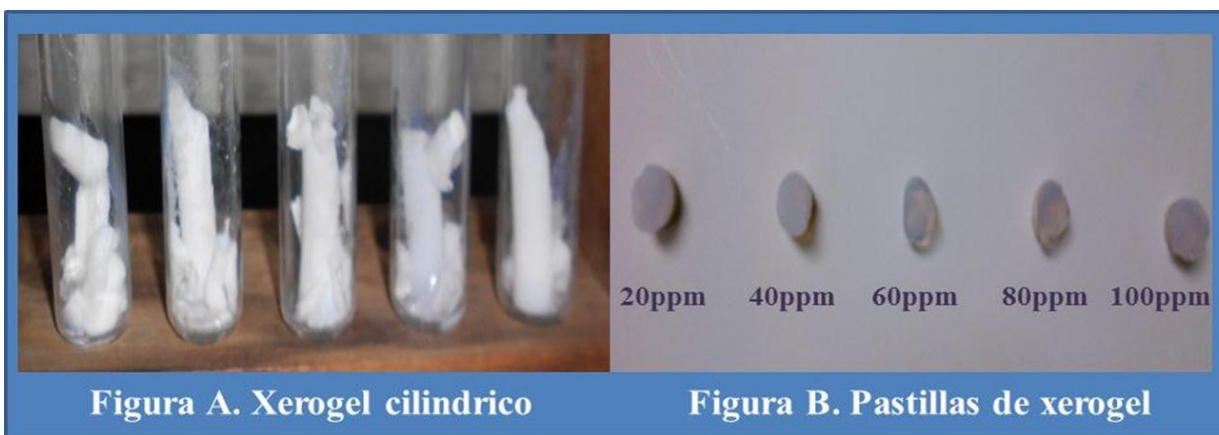
ANEXOS



Anexo a. *Xerogel de silicio con acetato de estroncio*



Anexo b. Curva de calibración para la serie B de plomo contenido en los xerogeles de silicio (13 patrones)



Anexo c. Xerogel de silicio modificado con plomo luego de 72 horas a 50°, Figura B. Pastillas del xerogel de silicio modificado con plomo luego de 24 horas a 90°C.



Anexo d. Xerogeles de silicio modificados con plomo, utilizando diferentes surfactantes.



Anexo e. Xerogeles de silicio modificados con Cromo, utilizando diferentes surfactantes y a diferentes temperaturas de secado.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

-
- [1] Skoog - Holler. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta Edición. Madrid: Mc Graw Hill; 2001, p.p.: 203 – 246
- [2] Brouard, Danny. *Uso de sol – geles como matrices sólidas para análisis por espectroscopia de inducción láser*. Spectrochimica Acta Parte B 62 (2007) p.p.: 1361 – 1369.
- [3] Martínez, Mauro (Febrero, 2012). *Uso de Xerogeles para el análisis elemental de aceites en crudos por ablación láser acoplado con plasma inductivamente y espectrometría de masas de alta resolución*. J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 1007.
- [4] Peña, A (2010): *Aplicación de espectroscopia de plasma inducido por láser a escala microscópica (MICRO – LIBS) para la determinación de metales trazas en tejidos humanos (prostáta)*. Seminario de Investigación. Laboratorio de Espectroscopia Láser. Escuela de Química, Facultad de Ciencias – UCV.
- [5] Salas, Keiffer. *Regímenes de ablación láser en la elaboración de películas delgadas*. Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 25, N° 4, pp. 121 – 126, 2010.

[6] Vadillo, José (2004): *Espectroscopia plasma inducido por láser: verdaderamente una herramienta analítica para superficies*. Spectrochimica Acta Part B, 59 (2004) 147 – 161.

[7] Russo, Richard (Febrero 12, 2012): *Ablación láser en química analítica – una revisión*. Talanta 57 (2002) 425 – 451.

