

Daniel Paulés Ferrer

Aplicación de espectrometría de  
descomposición inducida por láser  
(LIBS) para la caracterización de  
muestras complejas

Departamento  
Química Analítica

Director/es  
Escudero Tellechea, Miguel  
Lasheras Molina, Roberto Jesús  
Anzano Lacarte, Jesús

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE  
DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)  
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS  
COMPLEJAS

Autor

Daniel Paulés Ferrer

Director/es

Escudero Tellechea, Miguel  
Lasheras Molina, Roberto Jesús  
Anzano Lacarte, Jesús

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

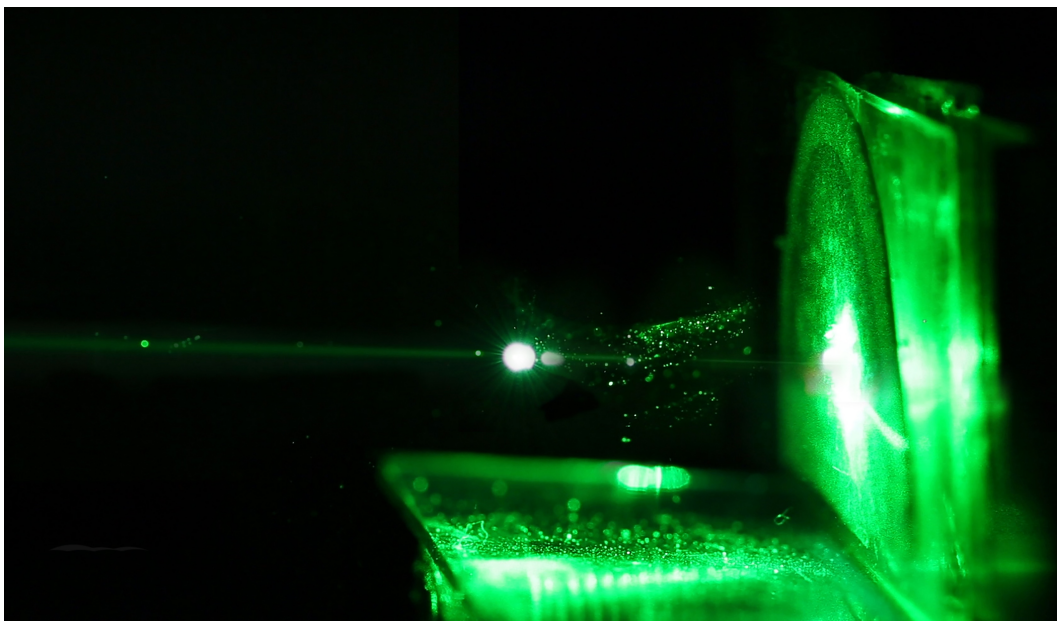
Química Analítica

2019





**APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE  
DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER  
(LIBS) PARA LA CARACTERIZACIÓN  
DE MUESTRAS COMPLEJAS**



Daniel Paulés Ferrer

2018





# **APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER (LIBS) PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS COMPLEJAS**

por

Daniel Paulés Ferrer

Zaragoza, 2018

Esta memoria ha sido realizada bajo la dirección de los Dres. Jesús ANZANO LACARTE de la Universidad de Zaragoza, Roberto Jesús LASHERAS MOLINA del Gobierno de Aragón y Miguel ESCUDERO TELLECHEA del Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza, para optar al Grado de Doctor en Ciencia Analítica en Química por la Universidad de Zaragoza.



# Agradecimientos

Una vez cerrada esta etapa de mi vida, es necesario mirar atrás y agradecer todo el apoyo, cariño, fe y dedicación de todas aquellas personas e instituciones que han ayudado a realizar esta tesis doctoral.

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mi director Dr. Jesús Anzano, no solo por brindarme la oportunidad de trabajar con él bajo su dirección y tutela, sino por estar siempre ahí, como un buen amigo, tanto en los buenos momentos como en los malos. También a Dr. Roberto Lasheras y Dr. Miguel Escudero, vuestra experiencia y rigor han sido siempre una luz guía en este largo camino. A todos los miembros y colaboradores del grupo de investigación de Química y Medio Ambiente. Y, en definitiva, gracias a todos profesores e instituciones que han colaborado de una u otra manera, especialmente Dra. Sahnounia Hamida, Dr. Vincenzo Palleschi y Dr. Álvaro Lozano.

Cómo olvidarme de mis maravillosos compañeros de departamento, especialmente a mis vecinos de los vinos, vuestras charlas, risas, experiencias y camaradería siempre han sido un pilar en el que apoyarme.

Y, por supuesto, no podía terminar estas líneas sin agradecer a mi gente: familia y amigos. Qué decir de vosotros. Gracias a mis padres por aguantarme tantos años, no solo en el doctorado, sino durante todo este largo camino que es mi vida. La persona y el científico que soy son gracias a vosotros. A mis dos hermanos, simplemente por ser hermanos, qué más se puede decir de alguien que siempre está ahí para echar una mano. Y no puedo dejar de nombrar a mi gran familia que forman mis amigas y amigos: Patri, Fran, Paula, Carla, Pablo, Larry, Sofi, Pedro, Alber, Cabre, Sara, W, Ainhoa, Marta, Gema, Héctor, Javi, Dani, Jorge y más... Aunque la distancia que nos separe sea demasiado grande y el tiempo sin

vernos sea demasiado largo, sé que estáis siempre a mi lado, ya que os llevo (y llevaré) en mi humilde corazón.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Objetivos</b>	<b>ix</b>
<b>Publicaciones y colaboraciones</b>	<b>xi</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. El plasma . . . . .	1
1.2. Espectrometría de descomposición inducida por láser (LIBS) . . . . .	2
1.3. Fundamentos de LIBS . . . . .	4
1.3.1. Proceso de ablación . . . . .	5
1.3.2. Evolución del plasma . . . . .	6
1.4. Características de la técnica LIBS . . . . .	8
1.5. Aplicaciones de la técnica LIBS . . . . .	10
1.5.1. Aplicaciones ambientales . . . . .	11
1.6. Instrumentación LIBS . . . . .	12
1.6.1. Láser . . . . .	13
1.6.2. Guiado y captación de la luz . . . . .	14
1.6.3. Selección espectral . . . . .	15
1.6.4. Detección . . . . .	15
1.7. Análisis Cualitativo . . . . .	16
	<b>iii</b>

## ÍNDICE GENERAL

1.8. Análisis cuantitativo . . . . .	18
1.8.1. Calibración libre - LIBS (Calibration Free, CF-LIBS) . . . . .	21
<b>2. Instrumentación</b>	<b>25</b>
2.1. Sistemas experimentales . . . . .	25
2.1.1. Láser . . . . .	26
2.1.2. Cámara de análisis . . . . .	27
2.1.3. Espectrómetros, detectores y fibras ópticas . . . . .	27
2.2. Instrumentación microscopía electrónica de barrido de emisión de campo . . . . .	30
<b>3. Caracterización de diatomitas</b>	<b>31</b>
3.1. Introducción . . . . .	31
3.2. Experimental . . . . .	33
3.2.1. Instrumentación . . . . .	33
3.2.2. Tratamiento de la diatomita . . . . .	34
3.2.3. Patrones de calibración . . . . .	34
3.2.4. Instrumentación FESEM . . . . .	35
3.3. Resultados y discusión . . . . .	35
3.3.1. Características principales de las diatomitas . . . . .	35
3.3.2. Aportaciones del FESEM en la caracterización de diatomitas . . . . .	36
3.3.3. Análisis LIBS . . . . .	39
3.3.4. Determinación parámetros del plasma en diatomita natural . . . . .	41
3.3.5. Diferencias entre diatomitas natural y tratada mediante LIBS . . . . .	42
3.3.6. Diferencias cuantitativas entre diatomitas natural y tratada . . . . .	44
3.4. Conclusiones . . . . .	46
<b>4. Monitorización de formación de hidroxiapatita</b>	<b>49</b>
4.1. Introducción . . . . .	49
4.2. Experimental . . . . .	51
4.2.1. Instrumentación . . . . .	51
4.2.2. Preparación de muestra . . . . .	51



## ÍNDICE GENERAL

4.3. Resultados y discusión . . . . .	52
4.4. Conclusiones . . . . .	55
<b>5. Caracterización de lodos de lagunas glaciares</b>	<b>57</b>
5.1. Introducción . . . . .	57
5.2. Experimental . . . . .	61
5.2.1. Instrumentación . . . . .	61
5.2.2. Muestras . . . . .	62
5.2.3. Software CF-LIBS . . . . .	63
5.3. Resultados y discusión . . . . .	67
5.3.1. Aportaciones del FESEM en la caracterización de lodos de lagunas glaciares . . . . .	67
5.3.2. Análisis LIBS . . . . .	68
5.4. Conclusiones . . . . .	72
<b>6. Análisis de muestras de aerosoles atmosféricos</b>	<b>75</b>
6.1. Introducción . . . . .	75
6.1.1. Clasificación de aerosoles . . . . .	76
6.1.2. Principales efectos del material particulado . . . . .	80
6.1.3. Aspectos normativos sobre PM . . . . .	81
6.1.4. Análisis de aerosoles atmosféricos . . . . .	82
6.2. Experimental . . . . .	84
6.2.1. Instrumentación . . . . .	84
6.2.2. Muestras . . . . .	84
6.2.3. Técnicas de medición de materia mineral atmosférica . . . . .	85
6.3. Resultados y discusión . . . . .	87
6.4. Conclusiones . . . . .	94
<b>7. Conclusiones finales</b>	<b>101</b>
<b>Anexos</b>	<b>131</b>



# Resumen

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica analítica en la que se genera un plasma mediante la focalización de un pulso láser sobre la superficie de un material. La emisión del plasma, producida por las recombinaciones electrónicas de las especies que conforman las muestras, es recogida y dirigida a un sistema espectrómetro–detector para realizar estudios cualitativos y/o cuantitativos.

Las principales ventajas que ofrece esta técnica para el análisis son su rapidez, versatilidad instrumental y la capacidad para realizar análisis multielementales en cualquier tipo de muestra sin la necesidad de un tratamiento químico previo. También se caracteriza por obtener información analítica de la muestra de manera mínimamente invasiva, ya que el cráter formado por el haz láser sobre el material de estudio suele tener un diámetro del orden de cientos de  $\mu m$ , siendo posible posteriores análisis de la misma muestra con otras técnicas analíticas. Su instrumentación es sencilla, robusta, compacta y con posibilidad de ser aplicada *in-situ* o realizar análisis remotos o de manera automatizada.

El principal objetivo de esta tesis es la aplicación de la técnica LIBS para el estudio de muestras formadas por matrices de difícil solución y, principalmente, de origen ambiental. Para ello, se han realizado diferentes metodologías de trabajo dependiendo de la aplicación en particular, desde comprobar diferencias composicionales entre muestras, hasta desarrollar la metodología conocida como Calibración Libre en la que es posible la cuantificación de las especies de las muestras mediante el estudio de los parámetros físicos del plasma generado.

La estructura de esta tesis doctoral consta de tres partes fundamentales:

## *Resumen*

- El objetivo de la primera parte, Capítulo 1, es proporcionar información relevante de la técnica LIBS, explicando en detalle sus orígenes, fundamentos y procesos, aplicaciones, su instrumentación más generalizada, así como sus posibilidades de análisis, entre otros.
- En la segunda parte, Capítulo 2, se exponen los sistemas experimentales utilizados durante el transcurso de esta tesis.
- Finalmente, en los Capítulos 3-6 se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante el desarrollo y aplicación de la técnica LIBS.
  - En el Capítulo 3, se expone la diferenciación composicional entre una muestra de diatomita de Argelia y su producto tras realizar un proceso de irradiación por microondas y lavado ácido, así como el estudio micro estructural de ambas muestras mediante microscopía electrónica.
  - En el Capítulo 4, se ha monitorizado la formación de una capa de hidroxiapatita tras sumergir un compuesto eutéctico en fluido corporal simulado.
  - El Capítulo 5 muestra el análisis multielemental de lodos de lagunas glaciares mediante la metodología Calibración Libre, así como introduce el software empleado para ello.
  - En el Capítulo 6, se realiza un análisis cuantitativo de las especies mayoritarias de origen mineral en muestras de material particulado atmosférico mediante la metodología Calibración Libre, y se comparan los resultados obtenidos con LIBS frente a los suministrados por los análisis convencionales realizados por el grupo IDAEA, perteneciente al CSIC, en Barcelona.

Por último, se han añadido en Anexos, las publicaciones realizadas tanto en revistas científicas como en congresos, los certificados de los cursos “Técnicas Láser”, en las que participé en el profesorado, y el certificado perteneciente a la participación en la semana de inmersión en ciencias 2018.

# Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la aplicación de la técnica analítica espectrometría de descomposición inducida por láser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) para el estudio de muestras complejas, principalmente, caracterizadas por tener un origen ambiental y una matriz de difícil solución. Debido a las propiedades versátiles de la técnica LIBS, es posible el estudio de muestras, sólidas, líquidas o gases, sin la necesidad de realizar un tratamiento químico previo, con una obtención de medidas casi instantánea y la capacidad de realizar análisis multielemental tanto cualitativo como cuantitativo.

Para ello, se han desarrollado diferentes metodologías de caracterización de muestras de las que pueden exponerse los siguientes objetivos:

- Comprobar las diferencias composicionales entre una muestra de diatomita de Argelia y su producto tras realizar un proceso de irradiación por microondas y lavado ácido mediante calibración externa.
- Monitorizar la formación de una capa de hidroxiapatita mediante la identificación de silicio en un compuesto eutéctico y comprobar la ausencia del mismo elemento tras sumergir la muestra en fluido corporal simulado.
- Desarrollar un procedimiento analítico por el cual, a partir del estudio de las características físicas del plasma, es posible la caracterización de las muestras sin la necesidad de usar patrones de calibración o muestras de referencia, CF-LIBS.
- Demostrar la aplicabilidad de CF-LIBS para la cuantificación de las especies metálicas mayoritarias en muestras de lodos de lagunas glaciares.

### *Objetivos*

- Demostrar la aplicabilidad de CF-LIBS para la cuantificación de las especies metálicas mayoritarias en muestras de material particulado atmosférico.

# Publicaciones y colaboraciones

A continuación, se resumen los trabajos publicados en revistas científicas y las comunicaciones presentadas en congresos durante el desarrollo de esta tesis doctoral:

## Publicaciones en revistas

- D. Paules, S. Hamida, R.J. Lasheras, M. Escudero, D. Benouali, J.O. Caceres, and J. Anzano J. Characterization of natural and treated diatomite by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Microchem. J.*, 137:1-7, 2018.
- D. Sola, D. Paules, L. Grima, and J. Anzano. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for monitoring the formation of hydroxyapatite porous layers. *Materials*, 10:1395-1401, 2017.

## Comunicaciones en congresos internacionales

- 3-6 Julio, 2017. 5th Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology — RIC-TA 17. Barcelona (España). “Study of mineral atmospheric aerosols using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)”. (Póster).
- 20-22 Julio, 2016. XXV National Spectroscopy Meeting (XXV RNE) — IX Iberian Spectroscopy Conference (IX CIE). Alicante (España). “Analytical potential of laser induced breakdown spectroscopy in environmental studies”. (Comunicación oral).
- 12-17 Junio, 2016. International Conference on Atmospheric Dust — Dust 2016. Castellaneta Marina (Italia). “Optimisation of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique for determination of major components of mineral matter in  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$ ”. (Comunicación Oral presentada por Dr. Javier del Valle).

**Comunicaciones en congresos nacionales**

- 29-31 Marzo, 2017. IX Congreso Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental — Éxitos y Desafíos de la Evaluación Ambiental. Zaragoza (España). “Espectroscopia de plasma inducido por láser – estudio de aerosoles minerales atmosféricos”. (Póster).

**Colaboraciones en docencia**

- Durante los cursos académicos 2015-2016, 2016-2017 y 2017-2018, colaboré como profesor en la impartición de las sesiones prácticas del curso “Técnicas Láser” financiado por el Fondo Social Europeo y organizado por Universa, con una participación de 20, 25 y 30 horas respectivamente.

**Colaboraciones en industria**

- Durante el último año de mi doctorado, colaboré mediante contrato de investigación en la Universidad de Zaragoza con la empresa BSH. El trabajo consistió en estudiar las señales espectroscópicas producidas por especies, tanto de oxígeno como nitrógeno, al pasar un flujo constante de aire a través de un electrodo de tipo corona.



# Acrónimos

**AAS:** Espectroscopía de absorción atómica (**A**tomic **A**bsorption **S**pectroscopy)

**CCD:** Dispositivo de transferencia de acoplamiento de carga (**C**harge-**C**oupled **D**evice)

**CID:** Dispositivos de inyección de carga (**C**harge **I**njection **D**evice)

**CF-LIBS:** Calibración libre-espectroscopía de descomposición inducida por láser (**C**alibration **F**ree-**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy)

**CAFE:** Aire limpio para Europa (**C**lean **A**ir **F**or **E**urope)

**DOF:** Profundidad de campo (**D**ept**H** **O**f **F**ield)

**DP-LIBS:** Doble pulso-Espectroscopía de descomposición inducida por láser (**D**ouble **P**ulse-**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy)

**DSEC:** Cerámicas eutécticas crecidas por solidificación dirigida (**D**irectionally-**S**olidified **E**utectic **C**eramics)

**FESEM:** Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (**F**ield **E**mission **S**canning **E**lectron **M**icroscopy)

**FTIR:** Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (**F**ourier **T**ransform **I**nfrared **S**pectroscopy)

**FWHA:** Anchura completa a mitad de área (**F**ull **W**idth at **H**alf **A**rea)

**HA:** Hidroxiapatita (**H**ydroxy**a**patite)

## *Acrónimos*

**HPS:** Saliva parótida humana (**H**uman **P**arotid **S**aliva)

**ICCD:** CCD con intensificador de imagen (**I**ntensified **C**harge-**C**oupled **D**evice)

**ICP-AES:** Espectroscopía de emission atómica de acoplamiento inductivo (**I**nductively **C**oupled **P**lasma-**A**tomio **E**mission **S**pectroscopy)

**ICP-MS:** Espectroscopía de masas de acoplamiento inductivo (**I**nductively **C**oupled **P**lasma-**M**ass **S**pectrometry)

**IPCC:** Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (**I**ntergovernmental **P**anel on **C**limate **C**hange)

**LDR:** Rango dinámico lineal (**L**inear **D**ynamic **R**ange)

**LFZ:** Laser Floating Zone

**LIBS:** Espectroscopía de descomposición inducida por láser (**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy)

**LIBS-SC:** Espectroscopía de descomposición inducida por láser acoplado a una cámara de muestreo (**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy-**S**ample **C**hamber)

**LIF:** Fluorescencia inducida por láser (**L**aser **I**nduced **F**luorescence)

**LTE:** Equilibrio local termodinámico (**L**ocal **T**hermodynamic **E**quilibrium)

**NRC:** Consejo nacional de investigación (**N**ational **R**esearch **C**ouncil)

**NIST:** Instituto nacional de estándares y tecnología (**N**ational **I**nstitute of **S**tandards and **T**echnology)

**Nd-YAG:** Granate de ytrio y aluminio dopado con neodimio (**N**eodymium-doped **Y**trium **A**luminium **G**arnet)

**PDA:** Fotodiodos en línea (**P**hoto **D**iode **A**rray)

**PM:** Material particulado (**P**articulate **M**atter)

**PMT:** Tubos fotomultiplicadores (**Photo Multiplying Tubes**)

**SAD/SMD:** Detección de átomos y moléculas discretas (**Single Atom Detection/Single Molecule Detection**)

**SBF:** Fluido corporal simulado (**Simulated Body Fluid**)

**SEM:** Microscopía electrónica de barrido (**Scanning Electron Microscopy**)

**SNR:** Ratio señal-ruido (**Signal-Noise Ratio**)

**TCP:** Fosfato tricálcico (**Tricalcium Phosphate**)

**USEPA:** Agencia de protección ambiental de Estados Unidos (**U.S. Environmental Protection Agency**)

**W:** Wollastonita (**Wollastonite**)

**WBG:** Grupo del banco mundial (**World Bank Group**)

**WHO:** Organización mundial de la salud (**World Health Organization**)

**XRD:** Difracción de rayos X (**X-Ray Diffraction**)

**XRF:** Fluorescencia de rayos X (**X-Ray Fluorescence**)



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. El plasma

A lo largo de la historia, la caracterización de la materia ha sido comúnmente estudiada en sus tres estados más conocidos: sólido, líquido y/o gas (Bellan, 2006). Sin embargo, en la actualidad es posible el estudio de otro estado de la materia, controlado en condiciones particulares y con posibilidad de ser reproducido a escala de laboratorio, como es el plasma. Este puede definirse como un medio parcial o totalmente ionizado en el que podemos diferenciar tanto partículas como electrones libres, además de iones, átomos y moléculas neutras o radicales. Es destacable conocer que el universo está formado principalmente por este tipo de estado de la materia (estrellas, nebulosas e incluso el espacio interestelar), y nuestro planeta está rodeado por materia en este estado en forma de su campo magnético; en la superficie terrestre, también podemos encontrar plasmas en forma de rayos, lámparas fluorescentes, procesos industriales entre otros (Fitzpatrick, 2008).

Durante la primera mitad del siglo XX, notables científicos definieron y estudiaron las propiedades este estado de la materia, descrito por primera vez por Irving Langmuir en 1927 (Nobel en Química en el año 1932). A partir de ese momento, los siguientes avances en numerosos campos de investigación tuvieron como consecuencia directa la mejor comprensión de este estado de la materia y sus posibles y futuras aplicaciones. Por ejemplo, en 1940, y gracias a la labor de investigación de Hannes Alfvén con su teoría de magnetohy-

drodynamics (MHD), demostró el hecho de que el plasma se comporta esencialmente como un fluido o, en 1960, con la llegada de láseres de alta energía capaces de generar plasmas cuando son irradiados sobre superficies de muestras (Bellan, 2006).

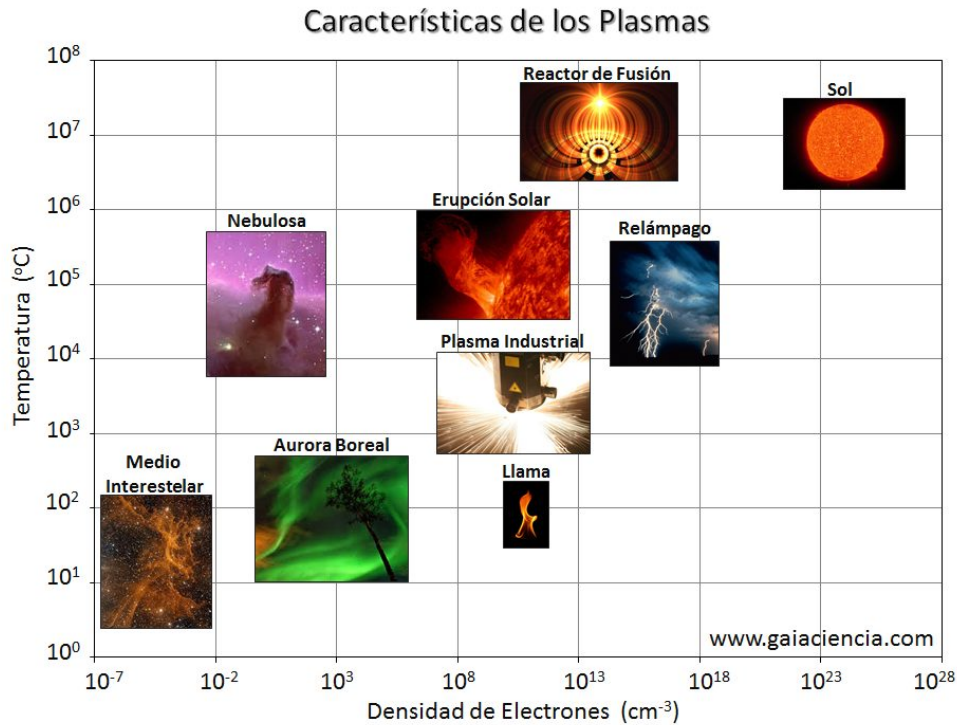
La formación y evolución de un plasma generados por la irradiación de láseres pueden resumirse en los siguientes tres pasos (Miziolek et al., 2006):

- El primero es la generación de un pequeño número de electrones libres que actúan como receptores iniciales de la energía generada tras los choques entre electrones, fotones y especies neutras.
- El segundo consiste en una ionización en avalancha o en cadena debido al aumento de la densidad electrónica y, por tanto, del número de colisiones que se producen en la región del plasma.
- Finalmente, en el decaimiento del plasma, el análisis espectroscópico de la luz emitida por la recombinación entre iones y electrones (pudiendo también formar moléculas) permite conocer las especies existentes del plasma.

Las dos magnitudes más importantes que caracterizan a un plasma son su temperatura y densidad electrónica. Dependiendo de ambos valores, puede clasificarse en varios tipos: desde el medio interestelar con temperaturas y densidades electrónicas bajas (de unas decenas hasta cientos de  $K$  y entre  $10^{-7}$  a  $10^{-2}cm^{-3}$  respectivamente) hasta estrellas, como el Sol, llegando a superar valores de  $10^7 K$  y entre  $10^{20} - 10^{27}cm^{-3}$ , Figura 1.1. Las aplicaciones de plasmas son muy extensas, por ejemplo, en su uso en esterilización de materiales, reactores de fusión, iluminación y, principalmente, en estudios espectroscópicos.

## 1.2. Espectrometría de descomposición inducida por láser (LIBS)

La posibilidad de producir roturas dieléctricas en gases (principalmente a baja presión) es algo estudiado y realizado desde el siglo XIX, utilizando para ello frecuencias en el rango de cientos de  $kHz$  hasta unas decenas de  $MHz$ , con la finalidad de examinar las emisiones atómicas características del gas utilizado. Sin embargo, es necesario un campo eléctrico del



**Figura 1.1:** Tipos de plasma dependientes de densidad electrónica y temperatura

orden de decenas de  $kV/cm$  si se trabaja a presión atmosférica. Para ello, fue necesaria la invención de una fuente óptica más potente que las convencionales. Con la llegada del láser en 1960 (Maiman, 1960), este problema quedó resuelto. El láser permitió producir densidades de energía localizadas muy altas a partir de un pulso de corta duración suficiente para iniciar la rotura dieléctrica y producir de este modo un plasma con poder analítico. Este fue el nacimiento de la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), cuando Breech y Cross (1962) demostraron la utilidad del láser para la producción de un plasma. A partir de ese momento, los avances en el uso del láser para producir plasmas y los métodos de detección y, por lo tanto, en realizar análisis multielementales de muestras, permitieron, ya en la década de los 80, a Loree y Radziemski (1981) rebautizar la técnica con el acrónimo LIBS, momento en el que comenzó a cobrar mayor importancia en el campo de la investigación. La última década del siglo XX se caracterizó por un gran aumento del estudio de la posible aplicabilidad de la técnica en numerosos campos, que demostraban su capacidad

analítica (Radziemski, 1994; Rusak et al., 1998; Song et al., 1997), el uso de la fibra óptica para el análisis remoto (Cremers et al., 1995), el uso de espectrómetro Echelle con detectores CCD (Vadillo et al., 1996) y la aparición de la metodología conocida como calibración libre (Ciucci et al., 1999), entre otros. En la actualidad, se trata de una técnica en auge en multitud de áreas de investigación debido a las grandes mejoras instrumentales como la llegada de láseres mucho más potentes, el posible uso de varios pulsos láser y la tecnología de detección actual (espectrómetros y detectores más precisos, compactos y económicos).

### 1.3. Fundamentos de LIBS

En la técnica LIBS, la fuente de vaporización y excitación de la muestra es producida por un pulso láser de alta energía focalizado en la muestra a través de una lente. Debido a que la duración del pulso láser es pequeña (generalmente en el orden de los *ns*), la densidad de energía que incide sobre la muestra es del orden de varios  $GW/cm^2$ . La luz del plasma generado por el pulso láser (o varios pulsos) es recogida por una serie de lentes, espejos o fibra óptica y llevada hasta el espectrómetro y detector, cuyo estudio permitirá conocer tanto los parámetros físicos del plasma como la información analítica de las señales generadas por las especies presentes en la muestra. Cada pulso láser genera un espectro, aunque en la práctica, es común realizar una suma o promedio de espectros, para así poder mejorar la precisión y reproducibilidad del análisis.

La formación del plasma, y, por lo tanto, el estudio analítico de la muestra, depende de varios factores entre los que destacan las características propias del láser: longitud de onda, ancho y energía del pulso. Además, las condiciones de focalización, como son la distancia lente-muestra, o los factores ambientales, como es trabajar a presión atmosférica o con diferentes presiones y/o diferentes gases, también determinan la formación del plasma, ya que afectan a su expansión y a las posibles especies generadas dentro del plasma. Por último, la composición de la muestra es otro factor importante debido la generación de plasmas no estequiométricos, ablación selectiva o a problemas relacionados con el variable comportamiento de los elementos en diferentes matrices, efecto matriz.



### 1.3.1. Proceso de ablación

La ablación se define como el proceso mediante el cual una pequeña cantidad de materia es evaporada de la superficie de un material, ocasionalmente del seno de un líquido, mediante la irradiación con una fuente láser produciendo la generación de emisiones tanto óptica como sonora (Cremers y Radziemski, 2006). Para ello, debe superarse el llamado umbral de ablación que se define como la potencia mínima por unidad de área necesaria para producir la ablación del material. Cuando esto se produce, el material es rápidamente vaporizado, los enlaces químicos se rompen produciéndose así átomos e iones en estados excitados y generando así plasmas de temperaturas altas, en torno a los 10000-15000  $K$  (Corsi et al., 2004). Este cambio de temperatura se produce a grandes velocidades, 1000  $km/s$ , provocando diferencias en la presión del orden de  $10^8 Pa$  entre el plasma y su atmósfera, apreciándose una onda de choque sonora que puede ser además registrada y estudiada analíticamente (Ito et al., 2000).

Principalmente, la ablación depende tanto de las características propias del material a estudiar (absorbancia, tensión de vaporización, estado de agregación) como de las características propias del láser (longitud de onda o duración del pulso). Actualmente, se diferencian dos mecanismos para poder explicar este fenómeno de ablación, cuya principal diferencia radica en la duración del pulso láser incidente (De Giacomo et al., 2012). Generalmente, el uso de láseres en la técnica LIBS, del orden de pocos ns, hace que el haz láser interactúe con el material y el plasma produciéndose así efectos térmicos; esta ablación se conoce como ablación con pulsos cortos. Con la llegada del láser de femtosegundo, se producen pulsos láser de duración menor a los ps por lo que no se generan los mencionados efectos térmicos. Esta ablación recibe el nombre de ablación con pulsos ultracortos.

Los principales mecanismos que rigen la formación y evolución del plasma, tanto en pulsos cortos como ultracortos, son la ionización/recombinación y la excitación por impacto electrónico. Este proceso puede resumirse como (Cremers y Radziemski, 2006):



donde  $A$  y  $A^+$  son un átomo y su ion respectivamente y  $nh\nu$  es la energía de  $n$  fotones. En el momento que se supera la energía de ionización del material a consecuencia de la absorción de fotones, se producen electrones libres los cuales producen la sucesiva ionización del material. Las colisiones posteriores de estos electrones libres y los átomos neutros producen una cascada de electrones y la generación del plasma. A continuación, se debe tener en cuenta el fenómeno denominado explosión de Coulomb (Bulgakova et al., 2010), que aparece principalmente cuando se trabaja con longitudes de onda y pulsos cortos. Este fenómeno surge cuando los electrones han sido expulsados del material mediante un proceso de ionización multifotónica (MPI) y no son reemplazados instantáneamente ( $ps$ ) por otros electrones próximos, creándose así una diferencia de carga superficial, produciéndose una gran repulsión entre ésta y los iones. A su vez, este fenómeno es mucho más acusado en materiales semiconductores y dieléctricos.

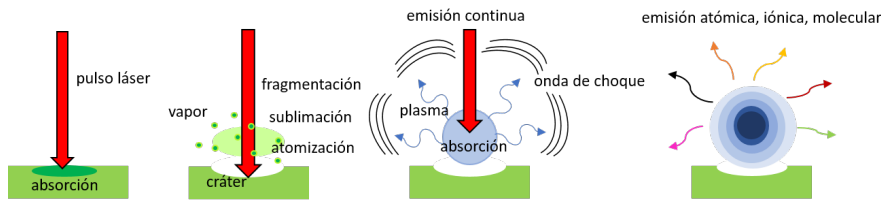
El tipo de material y las características del láser (principalmente duración del pulso y longitud de onda) rigen tanto los mecanismos de ablación térmica y cascada de ionización, como la explosión de Coulomb, haciendo que el proceso de ablación sea complejo y sin tener la posibilidad de hacer una clara separación de los mismos.

### 1.3.2. Evolución del plasma

En la Figura 1.2, se muestra un esquema gráfico sobre el proceso de formación y evolución de un plasma en unas medidas LIBS, explicadas a continuación. El plasma generado por un pulso láser (principalmente en el orden de  $ns$ ) se caracteriza por una evolución muy rápida, cuyos procesos involucrados son dependientes en el tiempo durante la evolución del mismo (Colonna et al., 2001).

En los instantes iniciales, la luz del plasma está dominada por una “luz blanca” continua causada por *bremsstrahlung* (emisión de luz por parte de los electrones frenados por la presencia de campos electromagnéticos) y una emisión continua de recombinación entre iones y electrones, impidiendo así la observación de líneas atómicas, iónicas o moleculares. Adicionalmente, otro efecto que se produce en estos instantes iniciales es el llamado “*shielding*” o apantallamiento, mediante el cual el mismo plasma en expansión impide que toda

### 1.3 Fundamentos de LIBS



**Figura 1.2:** Formación y evolución del plasma en una medida LIBS

la energía del láser alcance de manera efectiva la superficie de la muestra (Aguilera et al., 1998). Este efecto tiene como consecuencia la formación de un plasma muy energético en el cual se producen líneas de emisión de mayor intensidad. Debido a la influencia de gran número de parámetros en cuanto a la dinámica del plasma y los mecanismos involucrados en la evolución temporal del mismo, en algunos casos no son bien conocidas en su totalidad. A pesar de esto, es posible realizar una suposición por la cual el comportamiento del plasma se puede comparar con el de su propia densidad electrónica del siguiente modo:

Si la densidad electrónica supera los valores de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ , el espectro obtenido estaría caracterizado mayoritariamente por una radiación continua lo que impediría su estudio espectroscópico. Pueden obtenerse dichos valores instantes después de la ablación. Si este valor está comprendido entre  $10^{15}$  y  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ , el espectro estaría constituido por líneas de emisión de especies que, además, se comportan siguiendo una distribución de Boltzmann. En este caso, se considera que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (LTE) y, por lo tanto, útil para su estudio mediante LIBS. Con densidades menores de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ , no se puede considerar el plasma bajo condiciones de LTE por lo que estaría caracterizado por un desajuste entre las poblaciones de los niveles energéticos inferiores respecto de los superiores.

Como consecuencia de la dependencia temporal de las señales generadas en el seno del plasma, las medidas se realizan dependiente del tiempo. La emisión continua de recombinación en los instantes iniciales decae en el orden de cientos de  $ns$  mientras que por el contrario las señales correspondientes a especies tanto iónicas como atómicas o moleculares se mantienen durante  $\mu s$  (Unnikrishnan et al., 2010). Estas medidas, por lo tanto, quedan divididas en dos etapas dependientes del tiempo, como se aprecia en la Figura 1.3, tiempo

de espera o *delay* y tiempo de medida, mejorando así la señal de fondo y obteniendo señales espectroscópicas mejor resultas.

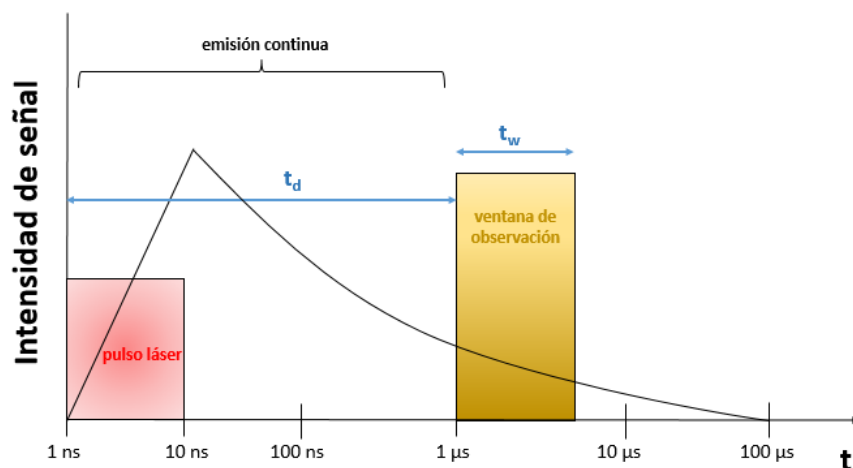


Figura 1.3: Dependencia temporal de la medida LIBS

## 1.4. Características de la técnica LIBS

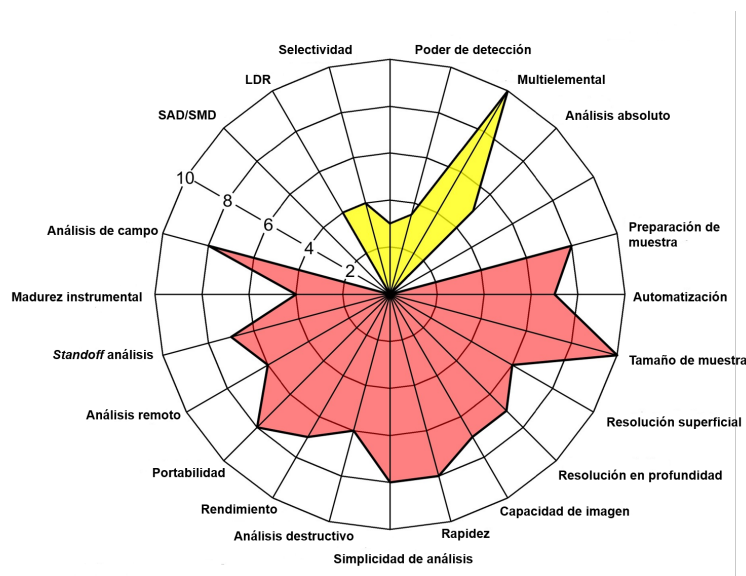
La espectroscopia de ablación láser es una técnica sencilla, compacta y rápida que permite el análisis químico multielemental (tanto cualitativo como cuantitativo) de muestras sólidas, líquidas o incluso gaseosas. La obtención del espectro es cuasi instantánea. Este hecho, junto a la baja o nula necesidad de pretratamiento de las muestras y la facilidad de automatización, permite su utilización para el análisis en tiempo real y/o el análisis remoto u *on-line*. Otra gran ventaja de la técnica LIBS es su sencilla implantación y posterior complementación con otras técnicas como Laser Induced Fluoresce (LIF), Raman, X-Ray Fluoresce (XRF) o Spectral Imaging.

Sin embargo, también presenta ciertos inconvenientes por los cuales la técnica LIBS no está todavía ampliamente implementada en los análisis rutinarios o la industria. Principalmente, el efecto matriz y la baja correlación entre diferentes laboratorios tienen como consecuencia directa que no existen unos procedimientos estándar, por lo que son necesarios un desarrollo y una optimización previos a los análisis. Esto se une a que también presen-

#### 1.4 Características de la técnica LIBS

ta problemas de reproducibilidad y sensibilidades limitadas (mayoritariamente a niveles de parte por millón) comparándola con otras técnicas analíticas convencionales. Actualmente, nuevas estrategias de análisis como la implantación de sistemas de doble pulso mejoran la sensibilidad y límites de detección de la técnica.

En la Figura 1.4, se resumen las características analíticas (color amarillo) como instrumentales (color rojo) de la técnica. Como se puede observar, la fortaleza y aplicabilidad



**Figura 1.4:** Características analíticas e instrumentales de la técnica LIBS, modificada de Laserna et al. (in Press)

de la técnica LIBS radica en la versatilidad que ofrecen sus características instrumentales. Por ejemplo, la posibilidad de realizar análisis y obtener los correspondientes espectros de manera rápida y sencilla, sin necesidad de un tratamiento químico de la muestra junto que en la mayoría de las aplicaciones la adecuación de las muestras es sencilla sin necesidad del uso de químicos; capacidad de realizar un mapeo químico de las muestras, tanto análisis de superficie como de profundidad o la posibilidad de realizar análisis remotos, utilizar equipos portables, automatización de los análisis o incluso el acoplamiento a otras técnicas. Por otra parte, como se ha comentado anteriormente, las debilidades de la técnica LIBS se basan en el menor poder analítico respecto de técnicas convencionales (AAS, ICP-AES, ICP-MS, entre otras), por ejemplo, en cuanto a poder de detección, límites de detección y cuantifica-

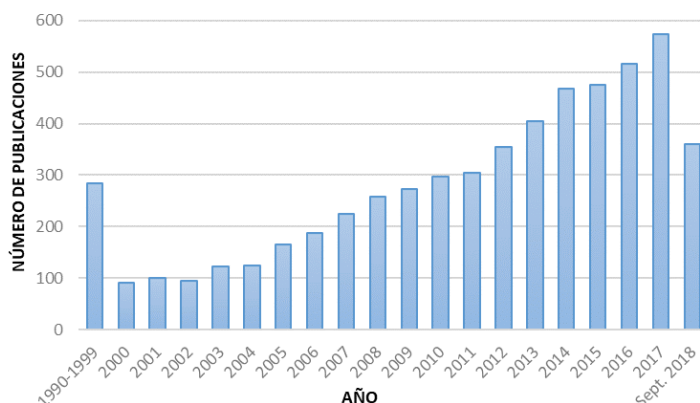
ción, o selectividad. La principal ventaja analítica de LIBS es el análisis multielemental, ya que, todos los elementos de la tabla periódica poseen emisiones propias de emisión en las longitudes de onda de trabajo de esta técnica.

## 1.5. Aplicaciones de la técnica LIBS

Como consecuencia directa de las características de la técnica LIBS, son numerosas las aplicaciones en las que la técnica puede desempeñar un rol importante. Principalmente, la no necesidad de un tratamiento químico previo de la muestra hace de LIBS una técnica potencialmente importante en el ámbito del estudio de muestras geológicas (Harmon et al., 2009; Martín et al., 2010; McMillan et al., 2014) en general, destacando el análisis de muestras arqueológicas (Giakoumaki et al., 2007; Pouli et al., 2005), como cerámicas (Erdem et al., 2008; Melessanaki et al., 2002), o el análisis en el que puede ser inviable la adecuación de las muestras a técnicas convencionales (por ejemplo, necesidad de disolución) como en muestras de obras de arte (Anzano et al., 2009; Brysbaert et al., 2006; Burgio et al., 2001) o pertenecientes a patrimonio histórico o cultural (Clark, 2002). Otra de sus principales fortalezas es la capacidad de la técnica para poder realizar un mapeo químico tanto en superficie (Mateo et al., 2000; Nicolas et al., 2007; Piñon et al., 2013) como en profundidad (Margetic et al., 2001; Novotný et al., 2007) debido a su poder de resolución espacial, permitiendo así el realizar un perfil de profundidades. También es importante destacar la posibilidad de la técnica para realizar análisis a distancia o remotos, alcanzando el extremo de analizar muestras en la superficie de Marte (Knight et al., 2000) o la posibilidad de análisis a tiempo real pudiendo tener gran importancia en aplicaciones en el medio ambiente (Fortes y Laserna, 2010; Gaudiuso et al., 2010; Harmon et al., 2006) o industria (Bol'Shakov et al., 2010; Noll et al., 2001, 2008), entre otras. La posibilidad de una clasificación de muestras o comprobar la adulteración de productos de manera rápida favorece su aplicación en el análisis de muestras alimentarias (Caceres et al., 2013; Moncayo et al., 2017).

Esta gran versatilidad queda manifiesta en el gran incremento de publicaciones, en general desde la entrada del siglo XXI y especialmente durante la última década, como puede verse resumido en la Figura 1.5.

## 1.5 Aplicaciones de la técnica LIBS



**Figura 1.5:** Número de publicaciones LIBS en las últimas décadas. Fuente: Web Of Science, WOS

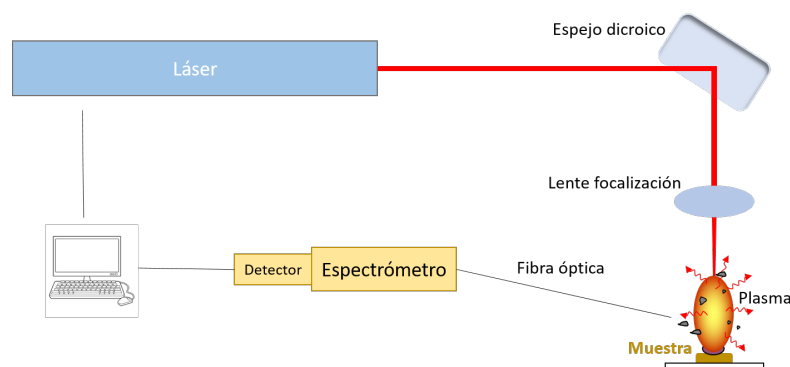
### 1.5.1. Aplicaciones ambientales

Dentro de las áreas de investigación más desarrolladas durante los últimos años, es destacable el uso de la técnica LIBS para el análisis de muestras ambientales (El Haddad et al., 2014; Zorov et al., 2015). Esto es debido a las capacidades instrumentales y, por consiguiente, a las características intrínsecas de la técnica, entre las que destacan las siguientes. La posibilidad de poder realizar análisis en tiempos muy pequeños ( $< 1s$ ), permite realizar mediciones a tiempo real, lo que se traduce en una potente técnica para el análisis de contaminantes en aguas o suelos, facilitando así una rápida y efectiva respuesta para su posterior tratamiento (Gondal et al., 2009; Haider et al., 2015). El análisis rápido junto a la necesidad de realizar un tratamiento químico previo al análisis, hacen de LIBS una técnica muy útil para reducir drásticamente el número de muestras a analizar por otras técnicas convencionales de laboratorio, o realizar una selección o clasificación de muestras previa a análisis de laboratorio (De Lucia Jr y Gottfried, 2011). La necesidad de poca cantidad de muestra y ser una técnica mínimamente invasiva, facilita el proceso de toma de muestra e incluso se puede eliminar este proceso, ya que, es posible su uso en campo o realizar análisis remotos (Cunat et al., 2009; Samek et al., 2000). También se ha demostrado su aplicación en la agricultura, por ejemplo, en la detección de pesticidas (Multari et al., 2013) o en la caracterización de fertilizantes (Nunes et al., 2014) y en su aplicación en plantas de reciclaje como análisis

de control (Xia y Bakker, 2014). Finalmente, la aplicabilidad de la metodología CF-LIBS presenta una gran utilidad para muestras ambientales debido a que, generalmente, es difícil el uso de patrones de calibración o muestras de referencia con matrices similares a las muestras de interés (Herrera et al., 2009; Kumar et al., 2013).

## 1.6. Instrumentación LIBS

Como se ha explicado anteriormente, la técnica LIBS es un método basado en el estudio de la luz generada por un plasma por lo que la instrumentación utilizada es similar a otras que también consisten en espectroscopia de emisión atómica. La característica principal de la técnica es, precisamente, el uso del láser como fuente tanto de ablación del material como de excitación de las especies presentes en las muestras. En la Figura 1.6, se muestra un diagrama con la instrumentación típica empleada en LIBS.



**Figura 1.6:** Diagrama de la instrumentación más extendida para realizar medida LIBS

Los principales componentes son:

- Un láser que genere los pulsos para ablacionar el material y formar el plasma.
- Un sistema de guiado (si es necesario) y focalización del haz láser.
- Un sistema de colección de la luz generada por el plasma que pueden ser lentes, espejos o simplemente una fibra óptica.



## 1.6 Instrumentación LIBS

- Un sistema de detección, comúnmente un espectrómetro más un detector CCD o ICCD.
- Un sistema electrónico o computadora con el cual podremos variar características tales como tiempos de espera y medida, guardar los espectros, etc.

Durante los últimos años, el avance tanto tecnológico como investigador ha permitido la aparición de otras configuraciones experimentales para realizar estudios mediante la técnica LIBS. El más destacado es el uso de un segundo láser, conocido como Double Pulse-LIBS (DP-LIBS), para mejorar así las señales de emisión de las especies de las muestras pudiendo obtener mejores resultados en cuanto a sensibilidad, reproducibilidad o límites de detección y cuantificación.

### 1.6.1. Láser

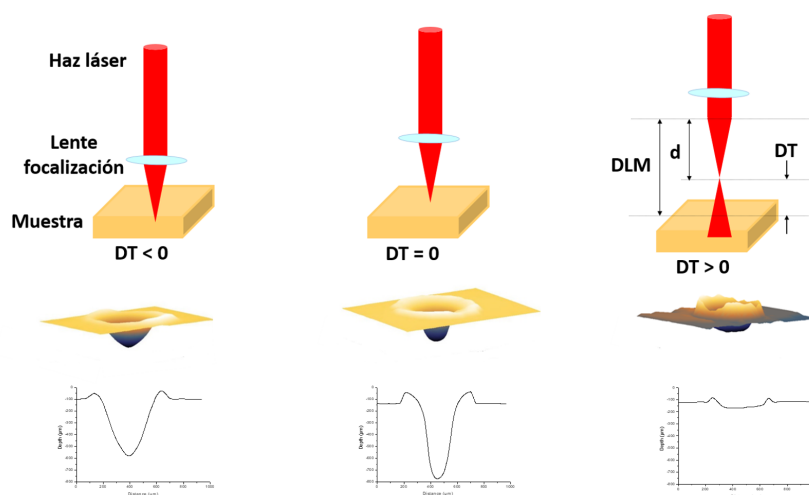
Gracias a las características de la radiación láser, principalmente, intensidad y alta monocromaticidad, el uso del láser ha supuesto un importante avance en la espectroscopia. Actualmente, son numerosas las aplicaciones en las cuales la radiación láser está presente, como, entre otros, su uso en comunicaciones, aplicaciones médicas, militares, fabricación de sensores y un largo etcétera. En la técnica LIBS, los láseres de estado sólido son los más utilizados, siendo el de Nd:YAG el láser más extendido. El medio activo consiste en un cristal de granate de Ytrio ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopado con iones  $Nd^{3+}$ , empleando una lámpara flash (comúnmente de  $Xe$ ) para producir la inversión de población de los átomos de  $Nd$ . A su vez, es necesario el uso de componentes ópticos conocidos como *Q-switch* para el empaquetamiento de pulsos y de esta forma, obtener pulsos reproducibles. Las principales características de este tipo de láser son sus bajos costos de mantenimiento, la versatilidad para trabajar con doble pulso, la generación de haces de buena calidad y la capacidad para usar diferentes longitudes de onda correspondiente a los armónicos del propio material, desde el fundamental que trabaja a  $1064\text{ nm}$  hasta su cuarto armónico a  $266\text{ nm}$ . Otro tipo láser más novedoso es el de  $Ti:Al_2O_3$  el cual es capaz de generar pulsos ultracortos en el orden de  $fs$ . Sus aplicaciones en las medidas LIBS están todavía en su fase inicial debido principalmente a su alto coste. También es posible del uso de láseres gaseosos, como  $CO_2$ ,

de diodo o de excímeros, pero estos tienen aplicaciones mucho más reducidas que los de estado sólido, especialmente, como se ha comentado, los láseres de Nd:YAG.

### 1.6.2. Guiado y captación de la luz

Tras la generación del haz láser, son necesarios una serie de componentes ópticos para así dirigir el pulso láser hasta la muestra y posteriormente recoger la radiación emitida por el plasma. En cuanto al guiado del haz láser hasta la muestra, las opciones más usadas son el uso de espejos dicroicos y/o prismas, aunque también es posible el análisis sin estos complementos, utilizando simplemente una lente de focalización convencional. Otros elementos que pueden ser utilizados son telescopios, aptos para el análisis remoto o por el contrario el uso de microscopios para una mejor focalización.

Uno de los factores a tener en cuenta respecto a la distancia lente focalización-muestra es el parámetro llamado profundidad de campo (DOF), definido como distancia en la que el diámetro del haz es prácticamente constante y, por lo tanto, también su irradiancia. Esto se traduce en que dependiendo de la distancia de trabajo podremos obtener diferentes perfiles de profundidad del cráter generado por el haz láser, mostrado en la Figura 1.7.



**Figura 1.7:** Perfil de profundidades dependiente de la distancia de trabajo ( $DT$ ), donde  $DLM$  es distancia lente-muestra y  $d$  es distancia de la lente focal

## 1.6 Instrumentación LIBS

La captación de la luz del plasma y su transporte hasta el sistema de detección suele producirse directamente a través de una fibra óptica acoplada junto a una lente colectora con o sin necesidad de otros espejos y/o lentes. Tanto el guiado, especialmente debido a la distancia lente focalización-muestra, como la captación de la luz juegan un papel crítico en la medida LIBS, tanto o más que los parámetros del láser o del espectrómetro. Ambas influyen en el rendimiento tanto de la señal generada por el plasma como la misma señal recogida para analizarla posteriormente.

### 1.6.3. Selección espectral

Aunque las posibilidades de selección espectral y, consecuentemente, de las longitudes de onda de trabajo son varias, la más extendida es el espectrómetro. Las razones principales son su alta resolución, tiempo mínimo de integración y amplio rango espectral. Esto permite el trabajo en un amplio rango de longitudes de onda (típicamente en LIBS desde 200-900 *nm* aproximadamente). Por ello, ofrece la posibilidad del análisis simultáneo de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Dentro de la variabilidad existente en el mercado, las configuraciones ópticas más generalizadas para el análisis LIBS son la Czerny-Turner y cada vez más extendida el uso de Echelle Arai et al. (2003); Hilliard (2003).

### 1.6.4. Detección

Los sistemas de detección utilizados en LIBS también pueden ser variados, determinados por la selección del rango espectral: los que usan un sensor como los tubos fotomultiplicadores (PMT), los cuales limitan el número de líneas detectadas tienen aplicaciones muy concretas. Más extendidos son aquellos que tienen varios sensores como los fotodiodos en línea (PDA), dispositivos de inyección de carga (CID) y los de acoplamiento de carga (CCD). Actualmente, la opción más utilizada para el análisis LIBS es, indudablemente, las ICCD (Intensificadas), que ofrece una mayor sensibilidad y proporciona un mayor rango dinámico, generar retrasos y puertas de lectura. En este sentido, Carranza et al. (2003) observaron un notable incremento en los ratios señal/ruido con ICCD respecto de CCD. Otra ventaja operacional que ofrecen estos detectores es la posibilidad de promediar espectros

por lo que permite compensar las variaciones experimentales entre diferentes pulsos láser.

## 1.7. Análisis Cualitativo

El componente básico de un análisis LIBS es la generación de un espectro de emisión mediante la formación de un plasma y su posterior estudio espectroscópico, en el cual se produce la emisión de luz característica de los elementos excitados que conforman la muestra. Son varios los factores que influyen en la identificación de las señales en el espectro, pero, en todos los casos, el parámetro fundamental para tal propósito es la longitud de onda. Para la asignación de las señales de emisión en los espectros LIBS en esta tesis, se ha empleado la base de datos que ofrece *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que también proporciona datos relativos al estado de ionización, intensidad relativa, energía de los estados involucrados, entre otros. A su vez, la nomenclatura usada para diferenciar átomos neutros es (*I*) respecto de los ionizados, una ionización (*II*) o varias (*III*), (*IV*), etc. También se deberán tener en cuenta las señales de moléculas simples que se producen por la recombinación de átomos en el plasma durante su enfriamiento, especialmente si se trabaja con aire.

Es importante destacar que el sistema experimental y en particular el tipo de sistema de detección es el principal condicionante para realizar un estudio mediante LIBS. Esto es consecuencia de la complejidad, dependiente de la muestra a analizar, que puede tener un espectro donde en ocasiones pueden producirse errores de identificación debido a interferencias espectrales de otros elementos o que la concentración del elemento esté por debajo del límite de detección. Teniendo esto en cuenta, las principales estrategias para un estudio cualitativo mediante LIBS se basan principalmente en la presencia (o ausencia) de determinados elementos y, como consecuencia de esto, la clasificación de materiales.

Se deben tener en cuenta varios aspectos para proceder a la asignación de las señales de emisión con el elemento en cuestión, ya que, en la mayoría de ocasiones, cada elemento posee numerosas señales con intensidades dispares. A continuación, se presentan los más importantes (Cremers y Radziemski, 2006):

### 1.7 Análisis Cualitativo

- Conocimiento previo de la muestra: la sencillez o complejidad de la lectura de un espectro LIBS en muchas ocasiones radica en la información de la muestra previa al análisis, del mismo modo que en la naturaleza de la misma.
- Intensidades relativas: ayudan a guiar y conocer qué líneas son las más intensas de cada elemento, así como su relación entre ellas.
- Estado de ionización: principalmente, las señales de emisión que encontraremos en un espectro LIBS serán las correspondientes a su especie neutra y/o su primera ionización.
- Condiciones experimentales: no solo las características del láser o el sistema de detección son factores que valorar sino también el uso de atmósferas de gases como *Ar*, *He* o *N<sub>2</sub>* o incluso realizar análisis al vacío que afectan a la temperatura y densidad electrónica del plasma y, por lo tanto, afectan al espectro obtenido.
- Observación de múltiples señales de emisión: en relación con las intensidades relativas de las señales, es común la identificación de elementos mediante sus líneas de emisión más intensas en diferentes zonas del espectro.

Finalmente, en la web de NIST se ha añadido una interfaz por la que es posible generar un espectro LIBS de uno o varios elementos en el cual se muestran las señales más intensas de las diferentes especies (neutras e ionizadas) de dichos elementos. Estos espectros son dependientes de la densidad electrónica y temperatura que supuestamente tendría el plasma, así como de la concentración porcentual en la muestra o la sección del espectro que se quiera estudiar.

Conocer la presencia o ausencia de uno o varios elementos o las diferentes concentraciones de uno o varios elementos en las muestras, puede resultar una herramienta útil para la clasificación o discriminación de diferentes materiales. Para tal propósito, existen varias estrategias de investigación que comprenden desde el estudio de un conjunto de líneas de emisión en una determinada zona del espectro (Moncayo et al., 2016) o en su totalidad (Guirado et al., 2015), la aplicación de modelos quimiométricos (Manzoor et al., 2014) hasta el

estudio de ratios de las señales de diferentes elementos que conforman la muestra (Yu et al., 2016). Independientemente de la metodología aplicada y de las muestras estudiadas, estas líneas de investigación se basan en la rápida discriminación y clasificación de las muestras, gracias a las señales características de los elementos en un espectro LIBS, *huella dactilar*, por lo que es posible discriminar y diferenciar cualquier tipo de material (vino, bacterias, suelos, plásticos, pigmentos, y un largo etcétera). Las ventajas principales que ofrece la técnica LIBS para este tipo de clasificación de muestras, se basan en la rapidez del análisis, facilidad de adecuación de las muestras sin necesidad, en la mayoría de casos, de utilizar reactivos químicos ahorrando tiempo y costos y la poca cantidad de muestra necesaria, análisis micro destructivo.

## 1.8. Análisis cuantitativo

Durante las últimas décadas, la investigación y la aplicabilidad de la técnica LIBS han estado enfocadas en conocer y mejorar su capacidad analítica para realizar análisis cuantitativos (o semicuantitativos) multielementales. Son varios los factores que determinan la robustez, reproducibilidad y precisión en una medida mediante LIBS, desde aquellos que dependen directamente del sistema experimental, como energía láser o parámetros del sistema de detección, hasta los que dependen de las condiciones experimentales y la muestra como, por ejemplo, los relacionados con la atmósfera utilizada, el efecto matriz, la uniformidad de la muestra o la distancia lente-muestra, entre otras. Todos ellos, por tanto, afectan a la cantidad y composición del material ablacionado de la muestra (Anzano et al., 2008). Con la finalidad de simplificar los procesos involucrados en la medida, en la mayoría de los casos, el análisis cuantitativo LIBS se desarrolla bajo la asunción de las tres siguientes suposiciones (Russo, 1995): En primer lugar, la composición del plasma es representativa de la muestra. Segundo, las líneas espectrales medidas son ópticamente finas. Por último, el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (LTE) durante el tiempo de medida.

Una ablación se considera estequiométrica si la vaporización de todos los elementos se produce manteniendo las proporciones de la muestra dentro de un plasma homogéneo. Chan y Russo (1991) demostraron que una ablación láser es estequiométrica si se alcanzan valores

### 1.8 Análisis cuantitativo

de densidad de energía del orden de  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , normalmente alcanzado en la medida LIBS (Thorpe, 1975). La gran complejidad sobre el control de la homogeneidad del plasma radica en que éste es un sistema dinámico en evolución que interacciona con el medio que le rodea y presenta zonas con temperaturas variables. Sin embargo, se deduce que estas variaciones son menos drásticas en el centro del plasma, más caliente y menos influenciado por el entorno.

La obtención de señales ópticamente finas implica que no estén afectadas por el efecto de autoabsorción. Este fenómeno se produce en el núcleo del plasma debido a la alta densidad de átomos excitados, y, principalmente, se producen cuando los estados electrónicos involucrados son muy bajos o son líneas de resonancia (estado fundamental) y, por lo tanto, pueden reabsorber la radiación emitida por otros átomos del mismo elemento. En diferentes estudios, se ha realizado la cuantificación de este fenómeno, por ejemplo, Aragon et al. (2001) desarrollaron un modelo en el que se predecía la influencia de la autoabsorción mediante el estudio de parámetros atómicos de la transición de las líneas y la temperatura del plasma. Por otra parte, El Sherbini et al. (2005) cuantificaron el efecto de autoabsorción a partir de la densidad electrónica y los coeficientes de Stark de las líneas con posibilidad de ser autoabsorbidas. Finalmente, también es posible el uso de la relación de intensidades de líneas del mismo estado de ionización comparando los valores teóricos frente a los experimentales (Bredice et al., 2006) o el uso de líneas de emisión del mismo multiplete (Amamou et al., 2002).

A pesar de las diferentes estrategias para la cuantificación y corrección del efecto de autoabsorción, existen una serie de consideraciones presentadas por De Giacomo et al. (2012) para la correcta selección de líneas espectrales ópticamente finas, entre las que destacan:

- Descartar señales que involucren estado fundamental.
- Evitar transiciones de elementos mayoritarios cuyos niveles de energía inferiores estén por debajo de  $6000 \text{ cm}^{-1}$ .
- No incluir transiciones con coeficientes de emisión espontánea menores de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .
- Descartar señales con intensidades relativas muy altas (posible sobreestimación).

Por último, para definir el LTE en el plasma LIBS, se han de tener en cuenta los siguientes pretextos: la duración del plasma es larga comparada con la del pulso láser y con el tiempo de emisión de las diferentes especies y, por otro lado, que los procesos de colisión de los electrones son el mecanismo predominante sobre los procesos radiativos en el seno del plasma. En este estado de equilibrio, es posible encontrar una temperatura que satisface las distribuciones de Boltzmann, Saha y Maxwell, por lo que será posible determinar los parámetros físicos del plasma, temperatura ( $T$ ) y densidad electrónica ( $N_e$ ) (Thorpe, 1975), explicado en más detalle en el siguiente apartado.

Si se cumplen estas suposiciones y asumiendo que la población de los niveles excitados de cada especie obedece a la distribución de Boltzmann (bajo condiciones de LTE), podemos definir la intensidad de la línea de emisión en cuestión,  $I_{ij}$ , como:

$$I_{ij} = A_{ij}g_i \frac{FC^S}{U^S(T)} e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (1.3)$$

donde  $A_{ij}$  y  $g_i$  son la probabilidad de transición y el peso estadístico del nivel superior respectivamente,  $F$  es un parámetro experimental que depende de la eficiencia óptica del sistema, así como de la densidad total y el volumen del plasma,  $U^S(T)$  es la función de partición de la especie emisora  $S$  a la temperatura  $T$ ,  $C^S$  es la concentración de la especie emisora en el plasma,  $E_i$  es la energía de excitación y  $k$  es la constante de Boltzmann.

La forma más sencilla y directa de realizar un análisis cuantitativo es mediante la respuesta de una, o varias, línea de emisión a una concentración determinada. Para generar las curvas de calibrado, es necesario el uso de patrones de calibración o muestras de referencia con una concentración conocida y una matriz similar a la muestra problema. Sin embargo, es común que el elemento de interés se comporte de forma diferente en los patrones y en la muestra, produciéndose así el llamado efecto matriz. Con la finalidad de reducir este efecto, se puede utilizar la normalización con estándar interno, ya sea un elemento añadido externamente a la muestra (de Oliveira Borges et al., 2018), utilizando la relación entre dos elementos presentes en la muestra (Marin-Roldan et al., 2013) o entre la propia señal del elemento y el ruido de fondo (Senesi et al., 2009).

Finalmente, por medio de CF-LIBS, es posible la cuantificación de un elemento mediante el estudio de los parámetros físicos del plasma, es decir, no es necesario el uso de



patrones de calibración o muestras de referencia, ni el conocimiento previo de la concentración de un elemento, descartando así cualquier error de cuantificación debido al efecto matriz.

### 1.8.1. Calibración libre - LIBS (Calibration Free, CF-LIBS)

Desarrollado por primera vez por Ciucci et al. (1999), este procedimiento se basa en el estudio de los parámetros físicos del plasma para realizar una cuantificación multielemental. Este nuevo método es presentado como alternativa a la calibración convencional y así evitar posibles desviaciones producidas por el efecto matriz debido a la gran complejidad que en numerosas ocasiones se presenta para la obtención y/o fabricación de patrones de calibración semejantes a las muestras. Para su correcta utilización, es necesario el cumplimiento de las tres suposiciones explicadas anteriormente: obtener un plasma representativo de la muestra (ablación estequiométrica), ópticamente delgado y estar bajo condiciones de LTE.

Existen diferentes procedimientos para la verificación de la obtención de un plasma ópticamente fino. Éstos se basan en la medida de la intensidad de multipletes de ciertos elementos,  $N(I)$  (Radziemski et al., 1983) o  $O(I)$  (Mao et al., 1995), o, de manera más sencilla, por la relación de intensidades mediante coeficientes de Einstein de un mismo elemento. Sin embargo, hay que tener especial cuidado con la selección de las líneas de emisión para detectar aquellas con más probabilidad de estar afectadas por procesos de autoabsorción. El uso de estas señales afectaría al cálculo de la temperatura del plasma y, consecuentemente, al cálculo de las concentraciones elementales. Estos procesos de autoabsorción pueden corregirse mediante métodos algorítmicos, explicados en detalle por Bulajic et al. (2002); Tognoni et al. (2006), aunque, en ocasiones, la aproximación más correcta es no utilizar estas señales para la cuantificación, especialmente cuando tenemos la posibilidad de seleccionar otras líneas de emisión no afectadas de la misma especie (Corsi et al., 2002).

Para realizar la comprobación acerca de las condiciones de LTE del plasma durante el tiempo de medida, se deberán cumplir tres criterios a posteriori, es decir, necesitaremos conocer previamente los parámetros físicos del plasma.

### Cálculo densidad electrónica ( $N_e$ )

Habitualmente, el procedimiento para la determinación de la densidad electrónica es a través del ensanchamiento de líneas por efecto Stark (Ageev et al., 2010) y es el que se ha desarrollado en la realización de esta tesis, por lo tanto, es el único que se detallará. Los otros dos métodos son mediante desplazamiento por el efecto Stark (Zhigilei et al., 2009) y el obtenido a través de la ecuación Saha-Boltzmann (Grant y Paul, 1990).

El ensanchamiento Stark es consecuencia de los choques que se producen en el seno del plasma entre los átomos emisores con electrones e iones, produciéndose así un desplazamiento de la longitud de onda y un ensanchamiento de la línea de emisión. Aunque existe también una contribución del efecto Doppler sobre el ensanchamiento de la línea, éste puede ser despreciado ya que es mucho menor que el producido por ensanchamiento Stark.