[8] Piscitelli, Vincent. *Contribución al Estudio de la Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

[9] Tiepolo, M. *Ablación láser por espectroscopia plasma acoplado inductivamente y con masas (LA – ICPMS)*. CNR. Instituto di Geoscienze y Georisorse. Sezione di pavia.

[10] J.R. Martínez (Abril, 2002). *Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja*. Revista Mexicana de Física 48(2) 142 – 149. Disponible en la web: <http://www.biblioteca.org.ar/libros/90037.pdf>

[11] Cotton, F (2005): *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial LIMUSA Noriega Editores. México, p.p: 472.

[12] López, María. Trabajo Especial de Grado. *Proceso Sol – Gel*. Laboratorio de Nanotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana / Instituto Nacional de Neurología

y Neurocirugía, México. Disponible en la web <http://www.labnano.org.mx/esp%20proceso%20sol-gel.htm>. (Consulta: 02 de Octubre, 2012)

[13] Sánchez, Francisco. *Obtención de hidrogeles derivados del ácido itacónico*. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Santafé de Bogotá D.C. (Octubre, 1995).

[14] J. Limpo. *Estudio por FT – IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato*. Instituto de Cerámica y vidrio (CSIC). BOL.SOC.ESP.CERAM. VIDR.32 (1993),1, 31 – 35. Disponible en la web: <http://digital.csic.es> (consulta: Octubre 01, 2012, 4:00pm)

[15] J. González – Hernández. *Vidrios SiO₂ Nanocompuestos Preparados por Sol – gel: revisión*. ©Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío. Superficies y vacío **11**, 1 – 16, Diciembre 2000.

[16] Koichi Kajihara. *Investigaciones recientes de síntesis en sol – gel de sílica y vidrios basados en sílica monolítica*. Review article. Journal of Asian Ceramic Societies, xxx (2013) xxx – xxx. G Model JASCER 21 1 – 13

[17] *Método Sol – Gel*. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias Campus Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real Cádiz, España. Disponible en la web: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>.

[18] D. Fausto Rubio (Mayo, 1994): *Estudio Físico – químico de la preparación por el método Sol – gel de materiales del sistema SiO₂ – ZrO₂*. Instituto de Cerámica y Vidrio C.S.I.C., Tesis Doctoral en Ciencias. Madrid.

[19] Schenk, Emily. *Análisis elemental de cristales por ablación láser acoplado con plasma inductivamente y espectrometría de emisión (LA – ICP - OES)*. Forensic Science International 217 (2012) 222 – 228.

[20] Czás, J. *Investigación de efectos de matriz en ablación láser acoplado con plasma inductivamente y espectrometría de masas a 193 nm usando cristales de referencia de diferentes transparencias para el análisis*. Spectrochimica Acta Part B xxx (2012) xxx – xxx.

[21] Prasoon, K. *Estudio espectroscópico por láser inducido para el análisis de micro y nanopartículas*. J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 1110 – 1119.

[22] Muniz – Miranda, M. *Caracterización de nanopartículas de cobre obtenidas por ablación láser en líquidos*. Applied Physics A Materials Science & Processing. Springer – Verlag, 2012.

[23] N. Chiodini. *Síntesis sol – gel de vidrios de sílica monolítica modificado con estaño*. Journal of Materials Chemistry . 1999, 9 , 2653 – 2658.

[24] Cortés, C.A. *Preparación de monolitos de sílice con vanadio como modificador de red e incorporación de esferas nanométricas monodispersas para inducir el fenómeno de difracción en el rango de la luz visible*. ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío **19(4)**,13-18, Diciembre de 2006.

[25] Miller, James (2002): *Estadística y Quimiometria para Química Analítica*. 4ta. Edición. Prentice Hall, Madrid – México.

[26] Sánchez, MR. (2007): *Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)*. Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia.

[27] Yohan Pérez – Moret (2012): *“Diseño y Construcción de un Espectrómetro Óptico por USB”*. Edición original en Español, ISBN: 978 – 1 – 105 – 47407 – 1, pp.: 74 – 75.