La selección de la línea para este cálculo deberá tener en cuenta la necesidad de ser una señal que no se vea afectada por el efecto de autoabsorción, tenga buena relación señal/ruido y que esté libre de interferencias de otras señales. Comúnmente, la línea del átomo de hidrógeno a 656.3 nm es la más idónea, no solo por las tres razones anteriormente mencionadas, sino también por la sencillez del cálculo respecto de los átomos con más de un electrón (referimos al lector a (Griem, 2005) para obtener más información acerca de este último caso). Para el átomo de H, el efecto Stark es lineal y debido a que, en general, el ensanchamiento Stark e impacto electrónico son predominantes en las condiciones de medida, podemos obtener la densidad electrónica por la siguiente expresión:

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_{FWHA}}{2W} \times 10^{16}(\text{cm}^{-3}) \quad (1.4)$$

donde  $\Delta\lambda_{FWHA}$  es la anchura máxima a mitad de pico (*Full Width at Half Area*, FWHA) y  $W$  es un parámetro de impacto electrónico el cual depende suavemente de la temperatura y se encuentra tabulado en Griem (2005).

### Determinación de la temperatura del plasma

Los procedimientos más destacados para calcular la temperatura de un plasma que se encuentra en equilibrio termodinámico se basan en el uso de las ecuaciones de Boltzmann

y Saha-Boltzmann. La temperatura puede determinarse a través de la intensidad relativa de dos líneas de emisión del mismo elemento y estado de ionización, pero diferentes niveles energéticos según la siguiente expresión:

$$T = \frac{E_i - E_m}{k \ln \left( \frac{I_{mn} g_i A_{ij}}{I_{ij} g_m A_{mn}} \right)} \quad (1.5)$$

Este método permite de forma sencilla realizar una aproximación de la temperatura del plasma, por la cual, la incertidumbre de esta determinación puede calcularse según:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{\Delta E} \frac{\Delta R}{R} \quad (1.6)$$

donde  $R$  es el ratio de las intensidades y  $\Delta R$  es la incertidumbre asociada a ese ratio. Para determinar un valor de la  $T$  con mayor exactitud, es posible utilizar la ecuación de Boltzmann mediante la cual se relacionan las intensidades de un mayor número de señales (mismo elemento y estado de ionización). A partir de 1.1, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \left( \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = \ln \left( \frac{FC^S}{U^S(T)} \right) - \frac{E_i}{kT} \quad (1.7)$$

La representación gráfica del término de la izquierda de la ecuación frente a  $E_i$  proporciona una recta cuya pendiente es  $-1/kT$  siendo posible el cálculo de esta temperatura vía regresión lineal.

Debido a que en el espectro LIBS podemos encontrar señales del mismo elemento con distintos estados de ionización, es posible realizar el cálculo de la temperatura a partir de la combinación de las distribuciones de Saha (ionización) y Boltzmann (excitación). La forma más habitual es mediante la siguiente relación, ya linealizada:

$$\ln \left( \frac{I_{ij}^{II} A_{mn}^I g_m^I}{I_{ij}^I A_{ij}^{II} g_i^{II}} \right) = \ln \left( \frac{2(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{N_e h^3} \right) - \frac{E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_i^{II} - E_m^I}{kT} \quad (1.8)$$

donde  $I$  y  $II$  denotan parámetros atómicos e ionizados respectivamente,  $E_{ion}$  es el potencial de la primera ionización,  $\Delta E_{ion}$  es un parámetro corrector. De la misma forma al usar la ecuación de Boltzmann, representando gráficamente el logaritmo del ratio de ambas especies en función de sus diferencias energéticas, es posible obtener una pendiente cuyo valor es igual a  $-1/kT$ . En este caso, como podemos apreciar, la corrección de la ordenada

depende de la densidad electrónica y de la propia temperatura, por lo que es necesario el previo cálculo de  $N_e$  y aplicar procesos iterativos hasta que la pendiente de la recta no se vea modificada. Este método, aunque pueda resultar más tedioso, ofrece mejores resultados debido a la obtención de menores incertidumbres.

Finalmente, es destacable la posibilidad de realizar la representación gráfica de varios elementos simultáneamente para así poder obtener un valor promedio de la temperatura con diferentes elementos.

### Comprobación de LTE

Para garantizar que la medida se realiza bajo condiciones de equilibrio termodinámico, es necesario aplicar los siguientes criterios:

**Criterio de McWhirter** Como se ha explicado anteriormente, los procesos de colisión de los electrones en el plasma han de predominar sobre los radiativos, siendo necesario, por tanto, un alto valor de densidad electrónica. De acuerdo al criterio de McWhirter, existe un valor crítico de por el cual estos procesos de colisión son diez veces superiores a los radiativos y debe cumplirse (Cristoforetti et al., 2010):

$$N_e \geq 1,6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (1.9)$$

donde  $\Delta E$  es la mayor diferencia de energía entre los niveles de transición y  $T$  la propia temperatura del plasma. Generalmente, este valor crítico toma valores entre  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , normalmente alcanzado en la medida LIBS.

Este criterio es necesario, pero no exclusivo y consecuentemente, también se deben de cumplir otros dos criterios: las temperaturas de excitación e ionización calculadas por Boltzmann y Saha-Boltzmann, respectivamente, deben ser iguales, así como la comparación de la distribución de Boltzmann teórica frente a la experimental.

## Capítulo 2

# Instrumentación

Los componentes principales son de un láser, prismas, espejos, fibras ópticas para direccionar y focalizar el haz láser sobre la muestra y un sistema de posicionamiento de muestra que permita el análisis sobre diferentes puntos de la superficie de la misma. En el instante que se sobrepasa el umbral de ablación del material debido a la radiación láser, se producen una serie de procesos (absorción, vaporización, atomización, excitación), por los cuales se forma el plasma y, finalmente, la recombinación de las especies dentro del mismo. Por lo tanto, es necesario el uso de sistemas ópticos (principalmente mediante espejos y fibras ópticas) para coleccionar y dirigir la luz del plasma hasta el sistema de separación y detección de las señales de emisión producidas por las especies que conforman la muestra (espectrómetro más detector).

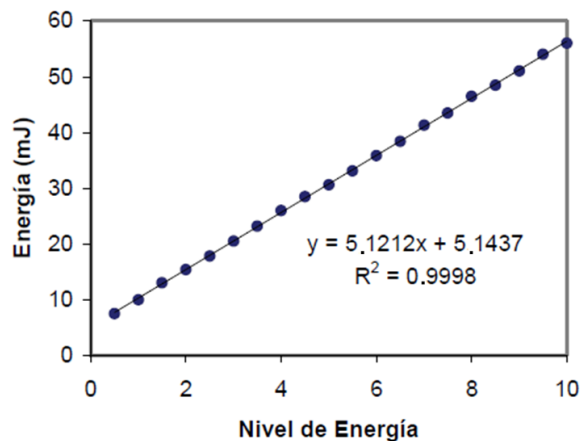
### 2.1. Sistemas experimentales

Durante el desarrollo de esta tesis, se ha utilizado un láser de Nd:YAG, y dos espectrómetros, con sus propios detectores, proporcionando dos sistemas experimentales, cuyas características se discutirán a continuación. El montaje precisa de un láser de diodos (Andor, HE-OPI-0009, [www.andor.com](http://www.andor.com)) para la correcta lectura del plasma. Para ello, se acopla este láser a un extremo de la fibra óptica, instalada previamente en el sistema experimental, y se ajusta su luz para, posteriormente, recoger la información del centro del plasma formado

sobre la superficie de las muestras.

### 2.1.1. Láser

El láser empleado es un láser Quantel, modelo Ultra CFR, cuyas principales características son: longitud de onda de trabajo de  $1064\text{ nm}$ , duración de pulso de  $7.7\text{ ns}$  y una energía máxima aproximada de  $50\text{ mJ}$ , como se muestra en la Figura 2.1. Este láser está



**Figura 2.1:** Relación del nivel de energía del panel del control del láser con la energía real del haz láser

acoplado a una cámara de análisis (LIBS-SC, Ocean Optics) en la que introduce la muestra y se coloca sobre un portaobjetos que puede desplazarse en los ejes  $x$  e  $y$ , mientras que el eje  $z$  está asociado con el desplazamiento de una guía en la que se encuentra la lente de focalización,  $150\text{ mm}$  distancia focal y unas dimensiones de  $25\text{ mm}$  de diámetro y  $10\text{ mm}$  de grosor; en este equipo no se precisa de sistema de guiado, el haz láser se focaliza directamente sobre la superficie de la muestra de interés a través de la mencionada lente de focalización. Este sistema también permite el análisis con diferentes atmósferas, ya que, está instalado un tubo por el cual es posible la aplicación de un flujo constante de gas. Otra ventaja del uso de este sistema láser más cámara de análisis es la mayor facilidad para recolectar y transportar la luz del plasma, directamente a través de una fibra óptica acoplada a un colimador, hasta el espectrómetro.

### 2.1.2. Cámara de análisis

La atmósfera en la cual se forma el plasma tiene un rol importante en las medidas LIBS, ya que, tiene una fuerte influencia en las distribuciones espaciales de temperatura y densidad electrónica. Esta influencia se debe, principalmente, a dos razones: el efecto de apantallamiento producida por la absorción de la energía del láser por los electrones del gas ionizado y la interacción entre la pluma, formada por la ablación del material, y la atmósfera que le rodea (Hermann et al., 2014). Es por ello que en la literatura podemos encontrar el uso de diferentes gases, *He*, *Ne*, *Ar*, aire, etc., para realizar las medidas LIBS (Gondal y Khalil, 2012), siendo el *Ar* el gas que presenta mejores características, independientemente de las condiciones de irradiación. Las principales mejoras del uso de atmósfera de *Ar* radican en la obtención de un plasma con mayores valores de temperatura, densidad electrónica y, además, una distribución espacial de las mismas más homogénea (Wang et al., 2012), así como tiempos de enfriado y recombinación más largos, lo que permite operar con tiempos de medida mayores. El espectro generado es de mayor calidad debido a un aumento en el valor del ratio señal-ruido y, en consecuencia, mejora los límites de detección y cuantificación de los elementos minoritarios (McNaghten et al., 2009). Por último, no interfiere en las señales de emisión propias de los metales, las líneas principales del *Ar* están comprendidas entre aproximadamente 700 y 850 *nm*, y elimina las posibles interferencias de las señales propias de los elementos atmosféricos, así como la interacción de estos con la pluma del plasma.

El tubo, por el cual se aplica el argón, se sitúa a unos 5-10 *mm* respecto de la zona donde se formará el plasma, con un ángulo de 45° , para asegurarnos que el aire de alrededor quedará desplazado por el flujo de *Ar*. Para la obtención de medidas es necesario que la cámara de análisis esté cerrada herméticamente, por lo que no se producen corrientes o flujos de aire entre el exterior y el interior de la cámara.

### 2.1.3. Espectrómetros, detectores y fibras ópticas

En los experimentos realizados en el transcurso de esta tesis, han sido dos los espectrómetros empleados dependiendo de las condiciones instrumentales necesarias para cada aplicación: Czerny-Turner (Ocean-Optics LIBS2500plus) y Echelle (Andor Mechelle

ME5000). Aunque ambos equipos utilicen fibra ópticas diferentes, como se explicará a continuación, se emplea la misma lente colimadora (74-UV Ocean Optics) para la colección de la luz del plasma, formada por una lente de sílice  $f/2$  para 200-2000  $nm$  con un valor de distancia focal igual a 10  $mm$  y 5  $mm$  de diámetro.

El espectrómetro con configuración Czerny-Turner permite el análisis desde 200-980  $nm$  con una resolución aproximada de 0.1  $nm$ . El sistema de detección utiliza dos espectrómetros HR2000+ (High-resolution Miniature Fiber Optic Spectrometers), ambos con una anchura de rendija de 10  $\mu m$ , cada uno acoplado con una CCD (2048-element linear CCD array) cuyos parámetros de tiempo de espera y medida están fijados. La fibra óptica utilizada es de tipo bifurcada con un orificio de entrada de 600  $\mu m$  (Ocean-Optics QBIF600-UV-VIS, *Premium Bifurcated Fiber*, UV/VIS, 2  $m$ , ATO).

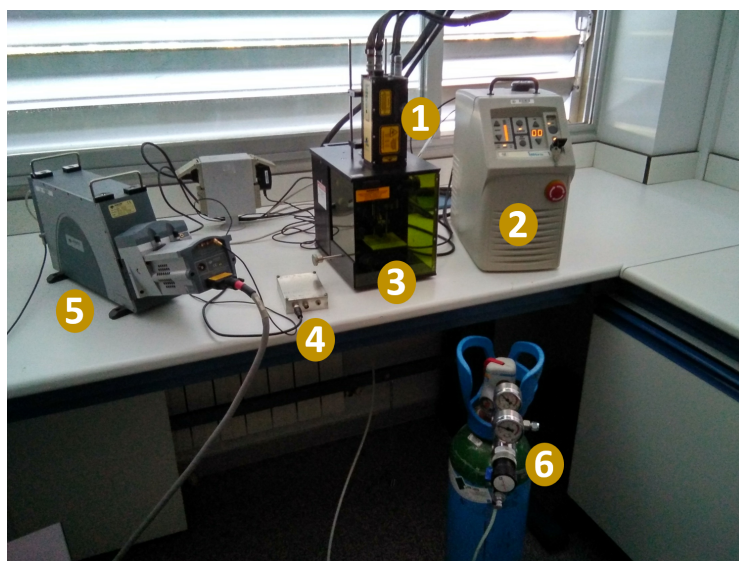
El espectrómetro Echelle (195  $mm$  de longitud focal,  $F/7$ ,  $\lambda/\Delta\lambda$  5000) tiene acoplado una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734, 1024x1024 píxeles, 13.6x13.6  $\mu m^2$  por píxel, 18  $mm$  de diámetro intensificado). En la utilización de este equipo, es necesaria la optimización de parámetros instrumentales como la ganancia, tiempos de espera y medida del detector, el tiempo necesario para tomar cada espectro y el tipo de medida (se pueden generar espectros a tiempo real, por medida única, por acumulación de medidas, de forma interna o externa, etc.). Este sistema es calibrado previamente a cada uso con una lámpara de Hg:Ar (Ocean Optics, HG-1, líneas *Hg-Ar* comprendidas entre 253-922  $nm$ ) operando de manera interna, por acumulación de cinco medidas y con unos tiempos de espera y de medida de 0 s y 13.6  $ms$  respectivamente. En este caso, la fibra óptica posee un diámetro de entrada de 50  $\mu m$  (Ocean-Optics QP50-2-UV-BX, UV/VIS, *High OH Content*, 2  $m$ ).

La principal diferencia entre estos dos equipos radica en la en la gran resolución del espectro que genera la Echelle + ICCD (aproximadamente 26700 píxeles comprendidos entre 200 y 980  $nm$ ) respecto al sistema Czerny-Turner + CCD (aproximadamente 4000 píxeles comprendidos entre 200 y 840  $nm$ ). Por esta razón, el espectrómetro Echelle se ha empleado para desarrollar la metodología calibración libre, en la que es necesaria una gran cantidad de señales.

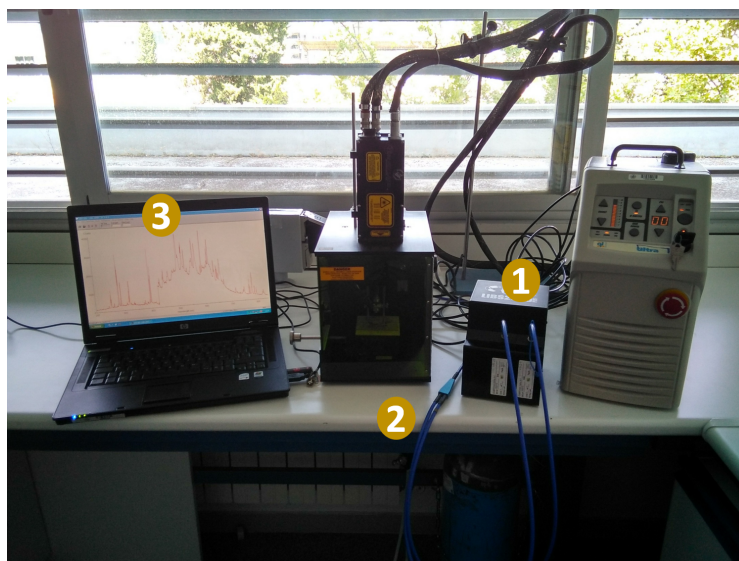
En las Figuras 2.2, 2.3 y 2.4 se muestra en detalle la instrumentación utilizada.



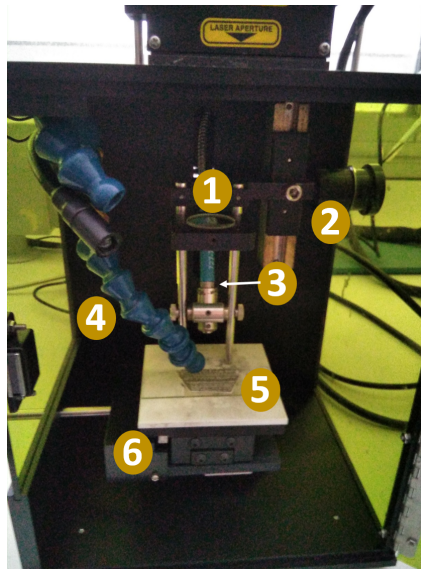
## 2.1 Sistemas experimentales



**Figura 2.2:** Sistema LIBS SC-Echelle. #1 Láser Nd:YAG (Quantel), #2 Fuente alimentación y panel de control del láser, #3 Cámara de análisis. #4 Disparador, #5 Echelle + ICCD y #6 Argón



**Figura 2.3:** Sistema LIBS SC-Czerny Turner. #1 LIBS2500plus + CCD, #2 Fibra óptica y #3 La activación del láser se realiza a través del software



**Figura 2.4:** #1 Lente de focalización, #2 Guía para variar distancia lente-muestra, #3 Fibra óptica + colimador, #4 Tubo de suministro de argón, #5 Muestra y #6 Portamuestras

## 2.2. Instrumentación microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Para complementar la caracterización de las muestras, se ha desarrollado, en el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, análisis de microscopía electrónica (FESEM). El microscopio, Carl Zeiss MERLIN, presenta las siguientes características: cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente, opera con voltajes de aceleración comprendidos entre 0.02 y 30 kV y tiene incorporado varios detectores: de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara, EDS para espectroscopia de rayos X de dispersión de energía, EBSD para el análisis de diagramas de difracción de electrones dispersados o STEM que combina el análisis de los electrones dispersados como los rayos X emitidos por la muestra debido al bombardeo de electrones.

Comparado con SEM, FESEM proporciona imágenes más claras, menos distorsionadas, con una resolución entre tres y seis veces mejor y también permite realizar un estudio morfológico y semicuantitativo de las muestras (Gnanamoorthy et al., 2014; Jena et al., 2015).

## Capítulo 3

# Caracterización de diatomitas

### 3.1. Introducción

Las diatomitas o tierra de diatomeas son rocas sedimentarias formadas por esqueletos fosilizados de algas microscópicas denominadas diatomeas. Estos esqueletos pueden encontrarse con formas muy distintas como esferas, agujas, discos, etc. Se caracterizan por estar constituidas principalmente por sílice amorfa ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) complementada con cantidades variables de feldespatos, cuarzos, arcillas, entre otros. En cuanto a las propiedades físicas de esta roca, sus características principales pueden resumirse en: poseen una alta permeabilidad (0.1 – 10  $mD$ ) y porosidad (35 – 65 %) (Hoffman y Kovscek, 2005), alta área superficial (Gao et al., 2005; Hassan et al., 1999; Murer et al., 1997), tamaño de partícula que puede variar desde los 10 hasta los 200  $\mu m$ , bajos valores de conductividad térmica y densidades comprendidas entre 80 y 250  $g/L$  (Aivalioti et al., 2012; Al-Ghouti et al., 2005). Adicionalmente, la presencia de agua condiciona propiedades de la diatomita como la solubilidad, hidrofobia, acidez, intercambio iónico y capacidad para la adsorción (Bakr, 2010; Mohamedbakr y Burkitbaev, 2009; Yuan et al., 2004).

Su bajo precio, gran abundancia y propiedades físicas y químicas como permeabilidad, porosidad, ser químicamente inerte y gran capacidad de adsorción (Sheng et al., 2012), permiten que la diatomita pueda tener un gran número de posibles aplicaciones. Este material es ampliamente utilizado para actividades industriales como filtros (Şan y İmaretli, 2011),

para la eliminación de químicos en aguas residuales (Al-Ghouti et al., 2003) o como soporte catalítico (Bahramian et al., 2008; Huang et al., 2012). Los principales factores que determinan la calidad de este material como catalizador son la distribución de tamaño de poro, densidad y cantidades de impurezas (arcillas, cuarzo, feldespato, etc.) (Wang et al., 2013). La reducción de las mencionadas impurezas puede mejorar dichas propiedades por lo que se han desarrollado varios métodos para tal propósito (Ediz et al., 2010; Liu et al., 2013; Şan et al., 2009; Zhang et al., 2013). Generalmente, el lavado ácido ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ ) con diferentes concentraciones y/o temperaturas y la calcinación son los métodos más extendidos, aunque también pueden usarse agentes alcalinos, como  $NaOH$  (Al-Ghouti et al., 2005). El lavado ácido permite la eliminación parcial o total de los compuestos alcalinos, alcalinotérreos y hierro mientras que la sílice y alúmina (u otros compuestos de aluminio) se ven afectados débilmente por el dicho lavado ácido a temperatura ambiente (Goren et al., 2002).

Debido a la dependencia entre el contenido de las impurezas y los posibles usos industriales de la diatomita, es esencial una adecuada caracterización del material. Como se ha mencionado en el Capítulo 1, la técnica LIBS ofrece varias características tanto operacionales como analíticas para el análisis de muestras geológicas entre las que destacan (Cremers y Radziemski, 2006; Musazzi y Perini, 2014): técnica robusta, simple y rápida, análisis  $\mu$ -destrutivo lo que permite el análisis de la misma muestra por otras técnicas, no es necesario un pretratamiento químico para adecuar la muestra a la técnica, posibilidad de realizar estudios de superficie o de profundidad (Fortes et al., 2012; García-Escárzaga et al., 2015), entre otras.

La composición de muestras de rocas como la diatomita puede ser determinada por varias técnicas como FTIR, XRD, ICP-AES o ICP-MS (Ilia et al., 2009). La principal ventaja sobre la aplicabilidad de la técnica LIBS respecto de estas técnicas analíticas es la no necesidad de disolución de la muestra previa al análisis; este hecho hace de LIBS una técnica ideal para la caracterización de muestras sólidas de difícil disolución, como las diatomitas, formadas principalmente por  $SiO_2$ .

LIBS es ampliamente utilizado para la caracterización y cuantificación de concentración

### 3.2 Experimental

o ratios de elementos en muestras geológicas (Harmon et al., 2009). Entre de las razones del uso de LIBS destaca que cada elemento de la tabla periódica emite luz en el rango medido por LIBS (200 – 900 nm). Por ello, se han propuesto diferentes enfoques para la cuantificación de gran variedad de elementos en diferentes muestras geológicas (Qiao et al., 2015). Algunos de estos ejemplos son: determinación de *Cr*, *Cu*, *Mn*, *Ni* y *Fe* en minerales mediante normalización (Bolger, 2000); análisis de *Fe*, *Ca* y *Mg* en minerales con *Ar* como standard interno (Lasheras et al., 2013) o la cuantificación de *Fe*, *Mg*, *Si*, *Mn*, *Al*, *Ca* y *Ti* en muestras certificadas (Motto-Ros et al., 2008).

En este trabajo, se han establecido las diferencias composicionales entre la diatomita natural y su producto tras el tratamiento, por medio de la identificación de sus componentes metálicos (*Al*, *Ca*, *Fe*, *K*, *Mg*, *Na* y *Si*) así como la cuantificación de *Ca*, *K* y *Mg* aplicando una calibración externa y se ha evaluado el efecto del lavado ácido y la irradiación por microondas que afectan a las posibles aplicaciones de este material. Para completar la caracterización de ambas muestras, se ha desarrollado un estudio morfológico y micro estructural de ambas muestras mediante microscopía electrónica (FESEM) que proporciona información topográfica y elemental con ampliaciones comprendidas entre 10x y 300000x.

## 3.2. Experimental

### 3.2.1. Instrumentación

El montaje utilizado para este trabajo consistió en el sistema LIBS SC-Czerny Turner. Los parámetros a modificar en el *set-up* son la energía láser y la distancia entre la lente de focalización y la muestra, siendo 45° el ángulo formado entre la fibra de vidrio y la muestra. Una energía de 35 mJ y una distancia de aproximadamente 95 mm ofrecieron la mejor respuesta para la obtención del espectro, sin llegar a saturar la CCD y sin tener problemas de reproducibilidad para las señales menos intensas.

Para caracterizar la muestra natural, se realizaron 100 medidas en diferentes posiciones de la superficie para obtener un único espectro promedio. En el caso de la muestra tratada, se pesaron 0.16 g del polvo para pulverizarlo con un mortero de ágata y comprimirlo poste-

riormente con una prensa hidráulica manual (Perkin Elmer IR Accessory Hydraulic Press) con un valor de 5000 *kPa* durante 2 *min*. La pastilla resultante fue también analizada 100 veces para obtener un único espectro promedio.

### 3.2.2. Tratamiento de la diatomita

Esta parte de la investigación fue desarrollada por la Dra. Sahnounia Hamida en la Universidad de Ciencia y Tecnología - Mohamed Boudiaf, Facultad de Química, Oran, Argelia.

Los tratamientos realizados sobre la roca natural para alterar sus propiedades tanto físicas como químicas consistieron en un lavado previo con agua desmineralizada (conductividad  $\geq 1\mu S/cm$ ) para posteriormente secarla a unos 105° C durante 10 *h*. A continuación, se realizó un lavado ácido con *HCl* 1 *M* de 100 *g* de la roca con agitación mecánica durante 30 *min*, para posteriormente calentar con microondas por reflujo. Esta operación de lavado ácido más microondas se repitió tres veces. Después de que se dejara enfriar a temperatura ambiente, la diatomita filtrada fue lavada varias veces con agua destilada hasta alcanzar un *pH* entre 8-9. Para terminar el tratamiento de la roca, el polvo resultante se secó por microondas durante 2 *h*.

### 3.2.3. Patrones de calibración

Se utilizaron seis reactivos para la preparación de los patrones de calibración:  $Al_2O_3$  (Scharlau, synthesis grade),  $CaCO_3$  (Scharlau, precipitate, purissimum),  $Fe_2O_3$  (Scharlau, synthesis grade),  $MgO$  (Scharlau, extra pure), *KAc* (Panreac, pure, pharma grade), *NaAc* (Labkem, extra pure) y  $SiO_2$  (Acros Organics, extra pure). La concentración de cada compuesto en los patrones queda resumida en la Tabla 3.1.

Las mezclas de los reactivos se homogenizaron usando un molino de bolas (BeadBug Microtube Homogenizer, Model D1030(E), Benchmark) a 4000 *rpm* durante 3 *min*. A continuación, se realizaron pastillas con una prensa hidráulica, al igual que la diatomita tratada, con una presión de 5000 *kPa* durante 2 *min*.

### 3.3 Resultados y discusión

**Tabla 3.1:** Porcentaje en masa de los elementos en los patrones de calibración (C)

Elemento	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
<i>Al</i>	0.72	0.70	0.52	0.62	0.79	0.55	0.64
<i>Ca</i>	0.45	0.97	3.08	5.04	7.00	10.0	12.1
<i>Fe</i>	0.45	0.51	0.62	0.54	0.49	0.60	0.55
<i>Mg</i>	0.30	0.52	0.66	1.00	3.09	5.00	7.78
<i>K</i>	0.61	1.00	2.57	3.89	4.94	6.97	9.99
<i>Na</i>	1.70	1.84	2.27	1.58	1.66	1.90	2.15

#### 3.2.4. Instrumentación FESEM

Para realizar el análisis microscópico, el polvo de ambas muestras (natural y tratada) se dispersó sobre una cinta de carbón y se cubrió con una fina capa (5-10  $\mu m$ ) de carbón conductor, para finalmente aplicarle un vacío de  $10^{-7}$  mbar. A su vez, la roca natural analizada con LIBS también se analizó con FESEM con la finalidad de estudiar el cráter formado por el haz láser y calcular así el valor de irradiancia. Para este análisis, se añadió una fina capa de platino sobre el fragmento de roca y se aplicó también un vacío de  $10^{-7}$  mbar. Se utilizaron diferentes detectores para el análisis FESEM (dependiendo del tipo de estudio), así como cobalto para realizar la calibración. Por último, el voltaje de aceleración fue ajustado a 15 kV con un rango de ampliaciones comprendido entre 100 y 40000x.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Características principales de las diatomitas

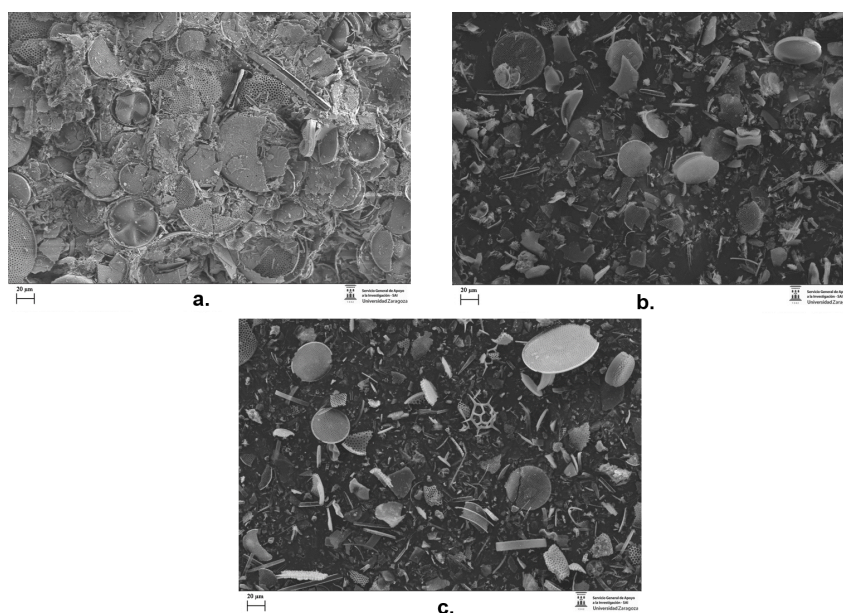
Composicionalmente, la tierra de diatomeas está constituida por una combinación de diatomita pura (alta concentración de  $SiO_2$ ) y arcillas y minerales naturales (mayoritariamente carbonatos y óxidos de calcio, potasio, sodio, magnesio, aluminio y hierro). Su composición, así como las especies de diatomeas, pueden diferir drásticamente dependiendo principalmente de su localización. Comúnmente, las diatomitas están formadas por 70-

90 % sílice y una gran diversidad de concentraciones de los demás compuestos; algunas pueden ser ricas en aluminio llegando a alcanzar concentraciones en peso del 13 % (Zhang et al., 2013), mientras que otras se caracterizan por ser ricas en calcio (Alyosef et al., 2014; Hadjadj-Aoul et al., 2005).

Físicamente, es una roca blanda, friable, de coloración clara (mayoritariamente gris, blanca si es pura), con una humedad absoluta de aproximadamente 4.3 % y una pérdida de peso por ignición del 7.4 %.

### 3.3.2. Aportaciones del FESEM en la caracterización de diatomitas

La caracterización de las muestras fue complementada con un estudio por microscopía electrónica con la finalidad de realizar un estudio morfológico y semicuantitativo. Su estructura muestra un alto grado de complejidad con numerosos poros microscópicos, cavidades y canales los cuales corresponden a los esqueletos fosilizados de las diatomeas, mostrados en la Figura 3.1.



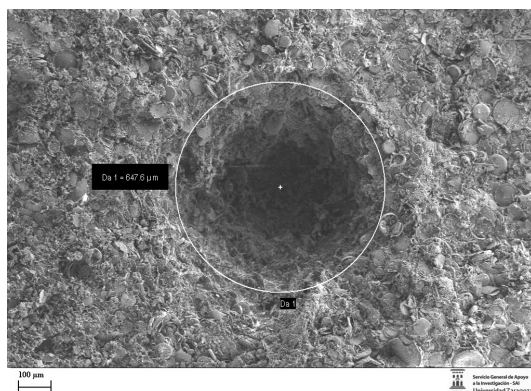
**Figura 3.1:** Imágen FESEM de: a. Roca, b. Roca pulverizada, c. Roca tratada pulverizada

Dichos poros se organizan formando grupos paralelos formándose así una estructura ti-



### 3.3 Resultados y discusión

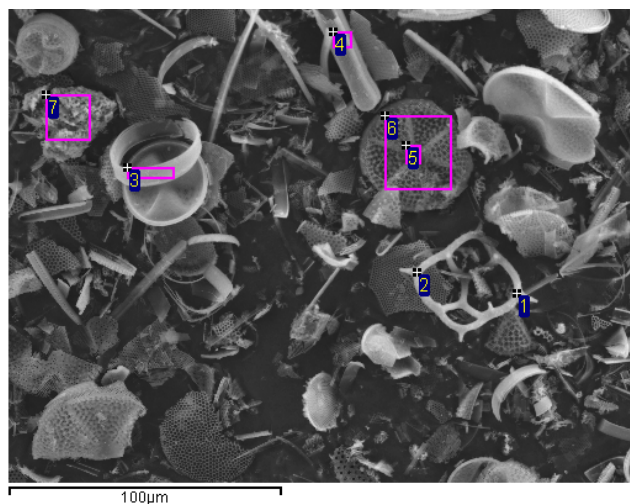
po panal de miel. Debido a esto, los iones metálicos pueden ser eficazmente encapsulados en el material. Además, podemos diferenciar entre diatomeas céntricas (radialmente simétricas), mayoritarias en esta muestra, y diatomeas pennale (bilateralmente simétricas). Como se ha comentado anteriormente, FESEM también proporciona información sobre el tamaño del cráter formado por el haz láser sobre la superficie de la roca, el cuál es utilizado para calcular la intensidad del haz láser o irradiancia, potencia entre área ( $W/cm^2$ ), por lo que representa la energía del haz en la sección de impacto. La energía seleccionada para realizar este trabajo fue ajustada en  $35\text{ mJ}$  con un pulso de duración de  $7.7\text{ ns}$ , por lo que se generó una potencia de  $4.55\text{ MW}$ . A pesar de emplear una energía tan pequeña, es común en LIBS el obtener altos valores de potencia debido al orden de la duración del pulso (ns en este caso). El radio del cráter formado alcanzó un valor de  $323.8\text{ }\mu\text{m}$ , Figura 3.2, obteniéndose, por lo tanto, un valor de irradiancia sobre la roca de  $1.38\text{ GW/cm}^2$ .



**Figura 3.2:** Cráter generado por la focalización del haz laser sobre la roca

Finalmente, se realizó un análisis cuantitativo sobre secciones de interés de la roca (seleccionadas manualmente por el técnico). Este estudio no proporciona resultados fiables para la cuantificación elemental para todo el conjunto de la roca debido a dos razones: la primera es que se dispusieron ambas muestras en una cinta de carbono, así como se cubrieron con carbón; la segunda razón es debida a la pequeña sección que es analizada. Como podemos apreciar en la Figura 3.3, las secciones seleccionadas para el análisis elemental son no mayores de  $25 \times 25\text{ }\mu\text{m}$ , algunos pueden llegar a ser del orden de  $5\text{ }\mu\text{m}$ , por lo que no representan un análisis de la totalidad de la muestra. Sin embargo, este estudio con FE-

SEM nos ayuda a diferenciar entre diatomeas y cristales minerales, no solo visualmente sino también composicionalmente.



**Figura 3.3:** Análisis semicuantitativo en las zonas de interés mediante FESEM

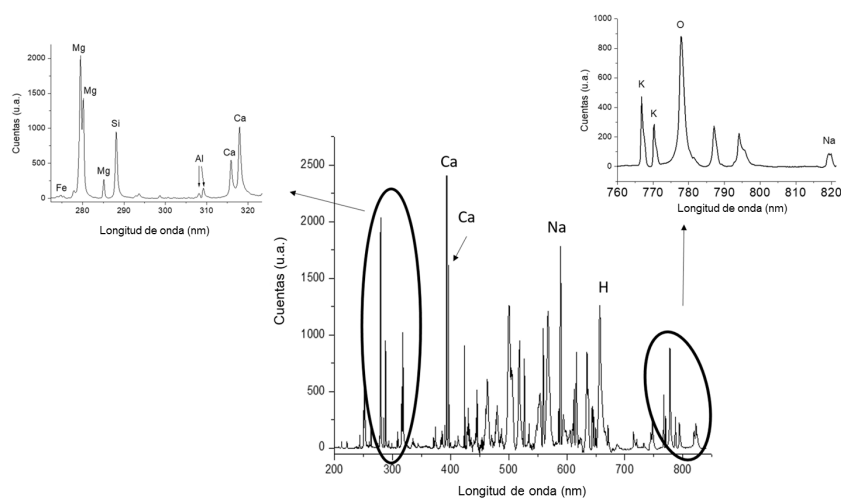
Como se puede observar al comparar la Figura 3.3 y Tabla 3.2, las secciones del 1 al 6, que corresponden a diatomeas, son básicamente  $SiO_2$ , mientras que el punto 7 puede ser identificado como un cristal mineral debido a que está caracterizado por varios metales.

**Tabla 3.2:** Concentraciones en masa (%) obtenidos por análisis FESEM

Elemento	1	2	3	4	5	6	7
<i>O</i>	67.8	67.4	63.1	60.0	59.0	64.5	61.4
<i>Na</i>	—	—	—	0.23	0.23		0.30
<i>Mg</i>	—	—	—	—	—	—	0.87
<i>Al</i>	—	—	—	—	—	0.23	1.47
<i>Si</i>	32.2	32.6	36.3	39.7	40.8	35.3	6.97
<i>Cl</i>	—	—	—	—	—	—	0.33
<i>K</i>	—	—	—	—	—	—	0.40
<i>Ca</i>	—	—	0.58	—	—	—	27.5
<i>Fe</i>	—	—	—	—	—	—	0.79

### 3.3.3. Análisis LIBS

El análisis del espectro LIBS, muestra que los principales componentes que conforman ambas muestras de diatomita (natural y tratada) son *Al*, *Ca*, *Fe*, *K*, *Mg*, *Na*, *O* y *Si*. Las siguientes señales espectrales se usaron para la identificación elemental: *Al* (308.2; 309.2 nm), *Ca* (315.9; 318.0; 370.6; 373.7; 393.3; 396.8; 422.7; 443.5; 445.6; 551.3 nm), *Fe* (259.9; 273.9; 274.9; 275.6 nm), *K* (766.8; 770.3 nm), *Mg* (279.4; 280.2; 285.2 nm), *Na* (589.0; 589.6; 818.3; 819.5 nm) *Si* (288.2; 390.6 nm), identificadas en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Identificación elemental de la diatomita natural

En determinadas ocasiones, fue necesario un proceso de deconvolución para la correcta detección de las señales de interés, como se muestra en la Figura 3.5.

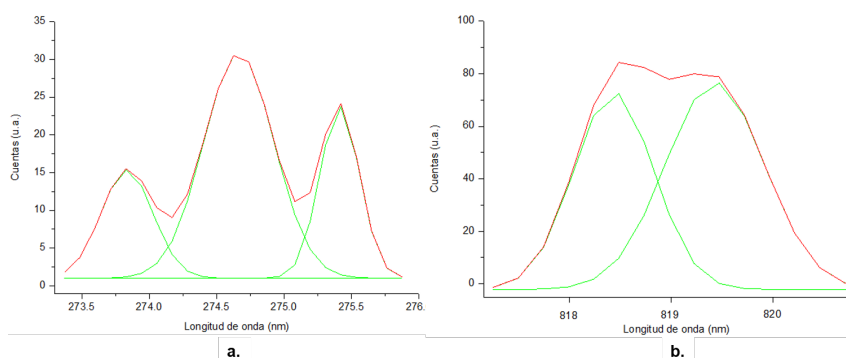
Estas señales se corresponden con las más intensas de cada elemento y que no estén interferidas por solapamiento con otras líneas espectrales. En la Tabla 3.3, se muestra un extracto de la base de datos de NIST de los parámetros espectroscópicos de las mencionadas señales.

Para el posterior análisis cuantitativo, se descartaron aquellas líneas que puedan presentar problemas de auto absorción. Por ejemplo, las líneas correspondientes a *Ca* 393.3 y 396.8 nm; el nivel de energía de menor energía corresponde con el nivel fundamental y presenta altos valores de  $g_k \cdot A_{ki}$ . Este efecto de auto absorción se caracteriza por obtener

**Tabla 3.3:** Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión seleccionadas

<b>Especie</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_k$	$A_{ki} \cdot 10^8$ (s <sup>-1</sup> )
<i>Al(I)</i>	308.2	0.00	4.02	4	0.59
<i>Al(I)</i>	309.3	0.01	4.02	6	0.73
<i>Al(I)</i>	394.4	0.00	3.14	2	0.50
<i>Al(I)</i>	396.2	0.01	3.14	2	0.99
<i>Ca(II)</i>	315.9	3.12	7.05	4	3.10
<i>Ca(II)</i>	317.9	3.15	7.05	6	3.60
<i>Ca(II)</i>	370.6	3.12	6.47	2	0.88
<i>Ca(II)</i>	373.7	3.15	6.47	2	1.70
<i>Ca(II)</i>	393.4	0.00	3.15	4	1.47
<i>Ca(II)</i>	396.8	0.00	3.12	2	1.40
<i>Ca(I)</i>	422.7	0.00	2.93	3	2.18
<i>Ca(I)</i>	443.5	1.89	4.68	5	0.67
<i>Ca(I)</i>	445.6	1.90	4.68	5	0.20
<i>Ca(I)</i>	551.3	2.93	5.18	1	1.10
<i>Fe(II)</i>	259.9	0.00	4.77	10	2.35
<i>Fe(II)</i>	273.9	0.99	5.51	8	2.21
<i>Fe(II)</i>	274.9	1.04	5.55	8	2.16
<i>Fe(II)</i>	275.5	0.99	5.48	10	2.15
<i>H(I)</i>	656.3	10.2	12.1	2	0.39
<i>K(I)</i>	766.5	0.00	1.62	4	0.38
<i>K(I)</i>	769.9	0.00	1.61	2	0.38
<i>Mg(II)</i>	279.6	0.00	4.43	4	2.60
<i>Mg(II)</i>	280.3	0.00	4.42	2	2.57
<i>Mg(I)</i>	285.2	0.00	4.35	3	4.91
<i>Na(I)</i>	589.0	0.00	2.10	4	0.62
<i>Na(I)</i>	589.6	0.00	2.10	2	0.61
<i>Na(I)</i>	818.3	2.10	3.62	4	0.43
<i>Na(I)</i>	819.5	2.10	3.62	6	0.51
<i>Si(I)</i>	288.2	0.78	5.08	3	2.17
<i>Si(I)</i>	390.6	1.91	5.08	3	0.13

### 3.3 Resultados y discusión



**Figura 3.5:** Deconvolución para las señales de: a. *Fe*, b. *Na*

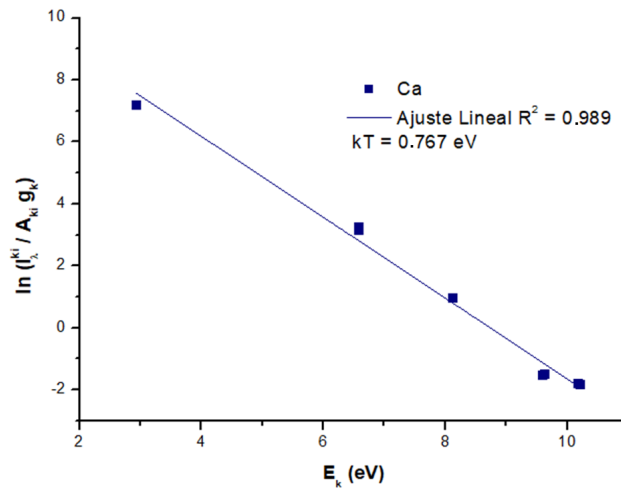
intensidades de las señales más débiles de lo usual por lo que la abundancia del elemento a estudiar puede ser estimada erróneamente por defecto. Debido a que LIBS proporciona un análisis multi-elemental, las señales espectrales seleccionadas deben de carecer de interferencias de otros elementos. Por ejemplo, las intensas señales de *Al* 394.4 y 396.0 nm quedan solapadas en la muestra natural por las líneas de *Ca* en 393.3 y 396.8 nm mientras que las mismas señales de *Al* en la muestra tratada sí que están suficientemente separadas de las del *Ca* debido a la reducción de % *Ca* tras los mencionados tratamientos.

#### 3.3.4. Determinación parámetros del plasma en diatomita natural

La densidad electrónica se determinó a partir de la línea  $H_{\alpha}$ , tal y como se explicó en la Sección 1.8.1, obteniéndose un valor igual a  $9.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

La determinación de la temperatura del plasma se ha realizado mediante representación de Saha-Boltzmann de las especies de *Ca*, debido a que es el elemento que posee mayor número de líneas y con mayor intensidad en la muestra natural. En este estudio, se descartaron las líneas del *Ca(II)* en 393.3 y 396.8 nm del mismo modo que para el análisis cuantitativo. En la Figura 3.6, se muestra esta representación, así como el valor de la pendiente de la recta,  $-1/kT$ , siendo  $k$  igual  $8.617 \cdot 10^{-5}$ , para obtener, finalmente, una temperatura igual a aproximadamente 8900 K.

Una vez determinados los valores de densidad electrónica y temperatura del plasma, se comprobó que el valor de densidad electrónica es superior al valor crítico, obtenido a través



**Figura 3.6:** Representación Saha-Boltzmann de especies de Ca en la muestra diatomita natural

del criterio de McWhirter:

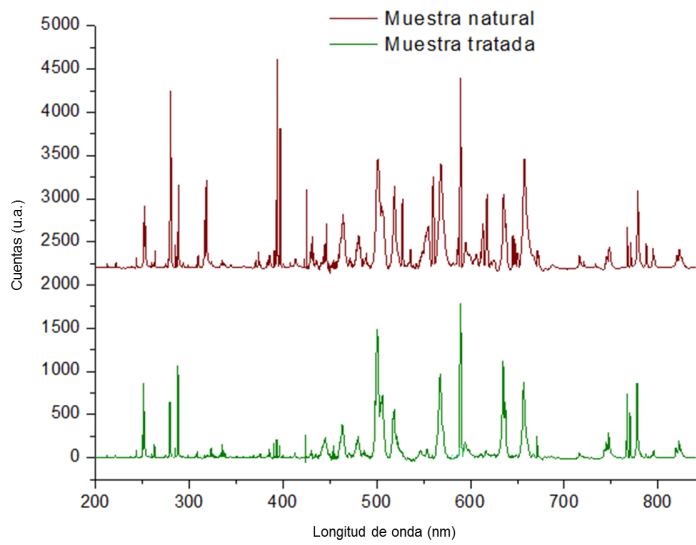
$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{8900} \cdot 4,77^3 \text{ cm}^{-3} \quad (3.1)$$

$$N_e \geq 1,64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad (3.2)$$

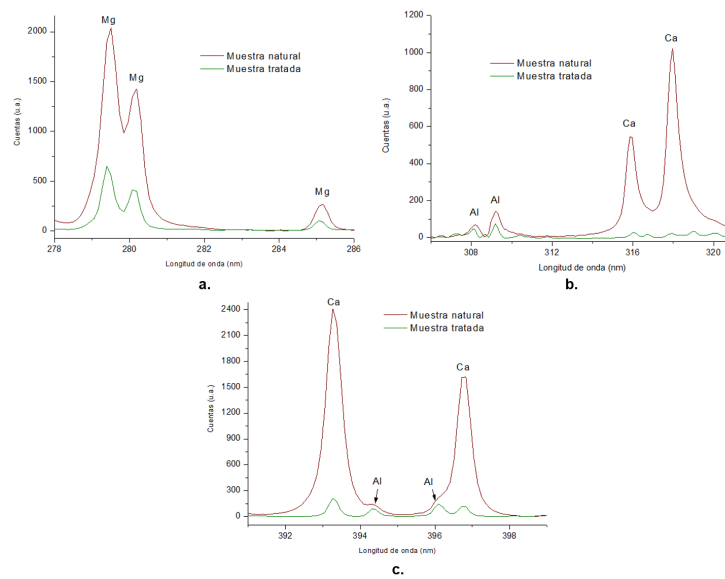
### 3.3.5. Diferencias entre diatomitas natural y tratada mediante LIBS

El principal objetivo de esta investigación consiste en establecer las diferencias y/o similitudes entre la diatomita natural y tratada y evaluar la reducción de las impurezas tras los tratamientos. La comparación por superposición de los espectros promedios de ambas muestras nos muestra un aspecto general muy similar, aunque las intensidades de las señales espectrales en la tratada son menos intensas que en la muestra natural en la mayoría de los casos, véase Figura 3.7, y en más detalle Figura 3.8. Las principales diferencias entre los dos espectros se reflejan en una menor intensidad o incluso la desaparición de las señales de varios elementos (*Ca*, *Fe*, *Mg* y *Na*) y una mayor intensidad para las señales de *Si* y *K*. Los casos más notables se aprecian en las líneas del *Ca*; en la muestra tratada, las líneas a 315.9 y 318.0 nm prácticamente son inapreciables mientras que la intensidad de las líneas a 393.3 y 396.8 nm decrecieron más de un orden de magnitud. Por el contrario, las señales del *Al* permanecieron con el mismo orden de magnitud en ambos espectros, lo cual ratifica

### 3.3 Resultados y discusión



**Figura 3.7:** Espectro promedio de ambas muestras. Se ha modificado el valor de las ordenadas de la muestra natural para una mejor representación



**Figura 3.8:** Detalle de espectros de ambas muestras

su baja solubilidad en *HCl*.

### 3.3.6. Diferencias cuantitativas entre diatomitas natural y tratada

Se realizó un análisis cuantitativo que permita evaluar el efecto de los tratamientos sobre la roca natural. Entre los componentes mayoritarios, se escogieron *Ca*, *K* y *Mg*, ya que presentan unas líneas espectrales más notables en términos de intensidad, reproducibilidad y sensibilidad. Se descartó la cuantificación de *Si* debido a que forma parte de la matriz de muestras y patrones. Con el objetivo de reducir posibles problemas por el efecto matriz, diferencias entre los patrones y las muestras, se añadieron diferentes concentraciones de *Al*, *Fe* y *Na* a los patrones de calibración y, de esta manera, tener una matriz similar tanto en los patrones como en las muestras.

Las señales seleccionadas para este estudio fueron elegidas aplicando los siguientes criterios:

- Mejor linealidad al representar intensidad de la señal frente a la concentración elemental.
- Carentes de interferencias.
- Ausencia de posibles procesos de auto absorción. Principalmente por el uso de señales en las que el nivel inferior pertenece al estado fundamental del elemento.

Por lo tanto, las señales más intensas del *Ca* (393.3 y 396.8 nm) se descartaron debido a que a que el nivel inferior corresponde al estado fundamental. Del mismo modo, las señales de *Mg* 279.4 y 280.2 nm se descartaron en favor de la línea a 285.2 nm. En el caso del *K*, para ambas señales (766.8 y 770.3 nm) no se encontraron problemas de auto absorción o interferencias espectrales, aunque la reproducibilidad de la línea 770.3 nm fue mejor. La Tabla 3.4 presenta las ecuaciones de las curvas de calibrado de los tres elementos cuantificados y sus correspondientes valores de coeficientes de regresión (r). Sabsabi y Cielo (1995) afirmaron que, a concentraciones más altas, el uso de líneas de resonancia, como *Mg* 285.2 y *Ca* 422.7 nm, puede llevar a cometer errores analíticos, pero pueden ser usadas sin temor a cometer dichos errores cuando sus concentraciones en las muestras son bajas. En el caso de la línea de *Mg* 285.2 nm, se comprobó este proceso de autoabsorción a partir de concentraciones en los patrones de calibración mayores al 3 % masa. Las tres

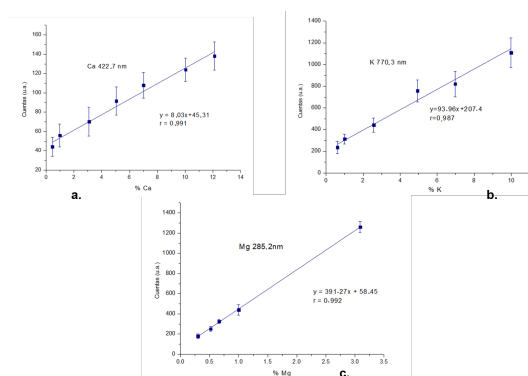


### 3.3 Resultados y discusión

**Tabla 3.4:** Ecuaciones de las curvas de calibrado y sus correspondientes coeficientes de regresión

Especie	Longitud de onda (nm)	Curva de calibración	Coefficiente de regresión (r)
<i>Ca(II)</i>	315.9	$y = 103,0x + 364,5$	0.975
<i>Ca(II)</i>	317.9	$y = 144,6x + 784,3$	0.972
<i>Ca(II)</i>	393.4	$y = 111,7x + 1835$	0.968
<i>Ca(II)</i>	396.8	$y = 100,6x + 1304$	0.981
<i>Ca(I)</i>	422.7	$y = 8,032x + 45,31$	0.991
<i>K(I)</i>	766.5	$y = 112,9x + 414,0$	0.969
<i>K(I)</i>	769.9	$y = 95,79x + 221,3$	0.987
<i>Mg(I)</i>	285.2	$y = 391,3x + 58,45$	0.992

señales seleccionadas (*Mg* 285.2, *Ca* 422.7 y *K* 769.9 nm) no sufren procesos de auto absorción en el rango de concentraciones de este trabajo de acuerdo con la buena linealidad obtenida en sus respectivas calibraciones. En la Tabla se exponen las características de las curvas de calibrado de las líneas espectrales seleccionadas para los elementos *Ca*, *K* y *Mg*. En la Figura 3.9, se muestran las curvas de calibrado para *Ca*, *Mg* y *K*. Cada punto de las gráficas corresponde con el valor promedio de 30 medidas en diferentes posiciones sobre la superficie de los patrones de calibración, y las barras de error representan la desviación estándar de las réplicas LIBS. Se puede observar que las tres señales seleccionadas presen-



**Figura 3.9:** Curva de calibrado de: a. *Ca*, b. *K*, c. *Mg*

tan una buena respuesta lineal medidos por sus coeficientes de correlación: 0.991 para *Ca* (422.7 nm), 0.987 para *K* (770.3 nm) y 0.992 para *Mg* (285.2 nm). Estas señales ofrecieron las mejores correlaciones lineales comparadas con otras señales del mismo elemento, como se aprecia en la Tabla 3.4. Como se ha mencionado en la sección 3.2.1, se realizaron 100 medidas en diferentes secciones de las muestras para obtener un único espectro promedio. Así, se determinaron las concentraciones de *Ca*, *Mg* y *K* por interpolación en las curvas de calibrado con un intervalo de confianza del 95 %, resultados resumidos en la Tabla 3.5. La eliminación del *Ca* de la roca fue casi total, reduciéndose su concentración en más de diez órdenes de magnitud. En el caso del *Mg*, sus valores descendieron desde los 0.95 % en masa hasta los 0.38 %. Finalmente, el porcentaje para el *K* en la roca natural fue de  $3.18 \pm 0.20$  %.

**Tabla 3.5:** Comparativa de concentración en masa del Ca y Mg en ambas muestras

Elemento	Diatomita Natural	Diatomita Tratada
<i>Ca</i>	$11.01 \pm 0.54$ %	$0.59 \pm 0.11$ %
<i>Mg</i>	$0.95 \pm 0.04$ %	$0.38 \pm 0.02$ %

### 3.4. Conclusiones

Se realizó un estudio morfológico y microestructural de las muestras de diatomita (natural y tratada) por medio de microscopía electrónica (FESEM) lo que ayudó a la caracterización de los fósiles de diatomeas principalmente, así como para la medición del cráter formado por el haz láser en las diferentes medidas.

Se han demostrado las capacidades de la técnica LIBS para la caracterización de muestras minerales sólidas sin la necesidad de una disolución previa (análisis directo); esta técnica analítica ofreció la posibilidad de un análisis rápido y micro-destructivo y permitió la identificación de los principales elementos, así como la cuantificación de *Ca*, *Mg* y *K*, por medio de una calibración externa.

El análisis con LIBS demostró que la roca natural de Argelia contiene grandes canti-

### 3.4 Conclusiones

dades de óxido de *Ca*, el cual fue prácticamente eliminado tras los tratamientos realizados sobre la muestra. Estos tratamientos también redujeron las cantidades de otros elementos como *Fe*, *Mg* y *Na* así como se confirmó la baja solubilidad de las especies *Al*. La efectividad de la eliminación de estos elementos fue mayor para aquellos con concentraciones más altas. Estos cambios composicionales pueden mejorar la aplicabilidad de la diatomita para posibles aplicaciones industriales. Las principales ventajas que ofrece la técnica LIBS sobre otras inmediatas) y sin necesidad de tratamiento previo al análisis (no destruye la muestra).



## Capítulo 4

# Monitorización de formación de hidroxiapatita

### 4.1. Introducción

Desde el descubrimiento del vidrio bioactivo por Hench et al. a principios de la década de los 70 (Hench et al., 1971), la ingeniería de tejidos ha experimentado un avance muy drástico. En particular, los materiales de fosfato de silicio y/o calcio han atraído la atención de los científicos, ya que pueden ser utilizados en aplicaciones ortopédicas, orales y maxilofaciales. Estos materiales desarrollan una capa de HA en su superficie durante la exposición al fluido corporal simulado (SBF) (Hench, 2013). Dicha reacción comienza en la superficie y generalmente puede llegar a producir estrés por cizalladura (Best et al., 2008). Para evitarlo y mejorar así el crecimiento interno y la bioactividad del implante cerámico, se utiliza comúnmente una red de estructuras porosas interconectadas que a su vez también proporciona una mayor tasa de bioactividad y mejora tanto el anclaje de la prótesis como el suministro de sangre y nutrición para el crecimiento interno del nuevo hueso (Groot et al., 1988; Lu et al., 1999; Otsuki et al., 2006; von Doernberg et al., 2006).

Se han desarrollado nuevas estrategias para lograr in situ redes de poros interconectados a partir de cerámicas vítreas densas, bioactivas y reabsorbibles, vidrios de  $CaO-SiO_2-P_2O_5$  y sistemas  $CaO-SiO_2-P_2O_5-MgO$  (De Aza et al., 1995, 1997; Magallanes-

Perdomo et al., 2012). Los óxidos de cerámica eutéctica direccionalmente solidificados (Directionally-Solidified Eutectic Ceramics, DSEC) son composites cerámicos obtenidos a partir de un fundido lo que conlleva a que las condiciones de solidificación permiten controlar la microestructura resultante y, por lo tanto, las propiedades del material, haciéndolos adecuados para aplicaciones estructurales y funcionales (Ester et al., 2008; Llorca y Orera, 2006; Orera et al., 1997; Sola et al., 2011; Sola y Peña, 2012; Sola et al., 2016). En particular, el compuesto eutéctico  $CaSiO_3/Ca_3(PO_4)_2$  muestra notables características ópticas cuyas propiedades espectroscópicas han demostrado su uso para aplicaciones biomédicas (Pardo et al., 2002; Sola et al., 2012, 2013a). Además, por medio de la técnica de inscripción ultrarrápida por láser, estos vidrios eutécticos presentan un gran potencial para su utilización como dispositivos fotónicos integrados, amplificadores ópticos o fuentes de láser (Martínez de Mendivil et al., 2015; Sola et al., 2013b). A su vez, estos composites presentan características bioactivas; wollastonita (W),  $CaSiO_3$ , es bioactivo con propiedades osteostimulantes y el fosfato tricálcico (TCP),  $Ca_3(PO_4)_2$ , son osteoconductivos y bioactivo (reabsorbible)(Carrodegua y De Aza, 2011; De Aza et al., 2000). Tanto la biocompatibilidad in vitro e in vivo como la bioactividad de estos composites eutécticos han sido ampliamente estudiados durante las últimas dos décadas (Carrodegua y De Aza, 2011; De Aza et al., 1995, 1997, 1998, 2000, 2014; Magallanes-Perdomo et al., 2009, 2012, 2017).

La técnica LIBS es utilizada para la caracterización de la capa porosa de HA desarrollada en la superficie del vidrio eutéctico W-TCP después de sumergirse en el fluido. Las ventajas que presenta la técnica LIBS para este estudio radica en que es una medida rápida, con alta resolución espacial, que puede llevarse a cabo en condiciones atmosféricas. Además, la preparación de la muestra no es necesaria, por lo tanto, ofrece una amplia gama de ventajas en comparación con otras técnicas analíticas. Es bien conocido que el compuesto eutéctico W-TCP es capaz de reorganizar su morfología cuando se sumerge en saliva parotídea humana (Human Parotid Saliva HPS) o SBF por lo que la capa o fase de W se disuelve y la capa o fase de TCP pasa por una transformación pseudomórfica en HA (De Aza et al., 1995, 1997, 1998, 2000), es decir, la capa de cerámica densa formada por W-TCP se convierte en una capa porosa HA. El principal objetivo de este trabajo es evaluar el contenido

de Si de la superficie de la muestra mediante el análisis LIBS para confirmar la ausencia de este elemento en la capa generada después de que la muestra se sumergiera en el fluido. También se llevó a cabo un análisis composicional y estructural mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) para corroborar la presencia de HA.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Instrumentación

Del mismo modo que para la caracterización de las diatomitas, el montaje utilizado consiste en el sistema LIBS SC-Czerny Turner. La energía seleccionada fue de 30 *mJ* y la distancia lente-muestra quedó ajustada a 80 *mm*.

Para el análisis por microscopía electrónica, se dispuso la sobre la muestra una capa de grafito, explicado en detalle en la Sección 3.2.4.

### 4.2.2. Preparación de muestra

Las muestras de vidrio eutécticas se fabricaron mediante la técnica Laser Floating Zone (LFZ), descrita en detalle en (Arias-Egido et al., 2016; Llorca y Orera, 2006; Sola et al., 2015). Para tal propósito, se mezclaron polvos de fosfato tricálcico y de wollastonita con la siguiente composición: 20 % de  $Ca_3(PO_4)_2$  y 80 % de  $CaSiO_3$  en moles. La mezcla resultante se prensó isostáticamente a 200 *MPa* durante 2 minutos para obtener barras de cerámica que posteriormente se llevaron a una temperatura de 1200° C durante 10 *h*. A continuación, el crecimiento de la muestra fue en aire para finalmente recocerla a 650° C durante 5 *h* para aliviar tensiones internas. El desarrollo de la capa hidroxiapatita en la superficie de las muestras de vidrio se realizó mediante su inmersión en SBF durante un mes, de acuerdo con el proceso explicado en Oyane et al. (2003). La muestra se mantuvo a una temperatura de alrededor de 37° C, simulando la temperatura de un cuerpo humano, por medio de una estufa Memmer Beschickung - loading - model 100-800 (Memmert GmbH, Schwabach, Alemania).

**Tabla 4.1:** Principales señales espectrales observadas

Especie	Muestra	Longitud de onda (nm)
<i>Si (I)</i>	W-TCP	243.5, 250.7, 251.6, 252.4, 252.9, 263.1, 288.2
<i>Ca (I)</i>	W-TCP,HA	422.7, 443.5, 445.5, 527.0, 559.5
<i>Ca (II)</i>	W-TCP,HA	317.9, 373.7, 393.4, 396.8
<i>Mg (II)</i>	W-TCP,HA	279.6
<i>Na (I)</i>	W-TCP,HA	589.0, 589.6
<i>O (I)</i>	W-TCP,HA	777.5

### 4.3. Resultados y discusión

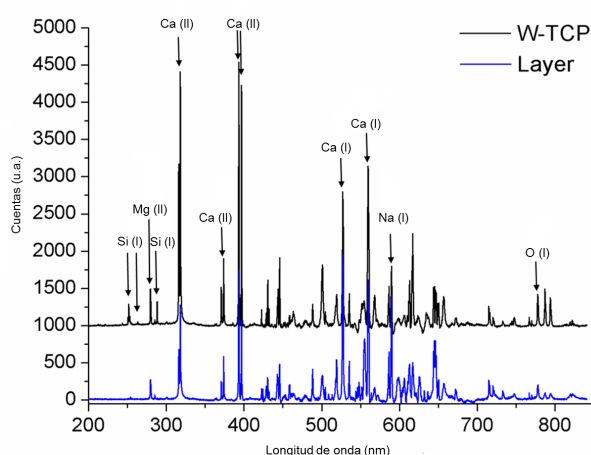
La Figura 4.1 muestra los espectros LIBS registrados en el rango espectral de 200-850 nm tanto para el vidrio eutéctico W-TCP como para la capa creada sobre la superficie de la muestra tras sumergirla en SBF durante un mes. El espectro LIBS de HA también se presenta con fines comparativos (Tariq et al., 2017). Los espectros muestran fuerte líneas de emisión características de las siguientes especies: *Si(I)*, *Ca(I)*, *Ca(II)*, *Mg(II)*, *Na(I)* y *O(I)*, asignadas de acuerdo con el la base de datos NIST, cuyas longitudes de onda se enumeran en la Tabla 4.1. Cuando el vidrio eutéctico denso W-TCP se sumerge en SBF, la reacción del material con el medio da lugar a una capa porosa de HA, que finalmente cubre la superficie de la muestra. Teniendo en cuenta la condición necesaria de que el vidrio debe ser bioactivo debido a que debe unirse al hueso, se debe formar una capa de fosfato de calcio en su superficie para tal propósito. Los mecanismos de esta reacción fueron propuestos por Hench et al. (1971); Hench (2013) y pueden resumirse en las siguientes cinco etapas:

1. Intercambio rápido de iones alcalinos o alcalinotérreos con  $H^+$  o  $H_3O^+$  de la solución.
2. Pérdida de sílice soluble en forma de  $Si(OH)_4$  a la solución.
3. Condensación y repolimerización de la capa rica en  $SiO_2$  sobre la superficie empobrecida en cationes álcalis y alcalino-térreos.



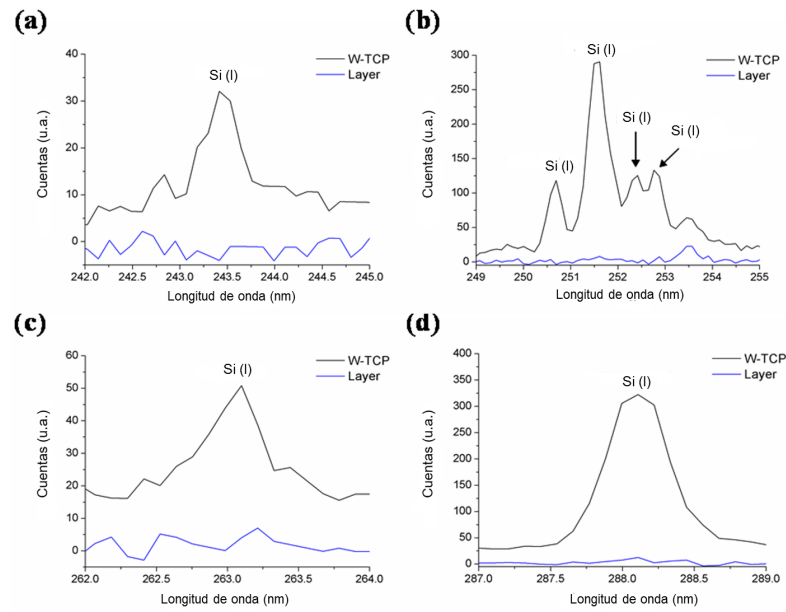
#### 4.3 Resultados y discusión

4. Migración de grupos  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  a la superficie a través de la capa rica en  $SiO_2$  formando una película fina rica en  $CaO-P_2O_5$  en la parte superior de la mencionada capa de  $SiO_2$ , seguida por el crecimiento de una película rica en  $CaO-P : 2O_5$  amorfo por la incorporación de calcio y fósforo.
5. Cristalización de la película de  $CaO-P_2O_5$  amorfo mediante la incorporación de aniones  $OH^-$  de la solución para finalmente formar una capa de HA.



**Figura 4.1:** Espectro comparativo del compuesto eutéctico W-TCP y de la capa formada tras la sumersión en SBF.

La Figura 4.2 muestra en detalle zonas del espectro donde se generan las líneas de emisión de  $Si(I)$ . Se puede apreciar la ausencia de estas señales de  $Si(I)$  en la capa desarrollada sobre la superficie de la muestra tras el proceso de sumersión, lo que confirma la formación de la capa de HA tras los procesos anteriormente explicados. Finalmente, se llevaron a cabo análisis microestructurales y semicuantitativos mediante FESEM con el objetivo de analizar la morfología de la muestra, determinando así los elementos tanto del vidrio como de la capa y la relación  $Ca/P$  de la última. En la Figura 4.3, se observa una imagen general de la muestra empapada en SBF (a) y en una imagen más detallada de la capa (b). Este análisis microscópico mostró la formación de una nueva capa en la superficie de las muestras, que consistió en nanocristales con forma fibrilar orientadas al azar de HA, proporcionando



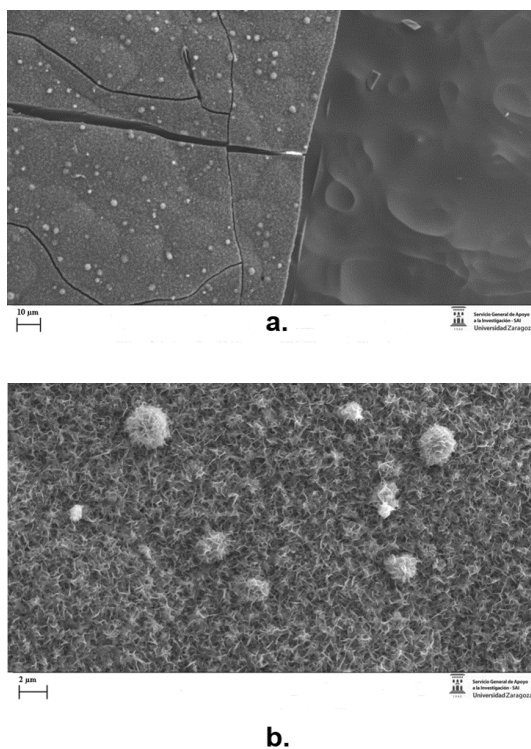
**Figura 4.2:** Confirmación de la formación de la capa de hidroxiapatita debido a la ausencia de Si

**Tabla 4.2:** Composición elemental del material eutéctico (glass) y la capa de hidroxiapatita (layer)

Muestra	Si	P	Ca
Glass	15.80	8.86	33.76
Layer	—	16.57	26.93

así porosidad a la nueva superficie. Las grietas observadas revelaron que el revestimiento formado tenía propiedades diferentes que el vidrio original, ya que las grietas no estaban inicialmente presentes. El espectro EDX indicó que la composición del vidrio es similar al valor teórico, indicado en la Tabla 4.2. A su vez, estos análisis confirmaron la formación de una capa rica en *Ca* y *P* en la superficie del vidrio, con una relación *Ca/P* de aproximadamente 1.3 y corroboraron los análisis LIBS por la ausencia de *Si*. Por lo tanto, durante la inmersión, la superficie del vidrio bioactivo se disolvió, formándose mediante reacciones de precipitación y transformación, una nueva capa. Esta nueva capa cristalizada está constituida por apatito deficiente en *Ca*, similar en composición al hueso.

#### 4.4 Conclusiones



**Figura 4.3:** Imágenes FESEM de la muestra a: a. 500, b. 3000 ampliaciones

#### 4.4. Conclusiones

Los vidrios eutécticos W-TCP se sumergieron en fluido corporal simulado durante un período de tiempo de un mes en el que se desarrolló una capa porosa de HA en la superficie. Los espectros obtenidos mediante la técnica LIBS sobre la superficie de las muestras demostraron la disolución de la capa del vidrio y la posterior formación de la capa HA, debido a la presencia de Si y la ausencia del mismo en las respectivas muestras. Finalmente, la caracterización FESEM indicó que la composición de la capa de HA era rica en *Ca* y *P* con una relación *Ca/P* de alrededor de 1.3 y al mismo tiempo corroboró la ausencia de Si en la misma.



## Capítulo 5

# Caracterización de lodos de lagunas glaciares

### 5.1. Introducción

Las lagunas de origen glaciar son cuerpos de agua permanentes de tamaño pequeño o mediano, localizadas en zonas de alta montaña. Sus orígenes provienen de las grandes masas de hielo que cubrieron las montañas de la Península Ibérica durante los periodos glaciares del cuaternario. Concretamente, las lagunas glaciares actuales se relacionan con el final de la última glaciación (Würm) y la transición hacia el periodo interglaciar actual (Ehlers y Gibbard, 2004; Zamora et al., 2000). En este periodo de importante acumulación de hielo en las zonas elevadas, se produjo en algunos lugares de topografía relativamente plana, una concentración o acumulación de hielo, lo que provocó una sobrepresión sobre el sustrato y, como consecuencia de este proceso, se produjo la sobreexcavación del terreno. Características locales del terreno, como presencia de fallas o conjunto de fisuras, litología menos resistente, etc., pudieron facilitar esta sobreexcavación. El resultado fue la creación de depresiones, denominadas cubetas, de tamaño y profundidad variable, en principio cubiertas por hielo, pero que al desaparecer éste debido al calentamiento del periodo interglaciar, quedaron rellenas de agua. La mayor parte de estas lagunas son alimentadas por uno o varios arroyos y son drenadas por una corriente superficial o sub superficial, por lo que sus aguas

son renovadas como consecuencia de las aportaciones de la lluvia, la fusión de la nieve o la escorrentía sub-superficial, lo que las convierte en permanentes y las conecta con el resto de la red fluvial.

El agua que los alimenta arrastra también una cantidad variable de sedimentos, que depende del tipo de litología circundante, el clima, la orografía y otros factores. La laguna glaciar funciona, por lo tanto, como una balsa de decantación en la que se depositan la mayor parte de sedimentos que recibe, por lo que progresivamente va colmatándose. El resultado es que va perdiendo profundidad y extensión hasta que se produce la total colmatación, quedando convertidos en turberas y desapareciendo como cuerpo de agua permanente. Se trata de un proceso natural e inexorable que afecta a todas ellas, aunque el grado de colmatación que presentan las lagunas glaciares es muy variable.

Estos cuerpos de agua son frecuentes en los sectores central (aragonés) y oriental (catalán) de los Pirineos, así como en el Pirineo francés. Aparecen en otras cordilleras peninsulares, como la Cantábrica, Central, sector Norte de la Ibérica y Sierra Nevada. En el Pirineo aragonés, donde se sitúan la mayor parte de las lagunas estudiadas, se denominan ibones, mientras en el resto de España suelen utilizarse los términos lago o laguna.

Los ibones suelen estar situados por encima de los 1800 *m* y con frecuencia agrupados en conjuntos de varios. Su extensión es muy variable, aunque para considerarlo como tal se establece una extensión mínima de 1 *ha*, por debajo de la cual no se considera ibón, sino humedal sin inventariar. Por el contrario, el de mayor extensión alcanza las 36 *ha*. También su profundidad es muy variable, dependiendo fundamentalmente de su grado de colmatación. En algunos casos son someros, mientras que en el caso de Cregüeña se alcanzan casi los 100 *m* (Pintor et al., 2009). Debido a la altitud a la que se localizan, suelen estar congelados una buena parte del año, variable según ésta y su orientación a la radiación solar y a los vientos.

El estado actual de conservación de los ibones aragoneses es muy variado, pues encontramos algunos muy alterados y transformados por los distintos usos que, históricamente, se les ha dado, mientras otros permanecen en estado prácticamente natural, como láminas de agua en la alta montaña (del Valle Melendo et al., 2011).

Según su estado de conservación los podemos clasificar en (Pardo et al., 2014):

## 5.1 Introducción

### 1. Ibones muy alterados como consecuencia de:

- Recrecimiento para la acumulación de agua y su utilización regulada por el ser humano. Esta transformación hace que su dinámica sea de presa más que de humedal natural, pues su nivel disminuye o aumenta en función de las decisiones de gestión que se tomen.
- Urbanización de su entorno inmediato para la construcción de hoteles, balnearios, etc. o transformación intensa de su entorno inmediato para la apertura de pistas de esquí.

### 2. Ibones que presentan algún tipo de alteración menos intensa. Las principales razones son:

- Recrecimiento con infraestructuras que no permitan grandes variaciones del nivel de la lámina de agua, pero suponen una cierta alteración de las condiciones naturales del ibón.
- Importante presión ganadera en el entorno inmediato del ibón que significa la aportación de materia orgánica cuya descomposición eleva los niveles de eutrofización del mismo, disminuyendo así la calidad de sus aguas y acelerando los procesos de colmatación.

### 3. Ibones en estado natural. No presentan transformaciones significativas y tampoco aparecen en su entorno inmediato, por lo que en ellos domina la dinámica natural. Como consecuencia de ella, sus fluctuaciones de nivel son escasas, lo que facilita el desarrollo de vegetación en sus orillas. Su nivel de colmatación es muy variable, pero en cualquier caso determinado por los procesos naturales que lo generan. Estos ibones en estado natural aparecen en todo el Pirineo aragonés, pero son especialmente frecuentes en las zonas central y oriental, donde no se desarrollaron tantos proyectos hidroeléctricos como en los valles occidentales.

En Vadillo y Laserna (1996) presentaron por primera vez un estudio en que se utilizaba la técnica LIBS como herramienta para el análisis de muestras geológicas, vanadinita, pirita,

granate y cuarzo, sin realizar tratamientos químicos previos. A partir de ese momento, el uso de la técnica LIBS ha sido ampliamente empleado para el análisis de geomateriales, minerales, rocas, suelos, sedimentos, etc., debido a las propiedades versátiles de la técnica. El conocimiento de las composiciones químicas de estos materiales permite la comprensión de la génesis e historia de los mismos o, por otro lado, la posibilidad de analizar posibles contaminantes como consecuencia de actividades antropogénicas (Harmon et al., 2013).

Harmon et al. (2006) realizaron un estudio cualitativo de una variedad de materiales geológicos con énfasis en una rápida discriminación e identificación de su composición en campo. McMillan et al. (2006) desarrollaron una metodología para el análisis de muestras de berilo, químicamente complejas, demostrando su utilidad para determinar la procedencia de las mismas. También se han desarrollado estudios donde se examina el potencial de la técnica LIBS para el análisis de la totalidad de las rocas, y no solo en muestras de minerales específicos, como, por ejemplo, Gottfried et al. (2009) estudiaron las diferencias en el análisis de diferentes rocas utilizando tres sistemas LIBS diferentes. Por otro lado, Capitelli et al. (2002) demostraron la capacidad de la técnica LIBS para el estudio cuantitativo de metales pesados en suelos, obteniendo resultados comparables a aquellos suministrados por espectroscopia ICP convencional o Wainner et al. (2001) analizaron la presencia de contaminación ambiental por Pb con instrumentación portable, comparándola con el análisis en laboratorio, obteniendo resultados comparables en cuanto al límite de detección de *Pb* en suelos.

Para reducir posibles errores debido al efecto matriz o el comportamiento no lineal de las calibraciones, se han aplicado el uso de redes neuronales artificiales para el análisis cuantitativo en campo (El Haddad et al., 2013), así como se ha demostrado la aplicabilidad de la metodología CF-LIBS para el análisis de rocas y/o suelos en numerosos estudios (Burakov et al., 2010; Colao et al., 2004; Corsi et al., 2006; De Giacomo et al., 2007; Hahn y Omenetto, 2012; Pedarnig et al., 2013; Sallé et al., 2006).

El objetivo de este estudio es la caracterización de las muestras de lodos de lagunas glaciares mediante la técnica CF-LIBS, que permite el análisis de forma sencilla, pues una muestra tomada en un recipiente estanco de los mencionados lodos revela, si la compo-



## 5.2 Experimental

sición es la esperada según el sustrato litológico sobre el que se asientan o si se detecta algún elemento extraño o algún posible contaminante. Esta metodología no se presenta como una técnica analítica cuantitativa alternativa sino como una técnica complementaria, la cual puede ayudar a reducir drásticamente el número de muestras a analizar por técnicas de laboratorio tradicionales como AAS, ICP-AES o ICP-MS. Es cierto que la precisión, exactitud y los límites de detección y cuantificación son, en general, relativamente bajos comparado con estas técnicas, pero cuenta con la ventaja de que el tratamiento químico de las muestras es nulo y su adecuación para la realizar las medidas es sencilla, rápida y sin necesidad de usar compuestos químicos, por lo que elimina también posibles contaminaciones al manipular las muestras. Otra de las posibles ventajas de LIBS para el análisis de suelos es la posibilidad de realizar análisis cualitativos y cuantitativos *in situ* y automatizable, lo que permitiría el análisis de suelos contaminados con el mínimo coste de tiempo y asegurar una rápida y eficiente respuesta para su tratamiento (Ismaël et al., 2011) o realizar una selección previa a la toma de muestra y posterior análisis en laboratorio.

## 5.2. Experimental

### 5.2.1. Instrumentación

El sistema experimental escogido fue el sistema LIBS SC-Echelle, trabajando en atmósfera de argón, explicado en detalle en la Sección 2.1.2

Para este estudio, la optimización de los parámetros instrumentales quedó ajustada a una energía de pulso láser de 20 *mJ*, un tiempo de espera de 1  $\mu$  s con un tiempo de medida de 2  $\mu$ s, una distancia entre lente focalización y superficie de la muestra de 75 *mm*, aplicando un flujo de argón de 1 *L/min*. Se realizaron 30 medidas sobre la superficie de las muestras para producir un espectro acumulado con las mismas. Este proceso se repitió 5 veces para, finalmente, obtener un espectro promedio de cada una de las muestras.

Para el análisis por microscopía electrónica, se dispuso la sobre la muestra una capa de grafito, explicado en detalle en la Sección 3.2.4.

### 5.2.2. Muestras

Las lagunas de origen glaciar elegidas son:

- Ibón de Arnales (Pirineo aragonés, Huesca). Localización:  $42^{\circ} 42' 16.87'' N$ .  $0^{\circ} 14' 41.08'' O$ . Altitud: 2291 m. Se trata de un ibón en estado natural en un sustrato litológico de granito. Se localiza en un circo glaciar orientado al Sur, abierto por lo tanto a los vientos de esta procedencia y cerrado a los del Norte. La muestra no se extrajo exactamente del ibón, sino de un pequeño humedal situado en las proximidades que no tiene nombre específico cuyas coordenadas son las señaladas anteriormente.
- Ibón azul superior (Pirineo aragonés, Huesca). Localización:  $42^{\circ} 47' 22.97'' N$ .  $0^{\circ} 16' 03.61'' O$ . Altitud: 2420 m. Ibón en estado natural en sustrato litológico granítico que muestra en su costa norte claros procesos de colmatación con un delta perfectamente formado en la desembocadura del arroyo que llega hasta él. Está protegido de los vientos que llegan del Norte y del Sur por importantes cordones montañosos, pero abiertos a los que lleguen del Este. Se trata de un ibón bastante visitado por la belleza del lugar y porque por sus proximidades pasa la ruta Pirenaica GR.11.
- Ibón de Algás (Pirineo aragonés, Huesca). Localización:  $42^{\circ} 45' 04.83'' N$ .  $0^{\circ} 16' 03.61'' O$ . Altitud: 2283 m. Ibón en estado natural localizado sobre calizas y calizas margosas del Cretácico Superior. Se asienta en un amplio circo glaciar muy abierto hacia el S y SE. Su localización al margen de rutas frecuentadas y la dificultad de acceso le convierten en un lugar escasamente visitado y de alta naturalidad.
- Laguna Grande de las Cinco Lagunas de Peñalara (Sierra de Guadarrama, Madrid).  $40^{\circ} 51' 03.79'' N$ .  $3^{\circ} 56' 49.30'' O$ . Altitud: 2123 m. Laguna de origen glaciar en estado natural situada dentro del Parque Nacional de la Sierra de Guadarrama. Está próxima a la gran conurbación de Madrid, potencial fuente de contaminación atmosférica, aunque no hay transformaciones significativas en su entorno. Recibe un número importante de visitantes debido a su proximidad a la laguna Grande de Peñalara, destino de numerosos senderistas que alargan la marcha hasta ésta.

## 5.2 Experimental

- Ibón de Mallaruego (Pirineo aragonés, Huesca). Localización:  $42^{\circ} 42' 30.54'' N$ ,  $0^{\circ} 11' 42.23'' O$ . Altitud: 2422 m. Ibón en estado natural, escasamente visitado por encontrarse fuera de las principales rutas de montañismo y senderismo. Se localiza en la orla del batolito granítico de Panticosa sobre un sustrato en el que dominan las pizarras, cuarcitas y calizas. La extensión es de aproximadamente una hectárea y los únicos aprovechamientos destacados en su entorno son los ganaderos debido a la riqueza de los pastos próximos.

El proceso de adecuación para la medida con LIBS consiste en secado a temperatura ambiente durante un periodo de 24 h, mezclado y compactación con la ayuda de un mortero para, posteriormente, realizar una pastilla con la ayuda de una prensa hidráulica. La finalidad de este proceso es obtener un producto compactado con una superficie totalmente lisa, y así evitar posibles fluctuaciones entre las diferentes medidas debido a las posibles diferencias de rugosidad, presencia de orificios o diferentes tamaños de grava.

### 5.2.3. Software CF-LIBS

Para la aplicación de la metodología calibración libre, se empleó un software desarrollado en el grupo de investigación del Dr. V. Palleschi, Applied Laser Spectroscopy Laboratory Universidad de Pisa, denominado *LIBS++*. La metodología aplicada queda resumida en el siguiente esquema, Figura 5.1 editada de Ciucci et al. (1999).

El uso de este software conlleva un proceso inicial de marcado e identificación de líneas espectrales para, posteriormente, realizar la integración de las mismas, véase Figura 5.2, con la finalidad de generar una plantilla en la cual aparecerán los datos de esas selecciones como longitud de onda, elemento, energía, etc., extraídas de la base de datos del NIST.

Para realizar esta identificación del elemento, el programa te ofrece una lista con las señales espectrales de elementos más próximos a la señal previamente seleccionada, por lo que es importante el tener un conocimiento previo de la muestra y evitar un error en la asignación del elemento. El siguiente paso consiste en la integración de las señales para obtener el área comprendida bajo la curva de la señal generada y, de esta forma, completar la plantilla de trabajo, Figura 5.3.

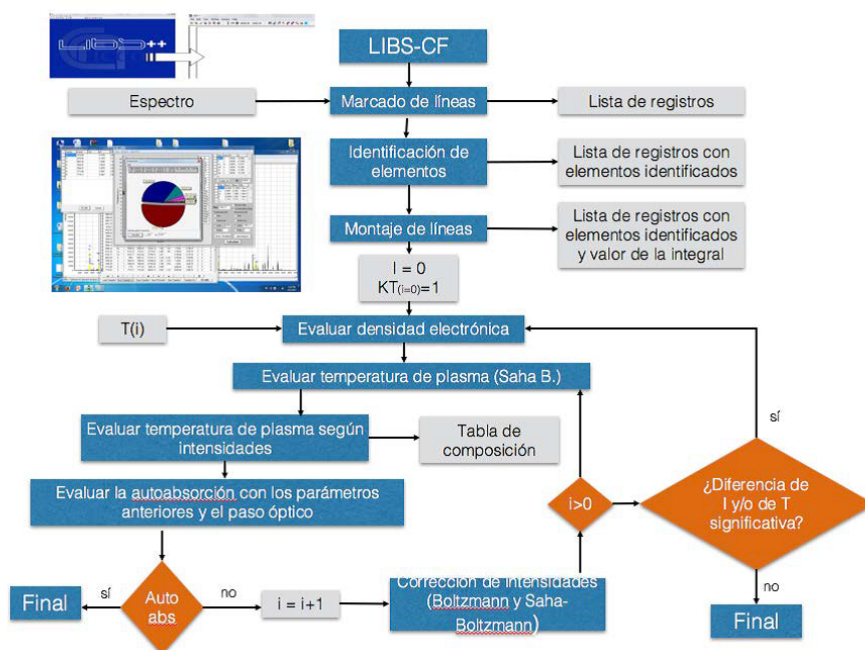


Figura 5.1: Esquema de la metodología aplicada en CF-LIBS (Ciucci et al., 1999)

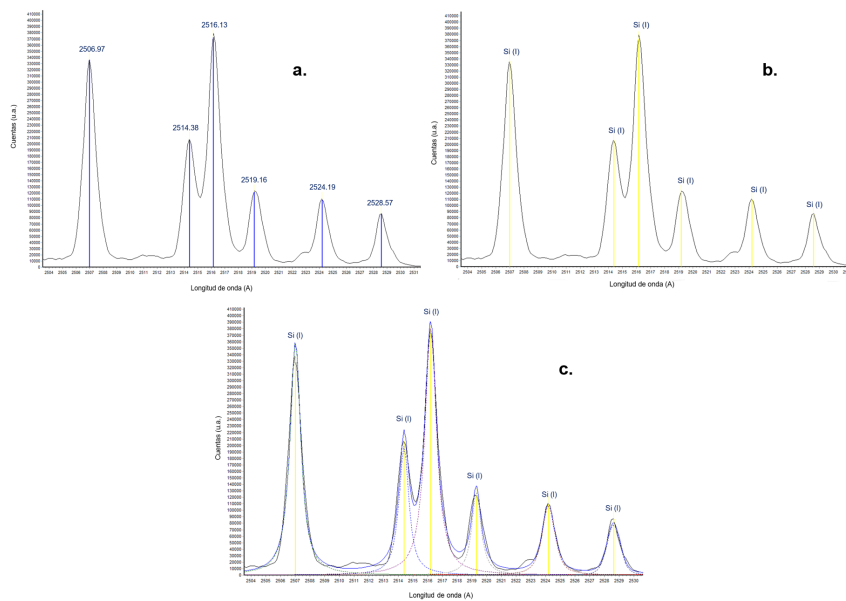
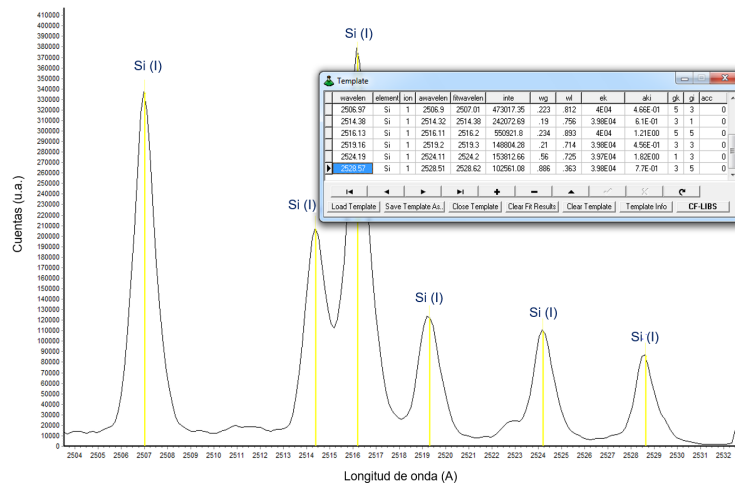


Figura 5.2: a. Selección, b. Identificación, c. Integración de señales en el software

## 5.2 Experimental

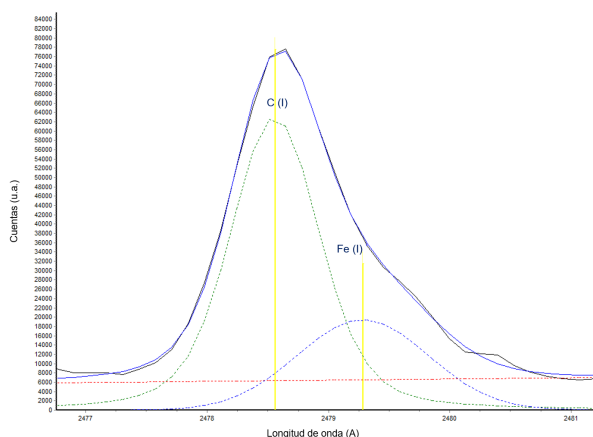


**Figura 5.3:** Plantilla completa con los datos relativos a las señales seleccionadas (longitud onda, elemento, integral de la curva, anchura del pico, coeficiente Einstein ( $A_{ki}$ ), y estados de degeneración ( $g_i$  y  $g_k$ ))

En determinadas ocasiones, es necesario un proceso de deconvulación o separación de señales para evitar así posibles sobreestimaciones a la hora de realizar la integración de la señal de interés. Un ejemplo de este proceso se realiza para la señal de  $C(I)$  en  $247.8 \text{ nm}$  y la línea de  $Fe(I)$  en  $247.9 \text{ nm}$ . El software es capaz de realizar la separación de las señales, aunque no se haya podido obtener una diferenciación clara por el detector, mediante el marcado, identificación e integración de ambas líneas, como se puede apreciar en la Figura 5.4.

El proceso de selección, identificación e integración de líneas espectrales es similar a todos los elementos salvo para el oxígeno. Las señales más intensas de este elemento pertenecen a la especie  $O(I)$ , triplete en  $777 \text{ nm}$ , resumidas en la Tabla 5.1.

Las tres señales se caracterizan por tener el mismo nivel inferior de energía, mismo valor de probabilidad de transición o coeficiente de Einstein,  $A_{ki}$ , mismos valores de energía, diferenciándose tan solo en el valor de  $g_k$ . Sin embargo, debido a la proximidad de las señales, el espectrómetro no es capaz de separarlas, obteniéndose tan solo una señal con



**Figura 5.4:** Operación de deconvolución para las líneas de  $C(I)$  y  $Fe(I)$  a 247.8 y 247.9 nm respectivamente

**Tabla 5.1:** Datos correspondientes a las tres señales más intensas de  $O(I)$  obtenidos de la base de datos NIST

Especie	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$ (eV)	$g_k$ (eV)
O (I)	777.2	870	9.146	10.74	5	7
O (I)	777.4	810	9.146	10.74	5	5
O (I)	777.5	750	9.146	10.74	5	3

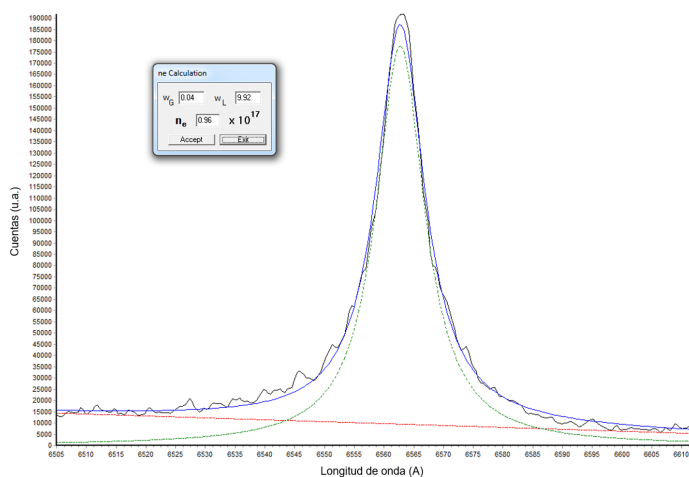
una longitud de onda en torno a 777.30-777.40 nm. El software LIBS++ permite realizar cambios manuales en la plantilla, por lo que, con la finalidad de separar la señal obtenida en tres señales diferentes, se realizará el siguiente proceso en todas las muestras analizadas vía CF-LIBS:

1. Seleccionar la única señal registrada en el espectro e identificarla como una señal de  $O(I)$  para, posteriormente, obtener los valores de la integral y de las anchuras del pico.
2. Una vez obtenidos estos datos, se elimina la señal de la plantilla y se seleccionan las tres señales correspondientes al triplete para realizar a continuación la integración.
3. Como esta integración del software no mantiene la relación de intensidades relativas de las tres señales, manualmente, se modifican los datos de la plantilla, valores de integra-

### 5.3 Resultados y discusión

ción y anchura del pico, cumpliendo la mencionada relación.

Una vez completada la plantilla con los datos tabulados correspondientes de cada señal, se deben analizar los parámetros físicos del plasma. A partir de la Ecuación 1.4, Capítulo 1 Sección 1.8.1, el software determina automáticamente el valor de la densidad electrónica a partir de la línea de  $H_{\alpha}$  a  $656.3 \text{ nm}$ , como se aprecia en la Figura 5.5. En el caso del cálculo



**Figura 5.5:** Determinación de la densidad electrónica

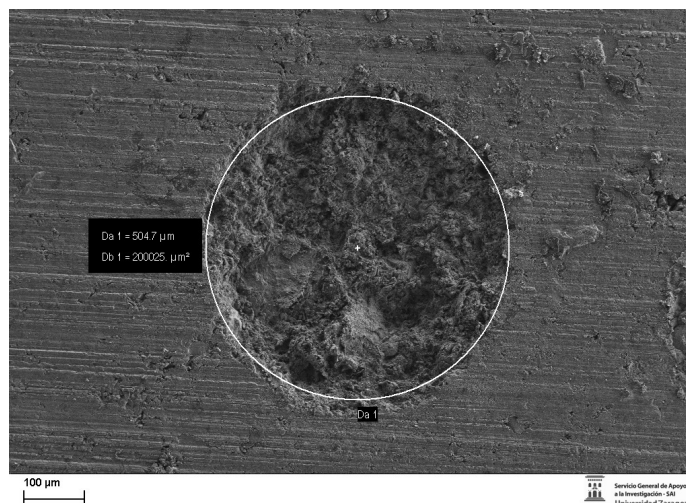
de la temperatura del plasma, es recomendable utilizar aquellos elementos que posean una mayor cantidad de señales, especies atómicas e ionizadas, para realizar la correspondiente representación Saha-Boltzmann. Estas señales a su vez deberán cumplir los requisitos de selección de señales expuestos en De Giacomo et al. (2012), explicado en más detalle en el Capítulo 1 Sección 1.8.

## 5.3. Resultados y discusión

### 5.3.1. Aportaciones del FESEM en la caracterización de lodos de lagunas glaciares

Del mismo modo que en el Capítulo 3 Sección 3.3.2, el análisis mediante FESEM resulta de gran utilidad para proporcionar el valor del radio del cráter formado por el haz láser

sobre la superficie de las pastillas, Figura 5.6, el cuál es utilizado para calcular la irradiancia, potencia entre área ( $W/cm^2$ ). La energía seleccionada en este estudio fue 20 mJ con



**Figura 5.6:** Medición del diámetro de cráter creado por análisis LIBS en la muestra de Algás

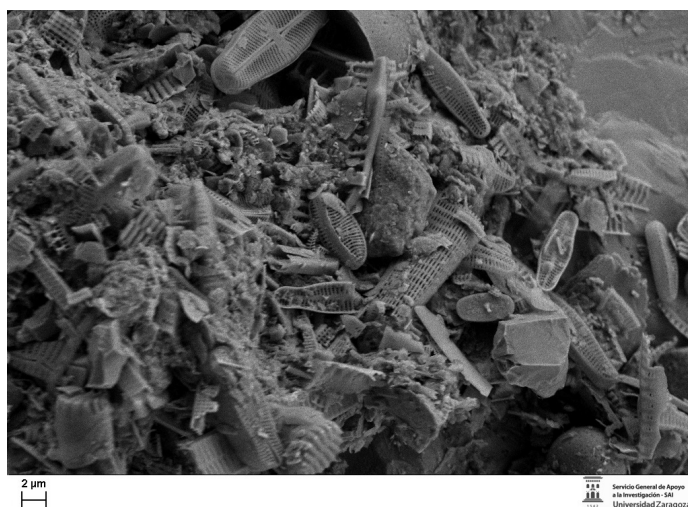
un pulso de duración de 7.7 ns, generándose una potencia de, aproximadamente, 2.6 MW. La medición del radio del cráter formado proporcionó un valor de 252.4  $\mu m$ , por lo que se obtuvo un valor aproximado de irradiancia sobre la pastilla de 1.30  $GW/cm^2$ . Por último, se comprobó la eficacia del proceso de compactación de los lodos por la prensa hidráulica mediante la comparación microestructural de una de las muestras y su pastilla, tal como se aprecia en la Figura 5.7, donde, a diferencia de la pastilla, presentan diferencias en rugosidad así como sus variados componentes, por lo que se evitan así grandes fluctuaciones entre medidas debido a la superficie no homogénea de las muestras analizadas.

### 5.3.2. Análisis LIBS

Los espectros obtenidos muestran las señales espectrales de metales como *Al*, *Ca*, *Fe*, *Mg*, *K*, *Na*, *Si*, *Ti*, junto con *C*, *H* y *O*, tal y como se aprecia en la Figura 5.8, así como se muestra en detalle la zona del espectro entre 420 y 455 nm. La identificación de estos elementos se realizó mediante sus señales más intensas entre las que destacan: *Al(I)* (308.2; 309.3; 394.4; 396.2 nm), *C(I)* (247.8 nm), *Ca(I)* (422.7; 430.4; 443.5; 445.5; 551.3;



### 5.3 Resultados y discusión



**Figura 5.7:** Muestra de Algas sin compactar por prensa hidráulica

559.1 nm),  $Ca(II)$  (315.9; 317.9; 370.6; 373.7; 393.4; 396.8 nm)  $Fe(I)$  (344.1; 372.0; 373.5; 374.6; 404.6 nm),  $Fe(II)$  (260.0; 260.7; 261.2; 261.4; 274.0; 274.3; 274.6 nm),  $H(I)$  (656.3 nm),  $Mg(I)$  (285.2; 517.2; 518.3 nm),  $Mg(II)$  (279.6; 280.3 nm),  $K(I)$  (766.5; 769.9 nm),  $Na(I)$  (589.0; 589.6 nm),  $Si(I)$  (250.7; 251.6; 252.8; 288.2; 390.6 nm),  $Ti(I)$  (363.5; 364.3; 365.4; 399.0; 399.9 nm) y  $Ti(II)$  (323.7; 334.9; 336.1; 337.3; 338.4 nm). Adicionalmente, se detectaron señales espectrales correspondientes a elementos minoritarios o traza como  $Mn(I)$  (403.23 nm, la señal de 279.5 nm queda solapada por la línea de  $Mg(II)$  en la misma longitud de onda pero mucho más intensa),  $Sr(I)$  (460.7 nm) o  $Zn(I)$  (334.6 nm), aunque solo para el caso del  $Sr$ , su intensidad fue suficiente para poder ser cuantificada. A su vez, se añaden los espectros promedios del resto de muestras en la Figura 5.9.

Una vez completada la plantilla, es necesario el cálculo de los parámetros del plasma, densidad electrónica y temperatura. Para ello, se estudió igualmente la señal de  $H_{\alpha}$  656.3 nm y se utilizaron las señales correspondientes tanto de  $Ti(I)$  y  $Ti(II)$  como las señales de las especies de  $Fe(I)$  y  $Fe(II)$ , debido a que ambos elementos poseen gran cantidad de líneas de emisión en los espectros, por lo que, el cálculo de la temperatura es más preciso, ya que promedia ambos datos estimados por la representación gráfica. Los valores obtenidos para ambas magnitudes quedan resumidas en la Tabla 5.2.

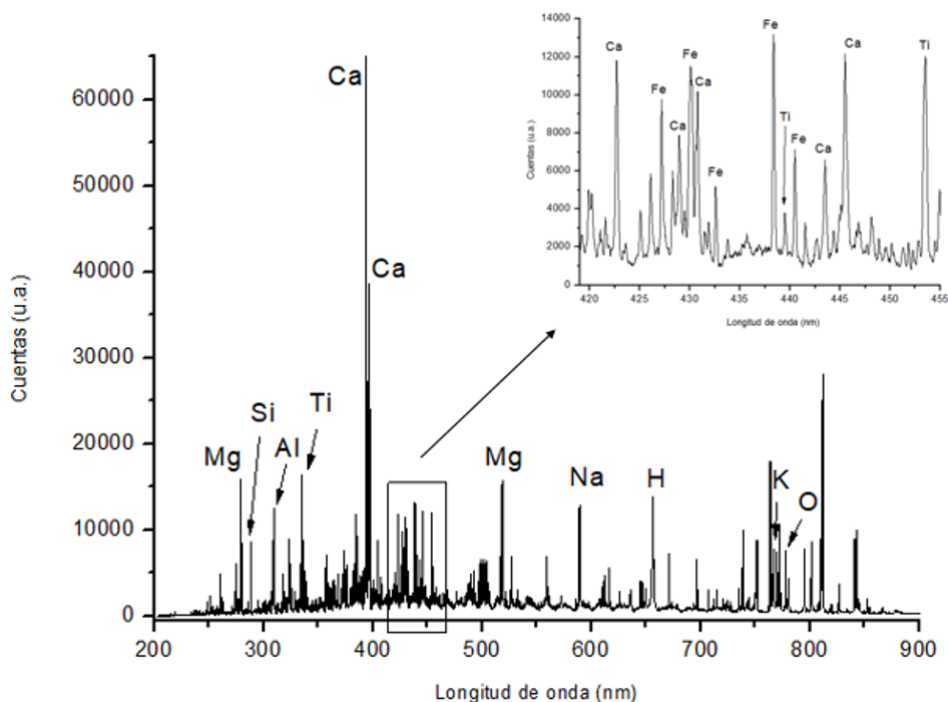


Figura 5.8: Espectro promedio de muestra de Algás

El estudio composicional de las muestras, véase Tabla 5.3, demuestra las diferencias litográficas de las mismas, si bien es cierto que están constituidas mayoritariamente por los mismos elementos, siendo el *O* el elemento con una concentración en masa bastante superior al resto, pudiéndose justificar como restos de materia orgánica, agua, óxidos metálicos y sales principalmente. La muestra tomada de Algás está caracterizada por tener altas concentraciones de *C*, *Ca* y *Mg* lo que confirma su estrato constituido por calizas, predominantemente formada por calcita,  $CaCO_3$ , y magnesita,  $MgCO_3$ . Por otro lado, las muestras pertenecientes a Arnales, Azul Superior y Laguna Grande presentan mayores concentracio-

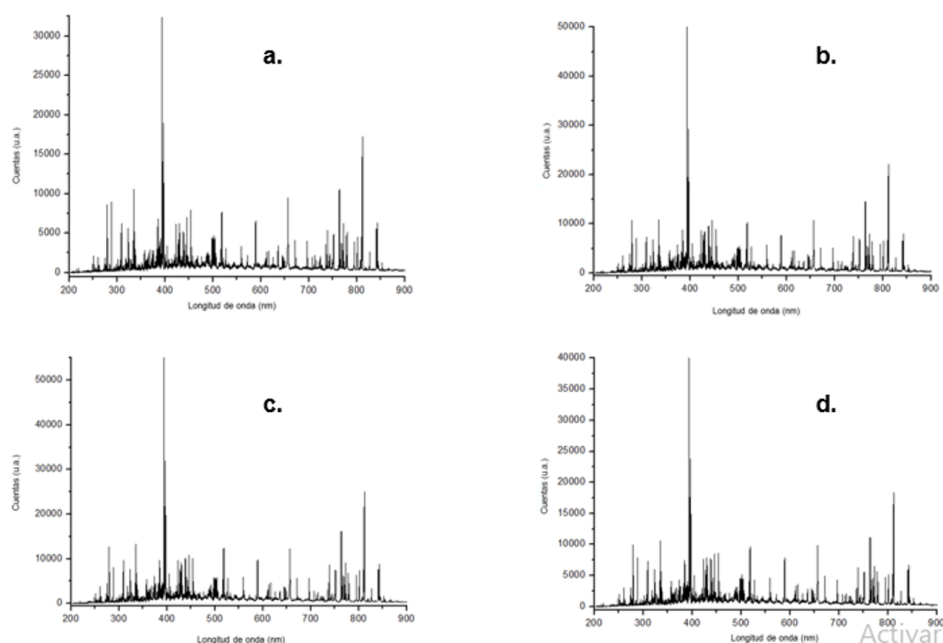
Tabla 5.2: Valores obtenidos de densidad electrónica ( $N_e$ ) y temperatura ( $kT$ )

	Algás	Arnales	Azul Superior	Laguna Grande	Mallaruego
$N_e \cdot 10^{17} (cm^{-3})$	1.08	0.91	0.99	1.02	1.13
$kT (eV)$	0.869	0.843	0.855	0.863	0.881

### 5.3 Resultados y discusión

**Tabla 5.3:** Porcentajes en masa de los elementos estudiados mediante CF-LIBS

	<b>Algás</b>	<b>Arnales</b>	<b>Azul Superior</b>	<b>Laguna Grande</b>	<b>Mallaruego</b>
<b><i>O</i></b>	59.1 ± 1.59	56.9 ± 1.46	59.0 ± 1.67	63.8 ± 1.78	60.9 ± 2.26
<b><i>H</i></b>	4.79 ± 0.36	5.97 ± 0.58	4.57 ± 0.31	4.01 ± 0.28	3.93 ± 0.30
<b><i>C</i></b>	7.99 ± 0.65	3.11 ± 0.29	4.33 ± 0.32	2.99 ± 0.24	5.78 ± 0.25
<b><i>Al</i></b>	2.87 ± 0.25	11.4 ± 0.55	10.1 ± 0.47	9.63 ± 0.50	7.26 ± 0.37
<b><i>Ca</i></b>	12.2 ± 0.73	0.44 ± 0.06	0.97 ± 0.09	1.32 ± 0.13	5.65 ± 0.24
<b><i>Fe</i></b>	2.44 ± 0.20	1.69 ± 0.15	3.28 ± 0.30	1.86 ± 0.21	1.22 ± 0.15
<b><i>Mg</i></b>	4.77 ± 0.30	1.12 ± 0.10	1.36 ± 0.14	1.23 ± 0.12	2.66 ± 0.19
<b><i>K</i></b>	0.79 ± 0.08	1.89 ± 0.22	2.13 ± 0.23	0.66 ± 0.09	1.42 ± 0.14
<b><i>Na</i></b>	0.21 ± 0.03	1.12 ± 0.17	1.88 ± 0.15	0.86 ± 0.19	2.03 ± 0.25
<b><i>Si</i></b>	2.72 ± 0.21	14.2 ± 0.74	11.6 ± 0.52	9.87 ± 0.62	8.01 ± 0.50
<b><i>Sr</i></b>	0.36 ± 0.06	0.09 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.22 ± 0.06	0.17 ± 0.03
<b><i>Ti</i></b>	1.76 ± 0.24	2.16 ± 0.18	0.78 ± 0.09	3.55 ± 0.36	0.97 ± 0.14



**Figura 5.9:** Espectro promedio de muestra de: a. Arnales, b. Azul Superior, c. Laguna Grande, d. Mallaruego

nes de *Al* y *Si* de acuerdo a su composición granítica, caracterizada por estar formada por sílice, alúmina o aluminosilicatos de metales como *Ca*, *K*, *Mg* y *Na*, entre otros. En el caso de la muestra de Mallaruego, los resultados muestran el sustrato granítico, aunque también se aprecian concentraciones más elevadas de *C* y *Ca* respecto de Arnales, Azul Superior y Laguna Grande debido al sustrato en el cual se pueden encontrar calizas. Las diferencias del resto de elementos pueden ser explicadas por la heterogeneidad de la naturaleza de las diferentes rocas y sedimentos que conforman estos lodos.

## 5.4. Conclusiones

En este capítulo, se ha desarrollado la metodología calibración libre para la caracterización de lodos de lagunas glaciares, por lo que no se ha precisado de patrones de referencia o calibración externa. La técnica LIBS permite el análisis de estos lodos tras un proceso de adecuación (secado, homogeneización con mortero y formación de una pastilla) en la que

#### 5.4 Conclusiones

no es necesario el uso de reactivos químicos.

Este análisis confirma, mediante el análisis de sus componentes mayoritarios, la composición del sustrato litológico donde se encuentran estas balsas de agua. Las cinco muestras presentan, en general, una composición similar en las que *Al*, *Ca*, *Fe*, *Mg*, *Na*, *K*, *Si*, *Ti*, *C*, *H* y *O* son los elementos mayoritarios y de elementos minoritarios como *Mn*, *Sr* o *Zn*. Para el cálculo de la densidad electrónica y la temperatura del plasma, se ha utilizado la línea de  $H_{\alpha}$  a  $656.3\text{ nm}$  y las señales espectrales correspondientes a las especies neutras e ionizadas del *Fe* y *Ti* mediante representación Saha-Boltzmann respectivamente para, finalmente, calcular la concentración de cada elemento.



## Capítulo 6

# Análisis de muestras de aerosoles atmosféricos

### 6.1. Introducción

Los aerosoles atmosféricos o material particulado (PM según su acrónimo en inglés, Particulate Matter), son una compleja y muy diversa mezcla de componentes que ha despertado un gran interés científico durante las últimas décadas (Fuzzi et al., 2015). Son extremadamente heterogéneos en cuanto a composición química, tamaño y origen. Se ha demostrado relación entre la presencia de este material en la atmósfera y su efecto sobre la calidad del aire y, por lo tanto, a la salud humana (Pope III et al., 2008; WHO, 2013) y a los ecosistemas (Wichmann y Peters, 2000). También se han comprobado los efectos que tienen sobre el clima de la Tierra, tanto de manera directa por absorción o reflexión de la radiación solar, o indirecta, actuando como núcleos de condensación de nubes (IPCC, 2013). Estos efectos son consecuencia de sus numerosas y diferentes características: tamaño, tiempo de residencia, composición química, solubilidad, actividad redox, etc., y en los diversos procesos de los que forman parte como condensación, acumulación, reacciones (foto)químicas o reacciones partícula gas. A su vez, características físicas como el diámetro aerodinámico, definido como el diámetro de una partícula esférica con densidad igual a uno cuya velocidad de sedimentación en el aire es igual a la partícula de interés, influye en el transporte de la

partícula, en su eliminación o en la deposición.

### 6.1.1. Clasificación de aerosoles

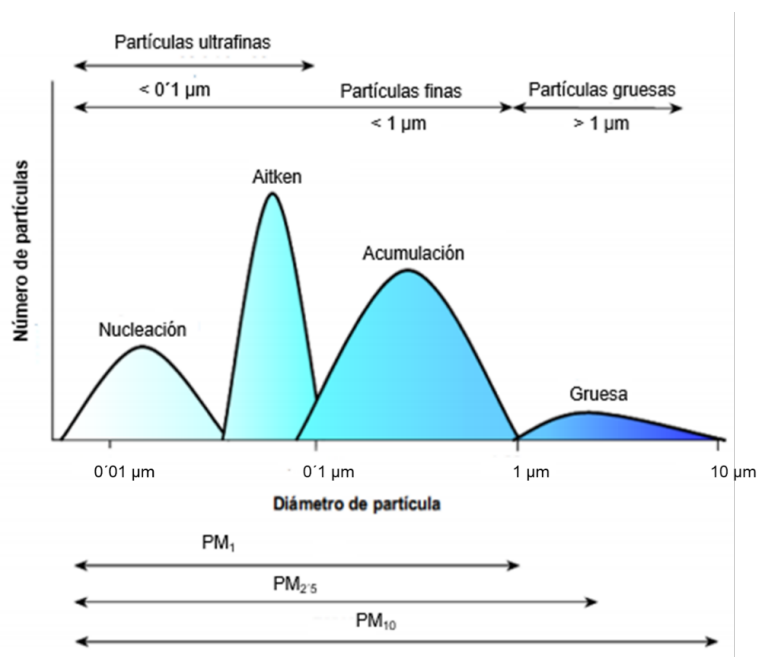
Los aerosoles atmosféricos pueden clasificarse según varios criterios: mecanismos de formación, fuente, tamaño o composición química. Según el tamaño, los aerosoles se clasifican en cuatro fracciones o modas de acuerdo con el valor de su diámetro aerodinámico: nucleación, Aitken, acumulación y gruesas, Figura 6.1. Esta clasificación se rige por los mecanismos tanto físicos como químicos que determinan el tamaño de los aerosoles (USEPA, 2004).

- Nucleación: partículas por debajo de 20 nm. Principalmente, estas partículas se forman por la condensación de especies gaseosas por lo que su formación está muy influenciada por las condiciones meteorológicas (temperatura, humedad relativa, etc.). Su tiempo de vida es relativamente bajo (horas) debido a su facilidad a colisionar con otras partículas y así, formar partículas más grandes. En esta fracción también se encuentran partículas de carbono primarias (*soot*) que provienen principalmente de la combustión.
- Aitken: comprendida entre 20-100 nm, estas partículas son el resultado de la acumulación de los aerosoles de la fracción nucleación.
- Acumulación: tamaños de partículas entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ . Formadas por la acumulación de partículas de Aitken y también por el proceso de condensación (deposición de material en fase gas en partículas ya existentes en el entorno). Estas tres fracciones constituyen el grupo de partículas finas.
- Gruesa: tamaños mayores a 1  $\mu\text{m}$ . El origen de estas partículas principalmente es debido a procesos mecánicos como erosión de la superficie de la Tierra, emisión de aerosoles marinos o vegetación.

La masa total de las partículas se ve influenciada principalmente por las partículas gruesas, tamaño  $>1 \mu\text{m}$ , mientras que esta fracción es la que menos contribuye al número total de partículas, como se muestra en la Figura 6.1.



## 6.1 Introducción



**Figura 6.1:** Distribución del número de aerosoles atmosféricos según el diámetro de partícula, modificado de Querol et al. (2001)

Otra forma de clasificar el material particulado es según su fuente, dividida en naturales o antropogénicas. Las más importantes en cuanto a contribución de partículas a la atmósfera e importancia en la investigación durante la última década son las siguientes:

- **Industria.** Principal fuente antropogénica de material particulado secundario debido a la emisión de gases a la atmósfera entre los que se destaca la emisión de  $NO_x$  y  $SO_2$ . A su vez, también se le atribuye una gran contribución de metales pesados, materia mineral o partículas biológicas primarias (Santacatalina et al., 2010; Alastuey et al., 2006).
- **Tráfico.** Junto con los procesos industriales, el tráfico es la mayor fuente antropogénica de material particulado a la atmósfera, especialmente en áreas urbanas. Su composición es muy variada, desde los gases generados y emitidos por los vehículos (especialmente  $NO_x$  que actúan como precursores de nitratos) hasta el material generado por mecanismos de abrasión (neumáticos, frenos, etc.) y la re-suspensión

de estos materiales a la atmósfera ricos en metales, óxidos de metales y elementos minerales (aerosoles primarios) (Amato et al., 2009, 2012).

- Aerosol marino. Es una de las principales fuentes naturales de aerosoles primarios, aunque también se ha demostrado su aportación de aerosoles secundarios (i.e. DMS que se oxida posteriormente a  $SO_2$ ). Sus propiedades están ligadas a numerosas variables entre las que destacarían la velocidad del viento o la humedad relativa (Quinn y Bates, 2011).
- Polvo mineral. Es una de las fuentes más importantes de aerosoles atmosféricos #157 y se estima que el 75 % tiene un origen natural y 25 % antropogénico (Ginoux et al., 2012). El desierto del Sahara se considera como la fuente natural con mayor contribución a este tipo de partículas (Karanasiou et al., 2012) y su aportación se estima entre 130 y 760 millones de toneladas por año (CAFE). Este tipo de partículas pueden afectar al clima de manera tanto directa como indirecta, a la biogeoquímica marina y también pueden tener un impacto negativo en la salud humana (Knippertz y Stuut, 2014).

En cuanto a la composición química, esta clasificación es mucho más ardua e imprecisa, debido principalmente a la gran variedad de componentes, tanto orgánicos como inorgánicos como a la participación de estas especies en numerosos procesos químicos y su degradación en la atmósfera, especialmente para los compuestos orgánicos. Sin embargo, es posible relacionar la composición de los compuestos mayoritarios según su fuente de emisión, entre los que se destacan los aerosoles minerales.

Los aerosoles minerales son considerados como una de las mayores contribuciones al material particulado. A escala global, este tipo de material es liberado a la atmósfera en áreas áridas o semiáridas (especialmente desiertos), aunque de manera local también pueden adquirir gran importancia aquellas generadas por actividades humanas como el tráfico. El interés científico en este material se ha incrementado en los últimos años debido a los efectos perjudiciales sobre la salud humana (Knippertz y Stuut, 2014). El Sahara es una de las fuentes naturales con mayor contribución de material mineral; se ha demostrado que,

## 6.1 Introducción

durante los episodios de transporte de este material, especialmente sobre países del sur de Europa, los valores de material particulado de tamaño  $10\ \mu\text{m}$  o menor ( $PM_{10}$ ) puede exceder en más de un 70 % los valores diarios en zonas rurales (Querol et al., 2009). A pesar de la gran variabilidad de rocas y minerales características de la geología de la fuente de emisión, así como de su distancia, en (CAFE), se presentó la composición química más común de los aerosoles minerales:

1. Minerales de *Si*: cuarzo ( $SiO_2$ ), feldspatos ( $KAlSi_3O_8$  y  $(Na, Ca)(AlSi_4O_8)$ ) y arcillas (caolinita  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  e illita  $((K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)])$ )
2. Carbonatos: calcita ( $CaCO_3$ ) y dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ).
3. Sulfato de calcio y óxidos de hierro.

### Aerosoles primarios

Los aerosoles primarios son aquellos emitidos directamente en la atmósfera tanto de fuentes naturales (volcanes, incendios forestales, polvo mineral o spray marinos) como de fuentes antropogénicas (tráfico y combustión de combustibles fósiles principalmente) y su tamaño corresponde tanto a ultrafinas y finas como gruesas. Las emisiones de partículas primarias finas son especialmente importantes en áreas urbanas por lo que el tráfico es la principal fuente de estas partículas. La formación, emisión, dilución y mezclado de estas partículas con el aire dependerán de gran variedad de factores, desde la tecnología del vehículo (tipo de fuel utilizado, motor, aceite, etc.) hasta condiciones ambientales (temperatura, humedad, etc.) (Casati et al., 2007; Vouitsis et al., 2008). En cuanto a las emisiones de partículas primarias gruesas, están principalmente generadas en procesos mecánicos y disgregación de partículas de mayor tamaño por procesos de rotura (Alastuey et al., 2000) y abarcan desde fuentes naturales, como material mineral resuspendido en la atmósfera, spray marino en zonas costeras, hasta actividades humanas como industria y tráfico.

### **Aerosoles secundarios**

Los aerosoles secundarios son componentes inorgánicos u orgánicos generados tras una reacción de oxidación de gases atmosféricos a especies condensables o reacciones heterogéneas por la que se produce una conversión de gas a partícula. Principalmente ocurren durante el día debido a la importancia de la fotoquímica en el proceso (Suni et al., 2008; Vehkamäki et al., 2004), pero también influyen factores como concentración de aerosoles o humedad.

Los principales aerosoles secundarios inorgánicos son nitrato y sulfato de amonio siendo el ácido sulfúrico un compuesto clave para la formación de estos aerosoles (Zhang et al., 2000). Como consecuencia de la alta reactividad del amoniaco con ácido sulfúrico o nítrico, este compuesto ha despertado recientemente interés científico debido a que aumenta los niveles de aerosoles secundarios inorgánicos (Walker et al., 2004).

Por otra parte, los aerosoles secundarios orgánicos son más difíciles de cuantificar e identificar, ya que sus mecanismos de formación están regidos por una serie de complejas reacciones en las cuales forman parte gran cantidad de componentes (Robinson et al., 2007).

#### **6.1.2. Principales efectos del material particulado**

La heterogeneidad que caracteriza el material particulado atmosférico se ve reflejado, no solo en la gran diversidad de partículas y sus diferentes clasificaciones, sino también en los efectos que puedan ocasionar. El creciente interés científico sobre los aerosoles atmosféricos queda justificado por cómo afectan, y en qué medida, este material a la atmósfera, la salud humana, los ecosistemas o el clima.

Existen numerosos estudios donde se presentan una relación entre la exposición a este material y diversos efectos perjudiciales sobre la salud. Los aerosoles pueden provocar enfermedades respiratorias y causar problemas epidemiológicos (Künzli et al., 2000; Theakston y WHO, 2006), acrecentar problemas de asma (Künzli, 2012; McConnell et al., 2010) y desencadenar/provocar problemas por obstrucción de las vías respiratorias (Hogg et al., 2004). Estos efectos dependen de numerosos factores entre los que se podría destacar el tamaño, la composición química, solubilidad y los tiempos de exposición principalmen-

## 6.1 Introducción

te. Dependiendo del tamaño, este material puede penetrar en la región traqueo bronquial ( $PM_{10}$ ) o incluso alcanzar la región alveolar (0.1-2.5  $\mu m$ ), donde no podrán ser eliminados. En cuanto a la composición, sus efectos dependerán principalmente de la fuente de emisión; en medios urbanos, el tráfico y la actividad industrial serían las fuentes más importantes de PM, los cuáles pueden emitir partículas cancerígenas (Wu et al., 2009).

Con relación al clima, los aerosoles atmosféricos están involucrados en procesos tanto directos como indirectos. Entre los directos, rigen la formación de nubes como núcleos de condensación, donde un aumento de estos núcleos puede provocar una reducción de posibilidad de precipitaciones y un aumento de dispersión de la radiación solar (Toon, 2000). Por otra parte, de forma indirecta, pueden modificar el balance radiativo global, reducir la visibilidad y afectar al albedo, ya que son capaces de dispersar o absorber radiación (IPCC, 2007; Meszaros, 1999; USEPA, 1996). Además, afectan a la abundancia y distribución de gases atmosféricos minoritarios o traza (formación de aerosoles secundarios por medio de procesos y reacciones heterogéneas) (WBG, 1999).

Finalmente, el material particulado tiene efectos sobre el ecosistema al depositarse sobre la superficie terrestre, tanto deposición húmeda como seca, pudiendo actuar a su vez como soportes de otros contaminantes. Sus principales efectos abarcan la reducción del intercambio gaseoso y fotosíntesis de las plantas tras depositarse sobre sus hojas, eutrofización de suelos y lagos o beneficiar ecosistemas debido al transporte de ciertos elementos como compuestos de fósforo y nitrógeno (WBG, 1999; Mason, 1992; Swap et al., 1992), entre otros.

### 6.1.3. Aspectos normativos sobre PM

La legislación vigente en cuanto a contaminación atmosférica es regida por la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo con relación a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Esta Directiva establece nuevos requisitos en cuanto a la evaluación y los objetivos de calidad del aire, teniendo en cuenta las normas, directrices y los programas correspondientes a la Organización Mundial de la Salud. Posteriormente, se dictaminó la Directiva 2015/1480/CE por la que se modifican varios anexos de directivas

anteriores y en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente. Los niveles relativos a  $PM_{10}$  quedaron fijados en un valor medio anual de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y un valor límite diarios de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no pudiéndose superar más de 35 días en un mismo año; el nivel establecido para  $PM_{2,5}$  se estableció en  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con una obligación adicional de reducir estos niveles en estaciones de medida urbanas.

En España, mediante el Real Decreto 102/2011, se transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la Directiva 2008/50/CE y la Directiva 2004/107/CE. Se aprueba con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza. Este Real Decreto fue posteriormente modificado por el Real Decreto 678/2014 para actualizar los objetivos de calidad del sulfuro de carbono. Por último, el Real Decreto 39/2017 entró en vigor para transponer a nuestro ordenamiento jurídico la Directiva 2015/1480/CE. Además, este último real decreto prevé la aprobación de un Índice Nacional de Calidad del Aire que permita informar a la ciudadanía, de una manera clara y homogénea en todo el país, sobre la calidad del aire que se respira en cada momento.

#### **6.1.4. Análisis de aerosoles atmosféricos**

Debido a que se ha demostrado que el PM es un factor de riesgo para la salud humana, se han desarrollado investigaciones focalizadas en mediciones de PM y su exposición en poblaciones humanas, caracterización de las fuentes de emisión, desarrollo de modelos para mejorar la calidad del aire y la determinación de componentes dañinos en PM (NRC, 1999). Por ello, es de vital importancia la búsqueda y la implantación de técnicas analíticas capaces de realizar mediciones on-line y/o a tiempo real como, por ejemplo, análisis del tamaño aerodinámico por tiempo de vuelo acoplado a desorción por láser/espectroscopia de masas (Jayne et al., 2000; Prather et al., 1994) diferencias de movilidad debido al tamaño vía desorción termal/espectroscopia de masas (Tobias et al., 2000) y análisis elemental usando atomización láser/espectroscopia de masas (Reents y Ge, 2000) o LIBS (Hahn y Lunden, 2000).

## 6.1 Introducción

A pesar de la dificultad para la monitorización y caracterización de aerosoles debido, principalmente, a las grandes variaciones de tamaño (desde unos pocos  $nm$  hasta cientos de  $\mu m$ ) y la compleja naturaleza de los propios aerosoles, la técnica LIBS se ha usado satisfactoriamente para poder ser aplicado en análisis a tiempo real e *in-situ*. Carranza et al. (2001) demostraron la capacidad de la técnica LIBS para la medición tanto de concentración en masa de *Al*, *Ca*, *Mg* y *Na*, como medidas de tamaño y composición de partículas individuales en pequeños volúmenes de muestra. Además, se demostró un aumento significativo de las concentraciones de *Al* y *Mg* durante la festividad del 4 de Julio debido al lanzamiento de cohetes y fuegos artificiales. En el trabajo desarrollado por Lithgow et al. (2004), se ilustra la capacidad y eficacia de la técnica LIBS para realizar mediciones en pequeños intervalos de tiempo, demostrando así el potencial de la técnica para establecer relaciones entre elementos, lo que puede ser importante para entender tanto la química como la fuente de emisión del PM. A su vez, Hettinger et al. (2006) demostraron la capacidad de la técnica LIBS para la monitorización de aerosoles independientemente del número total de partículas, obteniéndose a su vez resultados precisos en el cálculo de número total de aerosoles en intervalos de tan solo cinco minutos, corroborando los resultados obtenidos en Hahn et al. (1997), donde se demuestra la eficacia de la técnica LIBS para el análisis de metales embebidos en partículas o aerosoles líquidos de una manera no invasiva y a tiempo real. Por otro lado, Alvarez-Trujillo et al. (2008) aplicaron la técnica LIBS para realizar el análisis de señales de analitos en sistemas no homogéneos, como el caso de los aerosoles, mediante un método que se basa en la desviación estándar de cada píxel del detector. Demostró ser un método robusto para el análisis cuantitativo a tiempo real en un equipo *stand-off* LIBS para la detección de aerosoles.

El objetivo de este estudio consiste en la identificación y cuantificación de las especies metálicas mayoritarias en diferentes muestras de  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ , recogidas sobre filtros de fibra de cuarzo acumuladas durante periodos de 24 *h*, mediante la metodología CF-LIBS. La principal ventaja que ofrece la técnica CF-LIBS es la no necesaria disolución de las muestras, ni tampoco el uso de patrones de calibración. Estos hechos junto a rapidez de la obtención de las medidas hacen de esta metodología sea una herramienta complementaria

para la caracterización de los aerosoles atmosféricos.

## 6.2. Experimental

### 6.2.1. Instrumentación

El sistema experimental consistió en el sistema LIBS SC–Echelle, trabajando en atmósfera de argón. La energía del láser, el tiempo de espera, tiempo de medida y caudal de argón fueron optimizados para que los espectros obtenidos tuviesen el mayor valor de ratio señal-ruido posible sin llegar a saturar la ICCD. Sus valores fueron de 25 *mJ*, 750 *ns*, 1000 *ns* y 1 *L/min* respectivamente. La distancia comprendida entre la lente de focalización y la superficie de la muestra fue ajustada a 60 *mm*, suficiente para evitar la rotura en el flujo de argón y analizar todo el material depositado en los filtros (disparos consecutivos en el mismo punto solo generaron señales características de la matriz de *SiO<sub>2</sub>*).

Se realizaron 50 medidas en diferentes puntos de las muestras para generar un espectro por acumulación de estas medidas. Este proceso se repitió seis veces para, finalmente, obtener un espectro promedio de estas seis acumulaciones, es decir, se realizaron 300 medidas en cada filtro.

Para el análisis por microscopía electrónica, se dispuso la sobre la muestra una capa de grafito, explicado en detalle en la Sección 3.2.4.

### 6.2.2. Muestras

Se analizaron un total de 10 muestras de filtros, siete de ellas *PM<sub>10</sub>* y los tres restantes *PM<sub>2,5</sub>*. Las estaciones de muestreo se colocaron en un ambiente urbano, situados en las zonas del puerto y en un punto de fondo urbano de la ciudad de Barcelona (Palau Real). El periodo de muestreo fue de 24 *h*, haciendo uso de un captador de alto volumen, 30 *m<sup>3</sup>/h*, para cada una de las muestras. En la Tabla 6.1, se resumen los datos relativos a este muestreo, tanto el volumen captado, como la diferencia de pesada tras el muestreo.

Para completar la caracterización de las muestras, se realizó un análisis micro estructural de las mismas mediante microscopía electrónica. Como se aprecia en la Figura 6.2,



## 6.2 Experimental

**Tabla 6.1:** Volumen captado, diferencia de pesada y cantidad de material particulado depositado en las muestras

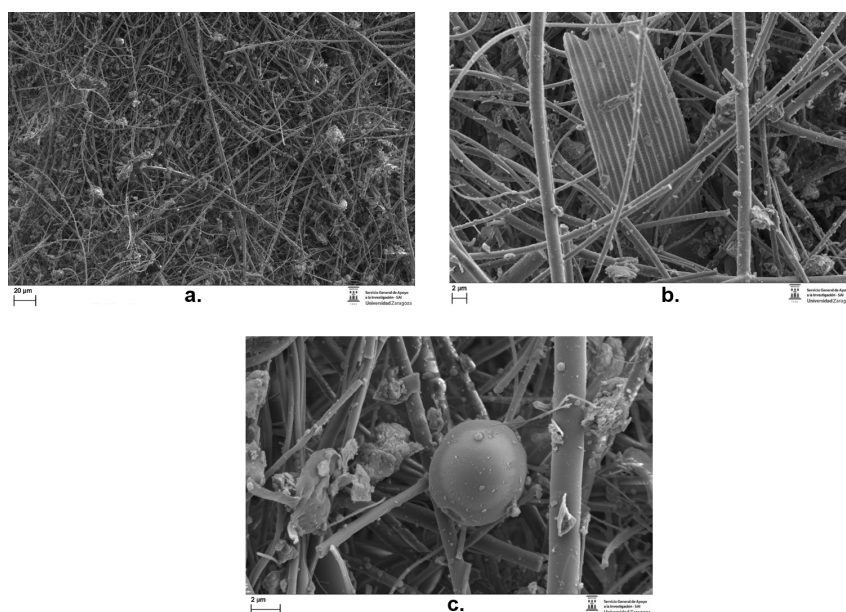
Muestra	$V (m^3)$	Masa inicial (g)	Masa final (g)	PM (mg)
S1	704	1.469	1.494	25
S2	718	1.512	1.530	18
S3	706	1.418	1.442	23.2
S4	702	1.429	1.451	22
S5	731	1.176	1.190	14
S6	699	1.484	1.491	6.6
S7	700	1.414	1.429	15.5
S8	719	1.440	1.450	9.5
S9	700	1.437	1.460	23.5
S10	713	1.459	1.475	16.6

las muestras están formadas por una red de fibras de  $SiO_2$ , en las cuales las partículas atmosféricas quedan adheridas. Esto tendrá como consecuencia la ablación tanto de las fibras como del material particulado por lo que la concentración de silicio se calculará a partir de métodos indirectos, explicado en el siguiente apartado.

### 6.2.3. Técnicas de medición de materia mineral atmosférica

Esta parte del estudio de las muestras de filtros fue desarrollada por el grupo IDAEA perteneciente al CSIC, en Barcelona, procedimiento explicado en detalle en Querol et al. (2001).

**Análisis Gravimétrico** Para realizar el análisis gravimétrico de las muestras, tanto los filtros blancos como los muestreados con el material particulado atmosférico fueron previamente acondicionados. Los filtros blancos son introducidos previamente en una estufa a  $200^\circ C$  para su estabilización durante las pesadas para, a continuación, acondicionarlos en un desecador a  $20^\circ C$  y 50 % humedad durante 48 h. Los filtros muestreados tras el proceso



**Figura 6.2:** Imágen FESEM de filtro de aire donde se aprecian las partículas adheridas sobre las fibras de  $SiO_2$  a: a. 300, b.2000, c.4000 ampliificaciones

de captación se acondicionaron del mismo modo en el desecador.

Así pues, la concentración de  $PM_{10}$  se obtiene de dividir la diferencia de masas del filtro muestreado y el blanco entre la cantidad de volumen de aire muestreado. Este procedimiento se rige por las especificaciones descritas en la norma UNE 12341, según lo dispuesto en la Directiva 1999/30/CE.

**Caracterización química del material particulado** Dependiendo del tipo de especie a determinar cuatro métodos para realizar el análisis de las muestras. La mitad del filtro experimenta una digestión ácida para su posterior análisis con ICP-AES para los elementos mayoritarios e ICP-MS para los minoritarios o traza, un cuarto es lixiviado para posteriormente realizar una cromatografía iónica y el cuarto restante es utilizado para analizar el carbono total de la muestra.

El tratamiento de los filtros previo para analizar vía ICP es el siguiente:

1. La mitad del filtro es introducido en una bomba de teflón PFA de 60 mL junto con 2.5 mL de  $HNO_3$  y 5 mL de  $HF$ . La bomba se introduce en una estufa a  $90^\circ C$  durante 8 h.

### 6.3 Resultados y discusión

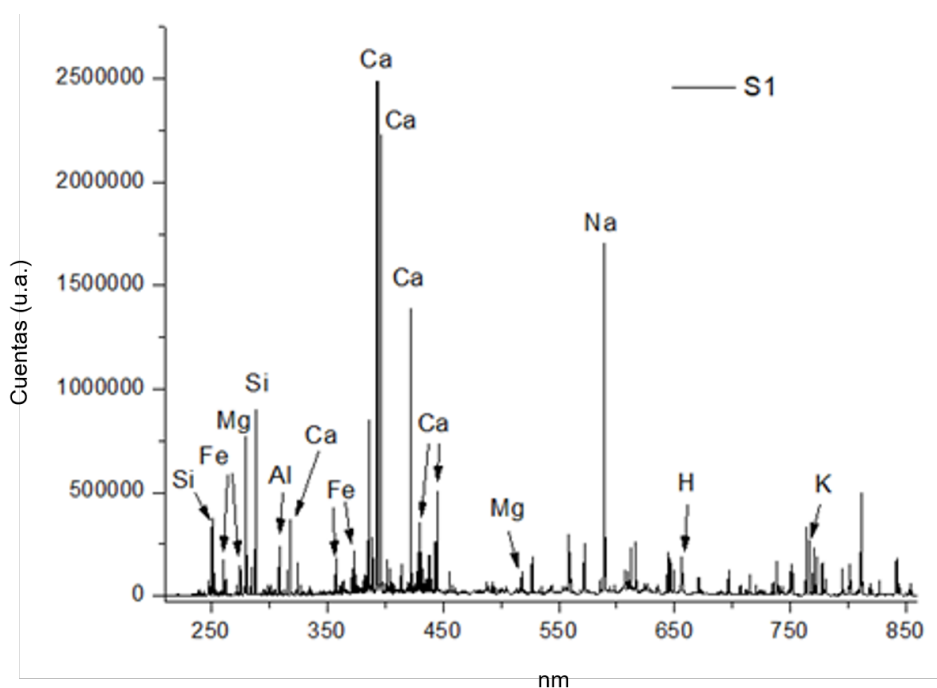
A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente.

2. Se añaden 2.5 mL de  $HClO_4$  y se evapora con una placa de laboratorio a 200° C.
3. El residuo obtenido se disuelve añadiendo 2.5 mL de  $HNO_3$  enrasado hasta 50 mL con agua bi-destilada (grado MiliQ).
4. Se centrifugan las soluciones, eliminando de esta forma posibles partículas sólidas no disueltas para su posterior análisis.

Con las disoluciones resultantes, una fracción es analizada mediante espectrometría atómica de emisión con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES) para la cuantificación de las especies mayoritarias (*Al, Ca, Fe, Mg*, etc.) mientras que otra es analizada mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) para la determinación de elementos traza (*Li, Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn*, entre tantos otros).

### 6.3. Resultados y discusión

Las señales identificadas en los espectros generados por LIBS muestran que los elementos metálicos mayoritarios son: *Al, Ca, Fe, Mg, K, Na* y *Si*, identificados en la Figura 6.3, espectro correspondiente a la muestra S1. En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 se muestran los espectros promedios del resto de muestras. Las líneas espectrales más intensas *Al(I)* (308.2; 309.3; 394.4; 396.2 nm), *Ca(I)* (422.7; 430.4; 443.5; 445.5; 551.3; 559.1 nm), *Ca(II)* (315.9; 317.9; 370.6; 373.7; 393.4; 396.8 nm) *Fe(I)* (344.1; 373.5; 374.6; 404.6 nm), *Fe(II)* (260.0; 260.7; 261.2; 261.4; 274.0; 274.3; 274.6 nm), *Mg(I)* (285.2; 517.2; 518.3 nm), *Mg(II)* (279.6; 280.3 nm), *K(I)* (766.5; 769.9 nm), *Na(I)* (589.0; 589.6 nm), *Si(I)* (250.7; 251.6; 252.8; 288.2; 390.6 nm). En algunas muestras, fue posible la identificación y cuantificación de las señales más intensas de *Cu(I)* (324.8; 327.4 nm), *Ti(I)* (364.3; 365.4; 399.0 nm) o *Zn(I)* (330.3; 334.6 nm), o la identificación de elementos como *Ba(I)* (706.0 nm) o *W(I)* (400.9 nm). A su vez, se detectaron y añadieron al estudio *C(I)* (247.8 nm), *H(I)* (656.3 nm) y *O(I)* (777.4 nm), cuyo origen son compuestos orgánicos, carbono elemental, agua, óxidos y sales, etc. En un paso previo a realizar el estudio con la metodo-



**Figura 6.3:** Espectro promedio de muestra S1

logía CF - LIBS, se comprobó que existe una respuesta lineal, con mayor o mejor coeficiente de regresión, cuando se representan los ratios de diferentes señales integradas del elemento mayoritario a estudiar normalizadas por señales de *Ar*, frente a la concentración del mismo medida por ICP-AES (*ppm*), lo que significa que todos los elementos mayoritarios están dentro del rango lineal en las concentraciones de trabajo. En las Figura 6.7 se muestra las representaciones gráficas para los elementos *Al* y *Ca* en las que aparecen el valor del ratio al dividir las señales integradas correspondientes a 394.4 y 445.5 *nm* respectivamente entre tres de las señales más intensas del argón. Para calcular la temperatura, explicado en más detalle en el Capítulo 1, se utilizaron las líneas de las especies *Fe(I)* y *Fe(II)*, al ser el elemento que posee mayor número de líneas en el espectro, especies neutras e ionizadas, por lo que ofrece mejores resultados para la determinación de la misma. En la Figura 6.8 se muestra la representación Saha-Boltzmann. En la Tabla 6.2, se muestran los valores de la densidad electrónica y temperatura de las muestras. Véase que para obtener el valor de la temperatura en grados Kelvin, hay que dividir este valor entre la constante de Boltzmann,

### 6.3 Resultados y discusión

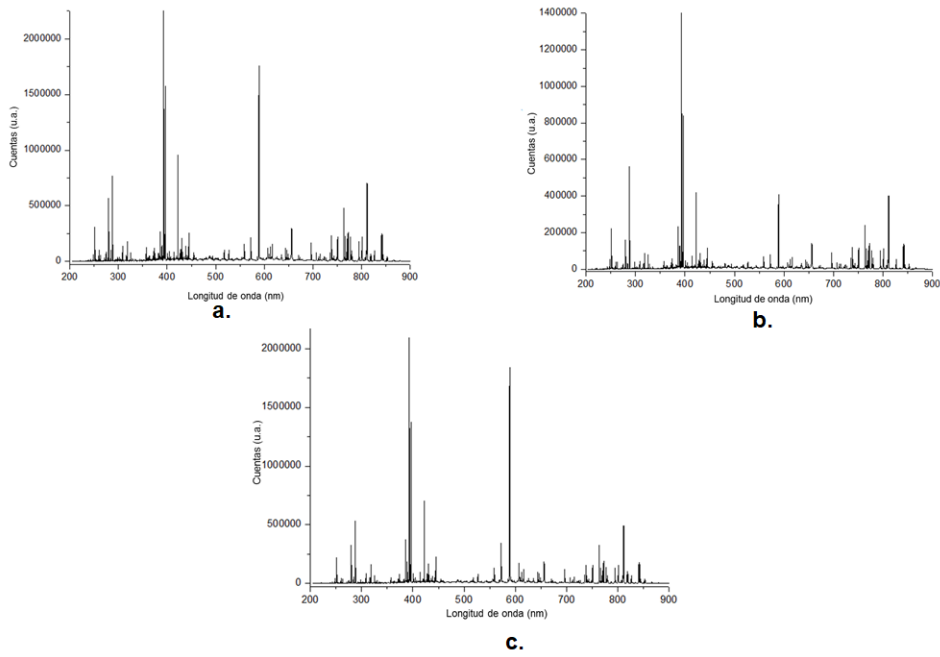


Figura 6.4: Espectro promedio de muestras: a. S2, b. S3, c.S4

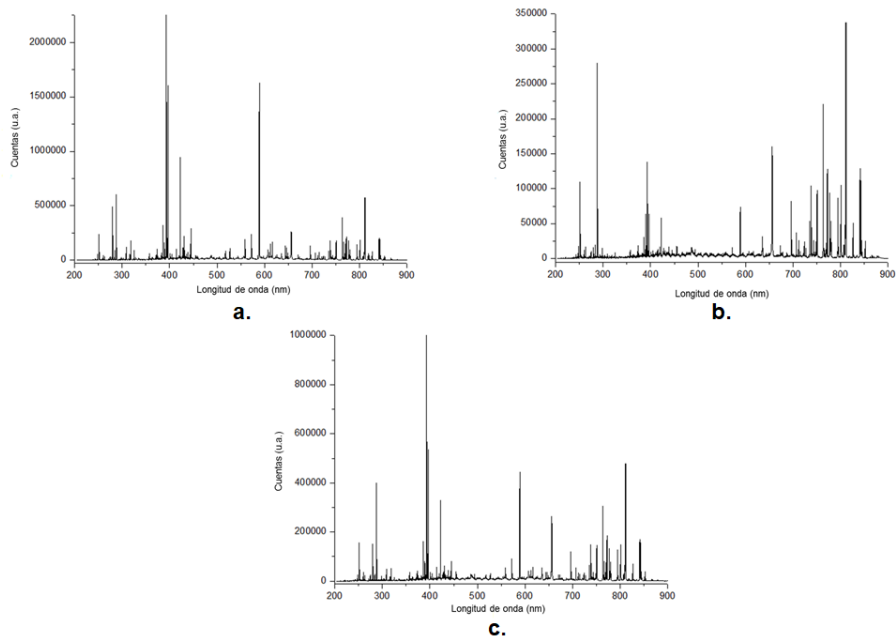


Figura 6.5: Espectro promedio de muestras: a. S5, b. S6, c.S7

Capítulo 6. Análisis de muestras de aerosoles atmosféricos

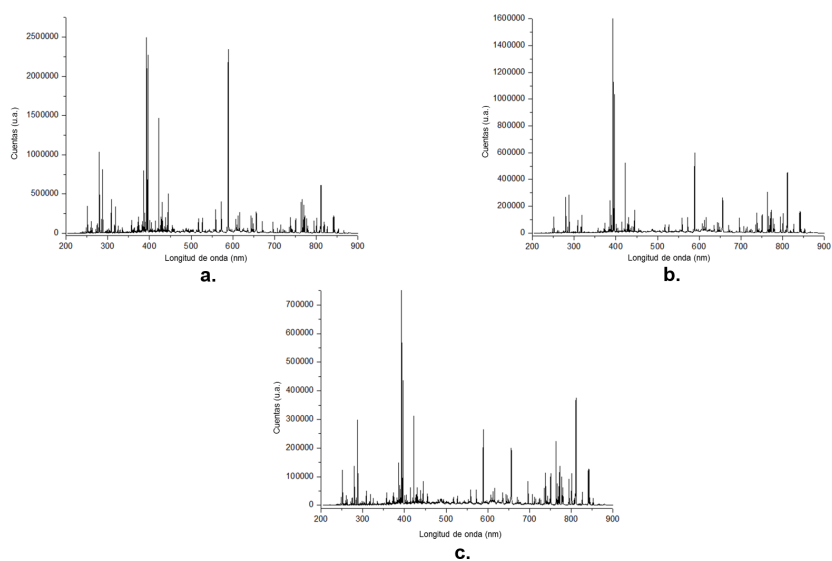


Figura 6.6: Espectro promedio de muestras: a. S8, b. S9, c.S10

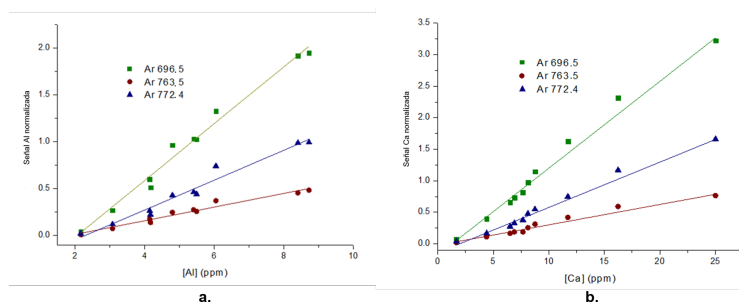
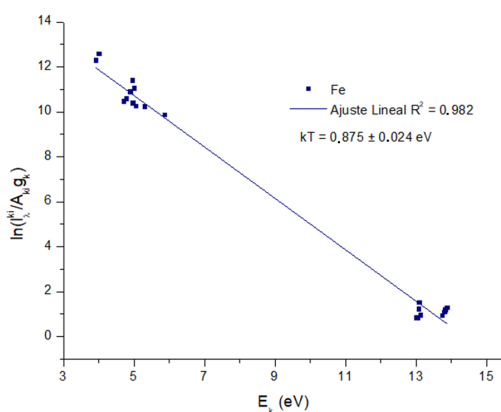


Figura 6.7: Representación de la señales integradas de *Al* y *Ca* normalizadas por tres líneas de *Ar* frente a la concentración de *Al* y *Ca* (ppm) calculadas con ICP-AES

aproximadamente  $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ . De este modo, el valor de la temperatura, según la muestra, queda comprendido entre 9200 y 10200 *K*. Adicionalmente, se representaron los valores de densidad electrónica del plasma frente a la cantidad de material particulado depositado en cada muestra y se observó una respuesta lineal, con un valor de coeficiente de regresión igual a 0.975, lo que certifica un aumento de la densidad electrónica dependiente de la cantidad de material depositado sobre cada filtro, como se aprecia en la Figura 6.9. Las concentraciones de los elementos que conforman la muestra, mostrados en la Tabla 6.3, se calcularon mediante la intersección derivada de la representación gráfica al trazar una recta,

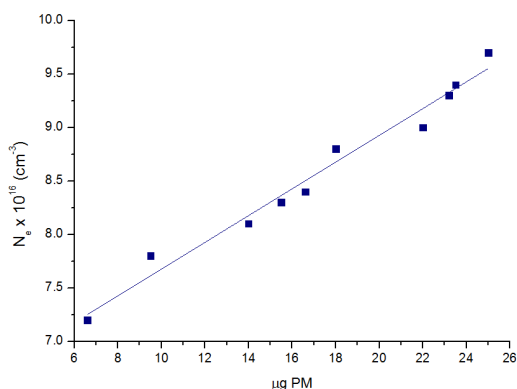
### 6.3 Resultados y discusión



**Figura 6.8:** Representación Saha-Boltzmann para las especies de  $Fe(I)$  y  $(II)$  en muestra S1

**Tabla 6.2:** Densidad electrónica y temperatura calculadas para las muestras

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
$N_e \cdot 10^{16} (cm^{-3})$	9.7	8.8	9.3	9.0	8.1	7.2	8.3	7.8	9.4	8.4
$kT(eV)$	0.88	0.85	0.85	0.84	0.83	0.79	0.85	0.81	0.87	0.86



**Figura 6.9:** Representación gráfica de densidad electrónica frente a cantidad de material particulado depositado en los filtros

con pendiente igual al valor de  $-1/kT$ , por los puntos de sus diferentes especies (neutras e ionizadas). Como consecuencia de la ablación de las fibras del filtro junto con el material particulado, el análisis proporciona una sobreestimación del  $S_i$  en el cálculo con CF-LIBS. Durante el cálculo de las concentraciones de todas la especies, las señales del  $S_i$  fueron

eliminadas del estudio y se comprobó que casi la totalidad del porcentaje en masa de *Si* era sumada a la cantidad del *O* (entre el 94-98 % de la cantidad del *Si* se sumó a la del *O*, dependiendo de la muestra) y el resto se sumaban proporcionalmente al resto de elementos según su porcentaje (cuando se habían incluido las señales del *Si* en el estudio), por lo que, se aumentaba la cantidad de *C* e *H* en primer lugar y luego las demás especies metálicas. Para todos los elementos metálicos, la variación de porcentaje en masa al eliminar el *Si* del estudio fue menor que los intervalos calculados a partir de la desviación estándar de las medidas, por lo que se decidió mantenerlo en el estudio. Para establecer el límite de cuantificación de los elementos traza se empleó el criterio de la señal del elemento de interés debe proporcionar una señal igual a diez veces la relación señal-ruido. Los únicos elementos trazas cuya concentración fue suficiente alta para ser cuantificada por CF-LIBS fueron *Cu*, *Ti* y *Zn*, en siete de las diez muestras, y solo en S1 fue posible la cuantificación de estos tres elementos; para los elementos *Ba* y *W*, solo fue posible su detección sin llegar a alcanzar el mencionado valor de diez veces el valor SNR.

En la Tabla 6.4, se muestran las concentraciones que deberían sumar todos los elementos minoritarios (calculados por ICP-MS) en caso de que pudieran ser todas estimadas mediante CF-LIBS, es decir, se han sumado las concentraciones ( $ng/m^3$ ) de todos los elementos traza para posteriormente restar las concentraciones de *Cu*, *Ti* y/o *Zn*, en aquellas muestras en las que fue posible obtener la cuantificación de estos tres elementos. A continuación, se realizó el cálculo correspondiente para obtener dichos valores en términos de porcentaje en masa. Como vemos, el error máximo pertenece a la muestra S5 en la que los elementos traza no cuantificados alcanzaron un valor de 0.96 % sobre la cantidad total de material particulado depositado en dicho filtro.

Finalmente, a partir de los datos calculados mediante el análisis CF-LIBS y junto con los datos obtenidos en el proceso de captación de los aerosoles atmosféricos (volumen de aire muestreado y la diferencia de pesadas del filtro cargado y blanco), podemos obtener la concentración de las especies metálicas en  $\mu g/m^3$  o  $ng/m^3$ . Si bien es cierto que en el estudio de los espectros se añaden al cálculo todas las especies mayoritarias para dar un mayor rigor al mismo, las concentraciones, en  $\mu g/m^3$ , de los elementos *C*, *H* y *O* no son calculadas. Esto



Tabla 6.3: Concentraciones (% masa) de los elementos metálicos

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
<b>Al</b>	2.32 ± 0.15	1.76 ± 0.12	0.25 ± 0.05	1.36 ± 0.10	1.10 ± 0.13	0.35 ± 0.06	1.49 ± 0.13	1.39 ± 0.10	2.89 ± 0.21	2.52 ± 0.22
<b>Ca</b>	8.29 ± 0.27	2.79 ± 0.15	1.28 ± 0.10	3.78 ± 0.23	4.92 ± 0.39	1.11 ± 0.10	3.15 ± 0.25	3.29 ± 0.30	5.96 ± 0.35	4.09 ± 0.28
<b>Fe</b>	3.68 ± 0.22	1.22 ± 0.08	0.72 ± 0.10	1.30 ± 0.12	1.57 ± 0.17	2.09 ± 0.15	2.66 ± 0.13	2.49 ± 0.22	2.17 ± 0.16	3.82 ± 0.25
<b>Mg</b>	0.86 ± 0.08	0.33 ± 0.05	0.08 ± 0.02	1.09 ± 0.10	0.81 ± 0.11	0.23 ± 0.04	0.82 ± 0.06	0.63 ± 0.09	1.18 ± 0.12	0.68 ± 0.08
<b>K</b>	0.80 ± 0.12	0.33 ± 0.10	1.14 ± 0.15	0.72 ± 0.12	0.68 ± 0.14	0.81 ± 0.17	1.31 ± 0.12	1.13 ± 0.13	1.53 ± 0.24	1.21 ± 0.11
<b>Na</b>	1.68 ± 0.14	0.98 ± 0.14	0.47 ± 0.12	6.13 ± 0.36	5.06 ± 0.49	0.64 ± 0.11	3.63 ± 0.31	1.80 ± 0.31	4.22 ± 0.35	1.10 ± 0.17
<b>Zn</b>	0.33 ± 0.06	0.28 ± 0.06	0.52 ± 0.07	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.29 ± 0.05	< LOQ	< LOQ	0.37 ± 0.08
<b>Cu</b>	0.24 ± 0.04	0.18 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.15 ± 0.05	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
<b>Ti</b>	0.10 ± 0.02	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.14 ± 0.03	0.14 ± 0.03

**Tabla 6.4:** Porcentaje en masa del total de PM de los elementos traza no cuantificados en las muestras

Muestra	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
% Masa	0.66	0.73	0.51	0.83	0.96	0.41	0.68	0.75	0.39	0.49

es debido a que tienen orígenes muy dispares, moléculas orgánicas, carbonatos, carbono elemental, agua, óxidos o sales, y no es posible una discriminación de estos compuestos mediante LIBS. En el caso del *Si*, su concentración en forma de óxido,  $SiO_2$  se calculó multiplicando la concentración de  $Al_2O_3$  por un factor empírico 3, de acuerdo al criterio seguido por el análisis realizado en el grupo IDAEA.

Los datos obtenidos por CF-LIBS se compararon con los suministrados por el IDAEA realizados con ICP-AES (elementos mayoritarios,  $\mu g/m^3$ ) e ICP-MS (elementos minoritarios,  $ng/m^3$ ). Los errores relativos calculados para los elementos quedaron acotados, valor absoluto, entre 0.137 %, *Mg* en muestra S7, y 17.1 %, *Na* en muestra S4. Los errores relativos más altos fueron para el *Na* en aquellas muestras en las que su concentración era más elevada; esto es debido a que el sodio no posee tantas líneas espectrales como otros elementos por lo que no existe posibilidad de mejorar estos resultados por la selección de más señales. En las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12 y Tablas 6.5, 6.6, se representa la comparación de los resultados obtenidos por CF-LIBS frente a los obtenidos por ICP-AES o ICP-MS. La línea de puntos en la Figura 6.6 representa el valor del límite de cuantificación calculado, cuyos valores son de 35.66, 23.14 y 53.13  $ng/m^3$  para *Cu*, *Ti* y *Zn* respectivamente, aunque se mantiene  $\mu g/m^3$  como unidades del eje de ordenadas para una mejor representación de los datos.

## 6.4. Conclusiones

La técnica LIBS ofreció la posibilidad de realizar análisis rápido y sin la necesidad de un tratamiento previo de muestras de filtros de fibra de cuarzo para la cuantificación de las especies metálicas mayoritarias de los aerosoles atmosféricos, lo que reduce drásticamente el tiempo de análisis. Además, la aplicación de la metodología calibración libre permitió

Tabla 6.5: Resultados obtenidos por <sup>a</sup>CF-LIBS y <sup>b</sup>ICP-AES ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para elementos metálicos mayoritarios

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
<sup>a</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.56 ± 0.10	0.83 ± 0.06	0.16 ± 0.03	0.81 ± 0.06	0.40 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.62 ± 0.05	0.35 ± 0.02	1.83 ± 0.13	1.11 ± 0.10
<sup>b</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	0.89	0.15	0.88	0.37	0.06	0.61	0.36	1.89	1.15
<sup>a</sup> SiO <sub>2</sub>	4.67 ± 0.30	2.50 ± 0.18	0.47 ± 0.09	2.42 ± 0.18	1.19 ± 0.15	0.19 ± 0.03	1.87 ± 0.15	1.04 ± 0.06	5.50 ± 0.39	3.33 ± 0.30
<sup>b</sup> SiO <sub>2</sub>	5.05	2.66	0.44	2.65	1.12	0.19	1.84	1.08	5.67	3.44
<sup>a</sup> Ca	2.94 ± 0.09	0.70 ± 0.04	0.42 ± 0.09	1.18 ± 0.07	0.94 ± 0.07	0.10 ± 0.01	0.70 ± 0.06	0.43 ± 0.04	2.00 ± 0.12	0.95 ± 0.07
<sup>b</sup> Ca	3.18	0.76	0.40	1.29	1.03	0.10	0.77	0.47	2.17	0.93
<sup>a</sup> Fe	1.31 ± 0.08	0.31 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.41 ± 0.04	0.30 ± 0.03	0.20 ± 0.01	0.59 ± 0.03	0.33 ± 0.03	0.73 ± 0.05	0.89 ± 0.06
<sup>b</sup> Fe	1.23	0.29	0.24	0.38	0.28	0.21	0.64	0.33	0.77	0.93
<sup>a</sup> Mg	0.31 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.34 ± 0.03	0.16 ± 0.02	0.02 ± < 0,01	0.18 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.40 ± 0.04	0.16 ± 0.02
<sup>b</sup> Mg	0.29	0.09	0.03	0.37	0.16	0.02	0.18	0.08	0.42	0.15
<sup>a</sup> K	0.28 ± 0.04	0.08 ± 0.02	0.37 ± 0.05	0.23 ± 0.04	0.13 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.13 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.51 ± 0.08	0.28 ± 0.02
<sup>b</sup> K	0.27	0.09	0.40	0.23	0.13	0.08	0.27	0.14	0.50	0.28
<sup>a</sup> Na	0.60 ± 0.05	0.25 ± 0.04	0.15 ± 0.04	1.92 ± 0.11	0.97 ± 0.09	0.06 ± 0.01	0.80 ± 0.07	0.24 ± 0.04	1.42 ± 0.12	0.26 ± 0.04
<sup>b</sup> Na	0.66	0.25	0.17	2.32	1.09	0.06	0.87	0.26	1.68	0.24

**Tabla 6.6:** Resultados obtenidos por <sup>a</sup>CF-LIBS y <sup>c</sup>ICP-MS ( $ng/m^3$ ) para Cu, Ti y Zn

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
<sup>a</sup> Cu	85.2 ± 14.91	45.1 ± 8.273	42.70 ± 9.858	47.00 ± 15.67	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
<sup>c</sup> Cu	78.65	47.90	46.31	45.59	32.72	9.361	17.30	9.496	11.76	23.57
<sup>a</sup> Ti	35.51 ± 7.955	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	47.00 ± 9.098	32.59 ± 6.798
<sup>c</sup> Ti	37.83	14.32	1.657	12.89	13.16	3.957	18.22	10.07	48.89	33.47
<sup>a</sup> Zn	117.2 ± 19.82	70.20 ± 16.09	170.9 ± 23.43	< LOQ	< LOQ	< LOQ	64.21 ± 11.60	< LOQ	< LOQ	86.14 ± 18.46
<sup>c</sup> Zn	112.4	72.94	157.8	34.03	18.98	6.867	69.10	37.77	21.53	84.26

### 6.4 Conclusiones

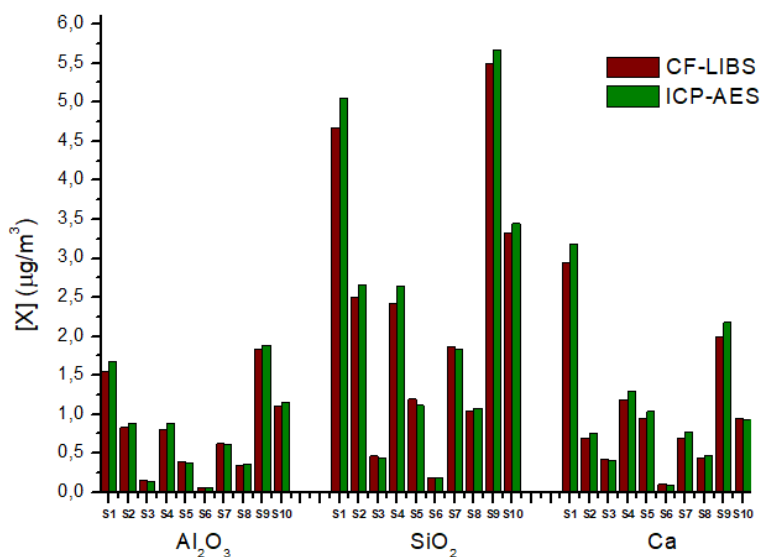


Figura 6.10: Comparativa entre resultados CF-LIBS e ICP-AES para  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $Ca$

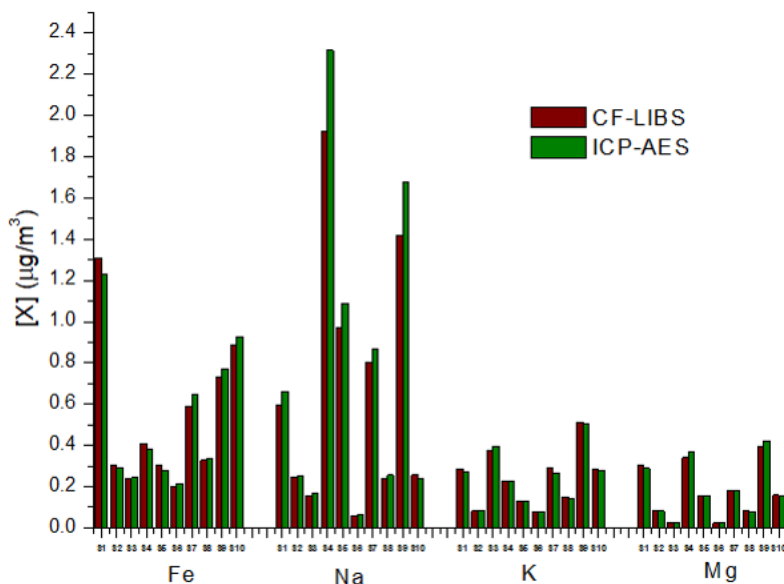


Figura 6.11: Comparativa entre resultados CF-LIBS e ICP-AES para  $Fe$ ,  $Na$ ,  $K$  y  $Mg$

este análisis sin la necesidad de utilizar patrones de referencia o de calibración, descartando así cualquier error derivado del efecto matriz. Para ello, se analizaron tanto la densidad electrónica como la temperatura del plasma mediante el estudio de la línea de emisión del

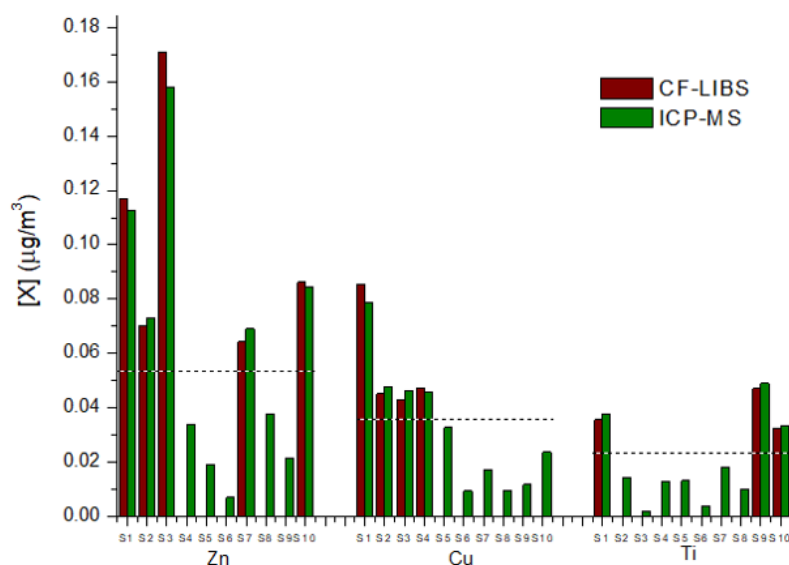


Figura 6.12: Comparativa entre resultados CF-LIBS e ICP-MS para *Cu*, *Ti* y *Zn*

hidrógeno en  $656.3 \text{ nm}$  y la representación gráfica de Saha-Boltzmann para las especies de *Fe(I)* y *Fe(II)* respectivamente. Los análisis confirmaron que *Al*, *Ca*, *Fe*, *Mg*, *K*, *Na* y *Si* son los elementos metálicos mayoritarios, ya que se identificaron y cuantificaron en la totalidad de las muestras. A su vez, también se añadió al estudio los elementos *C*, *H* y *O* cuyo origen puede explicarse por la presencia de compuestos orgánicos, agua o carbono elemental, entre otros. En varias de las muestras, también fue posible la cuantificación de elementos metálicos minoritarios o traza como *Cu*, *Ti* o *Zn*.

La metodología CF – LIBS se presenta como una técnica complementaria a las técnicas analíticas ICP-AES o ICP-MS en la que es necesaria una disolución previa de los filtros. Los resultados de los elementos metálicos mayoritarios mediante CF-LIBS presentan un errores, % en valor absoluto, comprendidos entre 1.02 y 8.79 para  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , 2.20 y 9.76 para *Ca*, 1.20 y 8.52 para *Fe*, 0.14 y 10.70 para *Mg*, 0.16 y 8.59 para *K* y 1.77 y 17.12 para *Na*. Para los elementos traza cuantificados por CF-LIBS, sus errores están comprendidos entre 3.12 y 8.36 para *Cu*, 2.61 y 6.12 para *Ti* y 2.23 y 8.27 para *Zn*. Salvo excepciones como el *Na* en aquellas muestras que presentan concentraciones altas, puede ser considerada como una herramienta potencialmente útil como selección de muestras previo al análisis

#### 6.4 Conclusiones

con técnicas convencionales. Si bien es cierto que la sensibilidad de la técnica LIBS dista de la que ofrecen las técnicas ICP, sobre todo en cuanto a capacidad de detección y cuantificación de elementos traza, ofrece la posibilidad de acoplarse a sistemas automáticos y remotos e incluso que generen datos a tiempo real o, al menos, en intervalos menores de 24 *h*.





## Capítulo 7

# Conclusiones finales

En este capítulo final se presentan las conclusiones finales de esta tesis doctoral. De acuerdo con el objetivo general de esta tesis, aplicación de la técnica analítica LIBS para el estudio de muestras complejas de difícil disolución, y las conclusiones específicas presentadas en cada aplicación, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales.

- Se ha realizado una optimización previa, tanto de montajes como parámetros instrumentales, para la caracterización de las diferentes muestras estudiadas.
- Se han comprobado las diferencias composicionales entre una muestra natural de diatomita y su producto tras irradiación láser y lavado ácido. Estas diferencias consisten en una reducción de compuestos metálicos, óxidos de calcio y magnesio mayoritariamente, lo que conlleva a una mejora en cuanto a la aplicabilidad del producto en diversas aplicaciones industriales o catalíticas. Adicionalmente, se completó la caracterización de ambas muestras mediante un estudio micro estructural por microscopía electrónica.
- Se ha demostrado la capacidad de la técnica LIBS para la monitorización de la formación de hidroxiapatita tras sumergir una muestra de material eutéctico en fluido corporal simulado mediante la comprobación de la disolución de compuestos de silicio.

- Se ha demostrado la capacidad de la metodología CF-LIBS como herramienta para el análisis de muestras tanto de lodos de lagunas glaciares como material mineral depositado sobre filtros de fibra de cuarzo, mediante el estudio de las características físicas del plasma, por lo que no ha sido necesario el uso de patrones de calibración o muestras de referencia,
- Se han comprobado las diferencias y similitudes de lodos de lagunas glaciares tomadas en diferentes puntos de la geografía española, mediante el estudio de los componentes mayoritarios de sus sustratos por CF-LIBS.
- Se ha realizado una caracterización de aerosoles atmosféricos depositados en muestras de filtros mediante el análisis cuantitativo de las especies metálicas mayoritarias mediante CF-LIBS. De esta forma, se evita el proceso de digestión ácida de las muestras, lo que reduce drásticamente el tiempo de análisis. Se ha demostrado que la técnica CF-LIBS ofrece resultados comparables a los suministrados por técnicas de referencia de laboratorio, ICP-AES e ICP-MS, en la cuantificación de materia mineral mayoritaria.

Como conclusión general, se ha demostrado que la técnica LIBS puede ser empleada con resultados satisfactorios en el análisis de muestras con naturaleza ambiental, utilizando procedimientos experimentales sencillos y sin necesidad de realizar un tratamiento químico previo, reduciendo así el tiempo y coste de los análisis.

Es por esto último, LIBS se presenta como una técnica analítica complementaria, y no como alternativa, a técnicas convencionales de laboratorio, debido a que ofrece la posibilidad de realizar un estudio previo de las muestras de interés de manera rápida, puede ser aplicada como técnica de clasificación o discriminación de muestras antes de desarrollar análisis de laboratorio o también realizar análisis de superficie o profundidad.

En líneas futuras de investigación, sería posible la medición de componentes minerales del material particulado en muestras con diferente matriz, como filtros de fibra de vidrio. La razón por la cual se han estudiado filtros de fibra de cuarzo es para poder realizar la comparativa respecto de los datos suministrados por las técnicas de referencia, ICP-AES

e ICP-MS. A su vez, sería posible el desarrollo de equipos automáticos para realizar este estudio en campo, por lo que se reduciría el proceso de captación y acumulación del material particulado actual de 24 *h*.



# Bibliografía

- B. Ageev, Y. Ponomarev, y V. Sapozhnikova. Laser photoacoustic detection of  $CO_2$  in old disc tree-rings. *Sensors*, 10(4):3305–3313, 2010.
- J. Aguilera, C. Aragon, y F. Penalba. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied surface science*, 127:309–314, 1998.
- M. Aivalioti, P. Papoulias, A. Kousaiti, y E. Gidaracos. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. *Journal of hazardous materials*, 207:117–127, 2012.
- M. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S. Allen, y M. Ahmad. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69(3):229–238, 2003.
- M. Al-Ghouti, M. Khraisheh, M. Ahmad, y S. Allen. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1):6–13, 2005.
- A. Alastuey, E. Mantilla, X. Querol, y S. Rodríguez. Study and evaluation of atmospheric pollution in Spain: Necessary measures arising from the EC directive on  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  particles in the ceramic industry. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 39(1):135–148, 2000.
- A. Alastuey, X. Querol, F. Plana, M. Viana, C. R. Ruiz, A. S. d. I. Campa, J. d. I. Rosa, E. Mantilla, y S. G. d. Santos. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in Southwest Spain. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(7):993–1006, 2006.

## BIBLIOGRAFÍA

- L. Alvarez-Trujillo, A. Ferrero, J. Laserna, y D. Hahn. Alternative statistical methods for spectral data processing: applications to laser-induced breakdown spectroscopy of gaseous and aerosol systems. *Applied spectroscopy*, 62(10):1144–1152, 2008.
- H. A. Alyosef, S. Ibrahim, J. Welscher, A. Inayat, A. Eilert, R. Denecke, W. Schwieger, T. Münster, G. Kloess, W.-D. Einicke, et al. Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite. *International Journal of Mineral Processing*, 132:17–25, 2014.
- H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, y P. Matheron. Correction of self-absorption spectral line and ratios of transition probabilities for homogeneous and LTE plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75(6):747–763, 2002.
- F. Amato, M. Pandolfi, A. Escrig, X. Querol, A. Alastuey, J. Pey, N. Perez, y P. Hopke. Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43(17):2770–2780, 2009.
- F. Amato, A. Karanasiou, T. Moreno, A. Alastuey, J. Orza, J. Lumbreras, R. Borge, E. Boldo, C. Linares, y X. Querol. Emission factors from road dust resuspension in a Mediterranean freeway. *Atmospheric environment*, 61:580–587, 2012.
- J. Anzano, R.-J. Lasheras, B. Bonilla, y J. Casas. Classification of polymers by determining of C1:C2:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polymer Testing*, 27(6):705–710, 2008.
- J. Anzano, R.-J. Lasheras, B. Bonilla, E. Cunya, J. M. Beguería, y J. Casas-González. Analysis of Pre-Hispanic archaeological samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Analytical Letters*, 42(10):1509–1517, 2009.
- C. Aragon, J. Bengoechea, y J. Aguilera. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):619–628, 2001.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Arai, Y. Harada, y R. Tateno. Czerny-turner spectroscope, Jan. 14 2003. US Patent 6,507,398.
- E. Arias-Egido, D. Sola, J. Pardo, J. I. Martínez, R. Cases, y J. Peña. On the control of optical transmission of aluminosilicate glasses manufactured by the laser floating zone technique. *Optical Materials Express*, 6(7):2413–2421, 2016.
- B. Bahramian, F. D. Ardejani, V. Mirkhani, y K. Badii. Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 345(1):97–103, 2008.
- H. Bakr. Diatomite: its characterization, modifications and applications. *Asian journal of materials science*, 2(3):121–136, 2010.
- P. M. Bellan. *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- S. Best, A. Porter, E. Thian, y J. Huang. Bioceramics: past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7):1319–1327, 2008.
- J. Bolger. Semi-quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of mineral drill core. *Applied Spectroscopy*, 54(2):181–189, 2000.
- A. A. Bol'Shakov, J. H. Yoo, C. Liu, J. R. Plumer, y R. E. Russo. Laser-induced breakdown spectroscopy in industrial and security applications. *Applied Optics*, 49(13):C132–C142, 2010.
- F. Bredice, F. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H. O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, et al. Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in laser induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(12):1294–1303, 2006.
- F. Breech y L. Cross. Optical microemission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectrosc.*, 16(59):1, 1962.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Brysbaert, K. Melessanaki, y D. Anglos. Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (libs). *Journal of Archaeological Science*, 33(8):1095–1104, 2006.
- D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, y E. Tognoni. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(2):339–353, 2002.
- N. M. Bulgakova, R. Stoian, y A. Rosenfeld. Laser-induced modification of transparent crystals and glasses. *Quantum Electronics*, 40(11):966–985, 2010.
- V. Burakov, S. Raikov, N. Tarasenko, M. Belkov, y V. Kiris. Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for soil and ecological analysis. *Journal of Applied Spectroscopy*, 77(5):595–608, 2010.
- L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. Clark, y D. Anglos. Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):905–913, 2001.
- J. O. Caceres, S. Moncayo, J. D. Rosales, F. J. M. de Villena, F. C. Alvira, y G. M. Bilmes. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and neural networks to olive oils analysis. *Applied spectroscopy*, 67(9):1064–1072, 2013.
- CAFE. *Second Position Paper on Particulate Matter*.
- F. Capitelli, F. Colao, M. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti, y N. Senesi. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, 106(1-2): 45–62, 2002.
- J. Carranza, B. Fisher, G. Yoder, y D. Hahn. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, 56(6):851–864, 2001.
- J. E. Carranza, E. Gibb, B. W. Smith, D. W. Hahn, y J. D. Winefordner. Comparison of



## BIBLIOGRAFÍA

- nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied optics*, 42(30):6016–6021, 2003.
- R. G. Carrodeguas y S. De Aza.  $\alpha$ -tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta biomaterialia*, 7(10):3536–3546, 2011.
- R. Casati, V. Scheer, R. Vogt, y T. Benter. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment*, 41(10):2125–2135, 2007.
- W. T. Chan y R. E. Russo. Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 46(11):1471–1486, 1991.
- A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, y E. Tognoni. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 53(8):960–964, 1999.
- R. J. Clark. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *Comptes Rendus Chimie*, 5(1):7–20, 2002.
- F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G. Ori, L. Marinangeli, y A. Baliva. Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: an analysis on Martian rock analogues. *Planetary and Space Science*, 52(1-3):117–123, 2004.
- G. Colonna, A. Casavola, y M. Capitelli. Modelling of LIBS plasma expansion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):567–586, 2001.
- M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, y E. Tognoni. Calibration free laser induced plasma spectroscopy: a new method for combustion products analysis. *Clean Air*, 3(1):69–79, 2002.
- M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, y C. Vallebona. Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in

## BIBLIOGRAFÍA

- single and double pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(5):723–735, 2004.
- M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, y C. Vallebona. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Applied Geochemistry*, 21(5):748–755, 2006.
- D. Cremers y L. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley, 2006.
- D. A. Cremers, J. Barefield, y A. Koskelo. Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable. *Applied Spectroscopy*, 49(6):857–860, 1995.
- G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, y N. Omenetto. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1):86–95, 2010.
- J. Cunat, F. Fortes, y J. Laserna. Real time and in situ determination of lead in road sediments using a man-portable laser-induced breakdown spectroscopy analyzer. *Analytica Chimica Acta*, 633(1):38–42, 2009.
- P. De Aza, F. Guitian, y S. De Aza. Bioeutectic: a new ceramic material for human bone replacement. *Biomaterials*, 18(19):1285–1291, 1997.
- P. De Aza, F. Guitian, y S. De Aza. A new bioactive material which transforms in situ into hydroxyapatite. *Acta materialia*, 46(7):2541–2549, 1998.
- P. De Aza, Z. Luklinska, M. Anseau, M. Hector, F. Guitian, y S. De Aza. Reactivity of a wollastonite-tricalcium phosphate Bioeutectic® ceramic in human parotid saliva. *Biomaterials*, 21(17):1735–1741, 2000.

## BIBLIOGRAFÍA

- P. N. De Aza, F. Guitián, y S. De Aza. Phase diagram of wollastonite—tricalcium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(6):1653–1656, 1995.
- P. N. De Aza, J. I. Peña, Z. B. Luklinska, y L. Meseguer-Olmo. Bioeutectic® ceramics for biomedical application obtained by Laser Floating Zone method. In vivo evaluation. *Materials*, 7(4):2395–2410, 2014.
- A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, O. De Pascale, S. Longo, y M. Capitelli. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12):1606–1611, 2007.
- A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, R. Gaudioso, S. Amoroso, y O. De Pascale. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78:1–19, 2012.
- F. C. De Lucia Jr y J. L. Gottfried. Rapid analysis of energetic and geo-materials using LIBS. *Materials today*, 14(6):274–281, 2011.
- F. de Oliveira Borges, J. U. Ospina, G. de Holanda Cavalcanti, E. E. Farias, A. A. Rocha, P. I. Ferreira, G. C. Gomes, y A. Mello. CF-LIBS analysis of frozen aqueous solution samples by using a standard internal reference and correcting the self-absorption effect. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4):629–641, 2018.
- J. del Valle Melendo, T. Arruebo, A. P. Juez, J. M. M. Martín, C. R. Casals, Z. Santolaria, F. J. L. del Busto, y J. S. U. Navarro. Ibones del Pirineo aragonés: lagos glaciares entre agrestes montañas. *ConCIENCIAS digital: revista de divulgación científica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza*, (8):32–47, 2011.
- N. Ediz, İ. Bentli, y İ. Tatar. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*, 94(3-4):129–134, 2010.
- J. Ehlers y P. Gibbard. *Quaternary Glaciations - Extent and Chronology: Part I: Europe*. Developments in Quaternary Science. Elsevier Science, 2004.

## BIBLIOGRAFÍA

- J. El Haddad, M. Villot-Kadri, A. Ismael, G. Gallou, K. Michel, D. Bruyère, V. Laperche, L. Canioni, y B. Bousquet. Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79:51–57, 2013.
- J. El Haddad, L. Canioni, y B. Bousquet. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101:171–182, 2014.
- A. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, y E. Tognoni. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(12):1573–1579, 2005.
- A. Erdem, A. Çilingiroğlu, A. Giakoumaki, M. Castanys, E. Kartsonaki, C. Fotakis, y D. Anglos. Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science*, 35(9):2486–2494, 2008.
- F. Ester, D. Sola, y J. Peña. Thermal stresses in the  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) eutectic composite during the growth by the laser floating zone technique. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(6):352–357, 2008.
- R. Fitzpatrick. *Plasma Physics: An Introduction*. CRC Press, 2008.
- F. Fortes y J. Laserna. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(12):975–990, 2010.
- F. Fortes, I. Vadillo, H. Stoll, M. Jiménez-Sánchez, A. Moreno, y J. Laserna. Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 27(5):868–873, 2012.
- S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier Van Der Gon, M. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, et al. Particulate matter, air quality and

## BIBLIOGRAFÍA

- climate: lessons learned and future needs. *Atmospheric chemistry and physics*, 15(14): 8217–8299, 2015.
- B. Gao, P. Jiang, F. An, S. Zhao, y Z. Ge. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. *Applied surface science*, 250(1-4):273–279, 2005.
- A. García-Escárczaga, S. Moncayo, I. Gutiérrez-Zugasti, M. González-Morales, J. Martín-Chivelet, y J. Cáceres. Mg/Ca ratios measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach to decipher environmental conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9):1913–1919, 2015.
- R. Gaudiuso, M. Dell’Aglío, O. D. Pascale, G. S. Senesi, y A. D. Giacomo. Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results. *Sensors*, 10(8):7434–7468, 2010.
- A. Giakoumaki, K. Melessanaki, y D. Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(3):749–760, 2007.
- P. Ginoux, J. M. Prospero, T. E. Gill, N. C. Hsu, y M. Zhao. Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. *Reviews of Geophysics*, 50(3), 2012.
- P. Gnanamoorthy, V. Karthikeyan, y V. A. Prabu. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) characterisation of the porous silica nanoparticulate structure of marine diatoms. *Journal of Porous Materials*, 21(2):225–233, 2014.
- M. Gondal y A. Khalil. Effect of ambient conditions on laser-induced breakdown spectra. *Laser Physics*, 22(12):1771–1779, 2012.
- M. Gondal, T. Hussain, Z. Yamani, y M. Baig. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3):1265–1271, 2009.

## BIBLIOGRAFÍA

- R. Goren, T. Baykara, y M. Marsoglu. A study on the purification of diatomite in hydrochloric acid. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31(2):115–119, 2002.
- J. L. Gottfried, R. S. Harmon, F. C. De Lucia Jr, y A. W. Miziolek. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10):1009–1019, 2009.
- K. J. Grant y G. L. Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas. *Applied spectroscopy*, 44(8):1349–1354, 1990.
- H. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*, volume 2. Cambridge University Press, 2005.
- K. D. Groot, A. Tencer, P. Waite, J. Nichols, y J. Kay. Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics: Dental and other head and neck uses. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 523(1):272–277, 1988.
- S. Guirado, F. J. Fortes, y J. J. Laserna. Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system. *Talanta*, 137:182–188, 2015.
- O. Hadjadj-Aoul, R. Belabbes, M. Belkadi, y M. Guermouche. Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support. *Applied surface science*, 240(1-4):131–139, 2005.
- D. Hahn y M. Lunden. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science & Technology*, 33(1-2):30–48, 2000.
- D. Hahn, W. Flower, y K. Hencken. Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 51(12):1836–1844, 1997.
- D. W. Hahn y N. Omenetto. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, 66(4):347–419, 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. F. Y. Haider, B. Rahman, Z. H. Khan, y K. M. Abedin. Survey of the water bodies for ecotoxic metals by laser-induced breakdown spectroscopy. *Environmental Engineering Science*, 32(4):284–291, 2015.
- R. S. Harmon, F. C. DeLucia, C. E. McManus, N. J. McMillan, T. F. Jenkins, M. E. Walsh, y A. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy-An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. *Applied geochemistry*, 21(5):730–747, 2006.
- R. S. Harmon, J. Remus, N. J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J. L. Gottfried Jr, F. C. DeLucia, y A. W. Miziolek. LIBS analysis of geomaterials: geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, 24(6):1125–1141, 2009.
- R. S. Harmon, R. E. Russo, y R. R. Hark. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87:11–26, 2013.
- M. Hassan, I. Ibrahim, y I. Ismael. Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt; characterization and evaluation for industrial application. *Chinese Journal of Geochemistry*, 18(3): 233–241, 1999.
- L. Hench. *An Introduction to Bioceramics*. Imperial College Press, 2013.
- L. L. Hench, R. J. Splinter, W. Allen, y T. Greenlee. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of biomedical materials research*, 5(6):117–141, 1971.
- J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, y C. Dutouquet. Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 100:189–196, 2014.

## BIBLIOGRAFÍA

- K. K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B. W. Smith, y J. D. Winefordner. Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(4):413–425, 2009.
- B. Hettinger, V. Hohreiter, M. Swingle, y D. Hahn. Laser-induced breakdown spectroscopy for ambient air particulate monitoring: correlation of total and speciated aerosol particle counts. *Applied spectroscopy*, 60(3):237–245, 2006.
- R. L. Hilliard. Imaging spectrograph for multiorder spectroscopy, Sept. 30 2003. US Patent 6,628,383.
- B. Hoffman y A. Kovscek. Displacement front stability of steam injection into high porosity diatomite rock. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46(4):253–266, 2005.
- J. C. Hogg, F. Chu, S. Utokaparch, R. Woods, W. M. Elliott, L. Buzatu, R. M. Cherniack, R. M. Rogers, F. C. Sciurba, H. O. Coxson, et al. The nature of small-airway obstruction in chronic obstructive pulmonary disease. *New England Journal of Medicine*, 350(26):2645–2653, 2004.
- C. Huang, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, y Z. Liu. Diatomite-supported Pd-M (M= Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters. *Journal of colloid and interface science*, 386(1):60–65, 2012.
- I. Iliá, M. Stamatakis, y T. Perraki. Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece. *Open Geosciences*, 1(4):393–403, 2009.
- IPCC. *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Assessment report (Intergovernmental Panel on Climate Change).: Working Group. Cambridge University Press, 2007.
- IPCC. *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, 2013.



## BIBLIOGRAFÍA

- A. Ismaël, B. Bousquet, K. Michel-Le Pierres, G. Travaillé, L. Canioni, y S. Roy. In situ semi-quantitative analysis of polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Applied spectroscopy*, 65(5):467–473, 2011.
- Y. Ito, I. Oguro, Y. Fukuzawa, y S. Nakamura. Nanosecond laser ablation of metals in gases observed by photoacoustic and imaging techniques. In *High-Power Laser Ablation III*, volume 4065, pages 461–470. International Society for Optics and Photonics, 2000.
- J. T. Jayne, D. C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, y D. R. Worsnop. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science & Technology*, 33(1-2):49–70, 2000.
- S. Jena, H. Sahoo, S. Rath, D. Rao, S. Das, y B. Das. Characterization and processing of iron ore slimes for recovery of iron values. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36(3):174–182, 2015.
- A. Karanasiou, N. Moreno, T. Moreno, M. Viana, F. De Leeuw, y X. Querol. Health effects from Sahara dust episodes in Europe: literature review and research gaps. *Environment international*, 47:107–114, 2012.
- A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, y M. J. Ferris. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Applied Spectroscopy*, 54(3):331–340, 2000.
- P. Knippertz y J. Stuut. *Mineral Dust: A Key Player in the Earth System*. Springer Netherlands, 2014.
- R. Kumar, A. K. Rai, D. Alamelu, y S. K. Aggarwal. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS. *Environmental monitoring and assessment*, 185(1):171–180, 2013.
- N. Künzli. Is air pollution of the 20<sup>th</sup> century a cause of current asthma hospitalisations? *Thorax*, 67:1–2, 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

- N. Künzli, R. Kaiser, S. Medina, M. Studnicka, O. Chanel, P. Filliger, M. Herry, F. Horak Jr, V. Puybonnieux-Textier, P. Quénel, et al. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet*, 356(9232):795–801, 2000.
- J. Laserna, J. Vadillo, y P. Purohit. Libs is fast, effective and agile. keys to a leading-edge analytical technology. *Applied Spectroscopy*, in Press.
- R. Lasheras, C. Bello-Gálvez, y J. Anzano. Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 82:65–70, 2013.
- G. Lithgow, A. Robinson, y S. Buckley. Ambient measurements of metal-containing  $PM_{2,5}$  in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Atmospheric environment*, 38(20):3319–3328, 2004.
- J. Liu, H.-l. Wang, C.-x. Lü, H.-f. Liu, Z.-x. Guo, y C.-l. Kang. Remove of heavy metals ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) in water through modified diatomite. *Chemical Research in Chinese Universities*, 29(3):445–448, 2013.
- J. Llorca y V. M. Orera. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. *Progress in Materials Science*, 51(6):711–809, 2006.
- T. Loree y L. Radziemski. Laser-induced breakdown spectroscopy: time-integrated applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(3):271–279, 1981.
- J. Lu, B. Flautre, K. Anselme, P. Hardouin, A. Gallur, M. Descamps, y B. Thierry. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(2):111–120, 1999.
- M. Magallanes-Perdomo, P. Pena, P. De Aza, R. Carrodegas, M. Rodríguez, X. Turrillas, S. De Aza, y A. De Aza. Devitrification studies of wollastonite-tricalcium phosphate eutectic glass. *Acta biomaterialia*, 5(8):3057–3066, 2009.

## BIBLIOGRAFÍA

- M. Magallanes-Perdomo, A. De Aza, I. Sobrados, J. Sanz, y P. Pena. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the  $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaSiO_3$ - $CaMg(SiO_3)_2$  system. *Acta biomaterialia*, 8(2):820–829, 2012.
- M. Magallanes-Perdomo, A. H. De Aza, I. Sobrados, J. Sanz, Z. B. Luklinska, y P. Pena. Structural changes during crystallization of apatite and wollastonite in the eutectic glass of  $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaSiO_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(9):4288–4304, 2017.
- T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. pages 493–494, 1960.
- S. Manzoor, S. Moncayo, F. Navarro-Villoslada, J. Ayala, R. Izquierdo-Hornillos, F. M. de Villena, y J. Caceres. Rapid identification and discrimination of bacterial strains by laser induced breakdown spectroscopy and neural networks. *Talanta*, 121:65–70, 2014.
- X. L. Mao, M. A. Shannon, A. J. Fernandez, y R. E. Russo. Temperature and emission spatial profiles of laser-induced plasmas during ablation using time-integrated emission spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 49(7):1054–1062, 1995.
- V. Margetic, M. Bolshov, A. Stockhaus, K. Niemax, y R. Hergenröder. Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(6):616–621, 2001.
- A. Marin-Roldan, S. Manzoor, S. Moncayo, F. Navarro-Villoslada, R. Izquierdo-Hornillos, y J. Caceres. Determination of the postmortem interval by laser induced breakdown spectroscopy using swine skeletal muscles. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 88:186–191, 2013.
- M. Z. Martin, N. Labbé, N. André, S. D. Wullschleger, R. D. Harris, y M. H. Ebinger. Novel multivariate analysis for soil carbon measurements using laser-induced breakdown spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 74(1):87–93, 2010.
- J. Martínez de Mendivil, D. Sola, J. R. Vázquez de Aldana, G. Lifante, A. H. De Aza, P. Pena, y J. I. Peña. Ultrafast direct laser writing of cladding waveguides in the 0.8

## BIBLIOGRAFÍA

- $\text{CaSiO}_3\text{-}0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  eutectic glass doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions. *Journal of Applied Physics*, 117(4):043104, 2015.
- B. Mason. *Acid rain: its causes and its effects on inland waters*. Science, technology, and society series. Clarendon Press, 1992.
- M. Mateo, S. Palanco, J. Vadillo, y J. Laserna. Fast atomic mapping of heterogeneous surfaces using microline-imaging laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 54(10):1429–1434, 2000.
- R. McConnell, T. Islam, K. Shankardass, M. Jerrett, F. Lurmann, F. Gilliland, J. Gauderman, E. Avol, N. Künzli, L. Yao, et al. Childhood incident asthma and traffic-related air pollution at home and school. *Environmental health perspectives*, 118(7):1021–1026, 2010.
- N. J. McMillan, C. E. McManus, R. S. Harmon, F. C. De Lucia, y A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of complex silicate minerals—beryl. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(2):263–271, 2006.
- N. J. McMillan, S. Rees, K. Kochelek, y C. McManus. Geological applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3):329–343, 2014.
- E. McNaghten, A. Parkes, B. Griffiths, A. Whitehouse, y S. Palanco. Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10):1111–1118, 2009.
- K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt, y D. Anglos. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied surface science*, 197:156–163, 2002.
- E. Meszaros. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, 1999.
- A. W. Miziolek, V. Palleschi, y I. Schechter. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge university press, 2006.

## BIBLIOGRAFÍA

- H. Mohamedbaktar y M. Burkitbaev. Elaboration and characterization of natural diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan. *The Open Mineralogy Journal*, 3:12–16, 2009.
- S. Moncayo, J. Rosales, R. Izquierdo-Hornillos, J. Anzano, y J. Caceres. Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Talanta*, 158:185–191, 2016.
- S. Moncayo, S. Manzoor, J. Rosales, J. Anzano, y J. Caceres. Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Food chemistry*, 232:322–328, 2017.
- V. Motto-Ros, A. S. Koujelev, G. R. Osinski, y A. E. Dudelzak. Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 3:1–5, 2008.
- R. A. Multari, D. A. Cremers, T. Scott, y P. Kendrick. Detection of pesticides and dioxins in tissue fats and rendering oils using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(10):2348–2357, 2013.
- A. Murer, K. McClennen, T. Ellison, R. Timmer, D. Larson, K. Wolcott, T. Walker, M. Thomsen, et al. Steam injection project in heavy oil diatomite. In *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, 1997.
- S. Musazzi y U. Perini. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Springer Series in Optical Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- G. Nicolas, M. Mateo, y V. Pinon. 3D chemical maps of non-flat surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(10):1244–1249, 2007.
- R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, y V. Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry-applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):637–649, 2001.

## BIBLIOGRAFÍA

- R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydın, D. Eilers, C. Gehlen, M. Höhne, A. Lamott, J. Makowe, y J. Vrenegor. Laser-induced breakdown spectroscopy-from research to industry, new frontiers for process control. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10): 1159–1166, 2008.
- K. Novotný, T. Vaculovič, M. Galiová, V. Otruba, V. Kanický, J. Kaiser, M. Liška, O. Samek, R. Malina, y K. Páleníková. The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel. *Applied Surface Science*, 253(8):3834–3842, 2007.
- NRC. *Research Priorities for Airborne Particulate Matter - II : Evaluating Research Progress and Updating the Portfolio*. The National Academies Press, Washington, DC, 1999.
- L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, D. S. Júnior, y F. J. Krug. Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 97:42–48, 2014.
- V. M. Orera, J. Peña, R. Merino, J. Lázaro, J. Vallés, y M. Rebolledo. Prospects of new planar optical waveguides based on eutectic microcomposites of insulating crystals: The  $ZrO_2$  (c)- $CaZrO_3$  erbium doped system. *Applied physics letters*, 71(19):2746–2748, 1997.
- B. Otsuki, M. Takemoto, S. Fujibayashi, M. Neo, T. Kokubo, y T. Nakamura. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. *Biomaterials*, 27(35):5892–5900, 2006.
- A. Oyane, H.-M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, y T. Nakamura. Preparation and assessment of revised simulated body fluids. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 65(2):188–195, 2003.
- A. Pardo, T. Arruebo, C. Rodríguez-Casals, J. Del Valle, Z. Santolaria, y J. Lanaja. *Los*

## BIBLIOGRAFÍA

- ibones: los ecosistemas subacuáticos menos conocidos del Pirineo aragonés*. Institución Fernando el Católico, 2014.
- J. Pardo, J. Peña, R. Merino, R. Cases, A. Larrea, y V. Orera. Spectroscopic properties of  $Er^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  doped glasses with the  $0.8 CaSiO_3-0.2 Ca_3(PO_4)_2$  eutectic composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 298(1):23–31, 2002.
- J. D. Pedarnig, P. Kolmhofer, N. Huber, B. Praher, J. Heitz, y R. Rössler. Element analysis of complex materials by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics A*, 112(1):105–111, 2013.
- V. Piñon, M. Mateo, y G. Nicolas. Laser-induced breakdown spectroscopy for chemical mapping of materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(5):357–383, 2013.
- C. Pintor, J. A. Losada, y R. Casanovas. Barimetrías de lagos aragoneses. *Naturaleza Aragonesa*, 22:45–56, 2009.
- C. A. Pope III, D. G. Renlund, A. G. Kfoury, H. T. May, y B. D. Horne. Relation of heart failure hospitalization to exposure to fine particulate air pollution. *The American journal of cardiology*, 102(9):1230–1234, 2008.
- P. Pouli, K. Melessanaki, A. Giakoumaki, V. Argyropoulos, y D. Anglos. Measuring the thickness of protective coatings on historic metal objects using nanosecond and femto-second laser induced breakdown spectroscopy depth profiling. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8):1163–1171, 2005.
- K. A. Prather, T. Nordmeyer, y K. Salt. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66(9):1403–1407, 1994.
- S. Qiao, Y. Ding, D. Tian, L. Yao, y G. Yang. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of geological materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(1):1–26, 2015.

## BIBLIOGRAFÍA

- X. Querol, A. Alastuey, S. Rodriguez, F. Plana, C. R. Ruiz, N. Cots, G. Massagué, y O. Puig.  $PM_{10}$  and  $PM_{2,5}$  source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36):6407–6419, 2001.
- X. Querol, A. Alastuey, J. Pey, M. Cusack, N. Pérez, N. Mihalopoulos, C. Theodosi, E. Gerasopoulos, N. Kubilay, y M. Koçak. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14):4575–4591, 2009.
- P. Quinn y T. Bates. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, 480(7375):51, 2011.
- L. J. Radziemski. Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, 1987-1994. *Microchemical Journal*, 50(3):218–234, 1994.
- L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, y N. M. Hoffman. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical chemistry*, 55(8):1246–1252, 1983.
- W. D. Reents y Z. Ge. Simultaneous elemental composition and size distributions of submicron particles in real time using laser atomization ionization mass spectrometry. *Aerosol Science & Technology*, 33(1-2):122–134, 2000.
- A. L. Robinson, N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce, y S. N. Pandis. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315(5816):1259–1262, 2007.
- D. Rusak, B. Castle, B. Smith, y J. Winefordner. Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(8-9):453–461, 1998.
- R. E. Russo. Laser ablation. *Applied Spectroscopy*, 49(9):14A–28A, 1995.
- M. Sabsabi y P. Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49(4):499–507, 1995.



## BIBLIOGRAFÍA

- B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, y G. Manhes. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3):301–313, 2006.
- O. Samek, D. C. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle, y A. J. Whitehouse. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples. *Optical Engineering*, 39(8):2248–2263, 2000.
- O. Şan y A. İmaretli. Preparation and filtration testing of diatomite filtering layer by acid leaching. *Ceramics International*, 37(1):73–78, 2011.
- O. Şan, R. Gören, y C. Özgür. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *International Journal of Mineral Processing*, 93(1):6–10, 2009.
- M. Santacatalina, C. Reche, M. Minguillón, A. Escrig, V. Sanfelix, A. Carratalá, J. Nicolás, E. Yubero, J. Crespo, A. Alastuey, et al. Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition: A case study in Southeast Spain. *Science of the total environment*, 408(21):4999–5009, 2010.
- G. Senesi, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, C. Zaccone, O. De Pascale, T. Miano, y M. Capitelli. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. *Environmental research*, 109(4):413–420, 2009.
- G. Sheng, H. Dong, y Y. Li. Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters. *Journal of environmental radioactivity*, 113:108–115, 2012.
- D. Sola y J. Peña. Laser machining of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (3 %  $Y_2O_3$ ) eutectic composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(4):807–814, 2012.
- D. Sola, F. J. Ester, P. B. Oliete, y J. Peña. Study of the stability of the molten zone and the stresses induced during the growth of  $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$  eutectic composite by the laser

## BIBLIOGRAFÍA

- floating zone technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(7):1211–1218, 2011.
- D. Sola, R. Balda, J. Peña, y J. Fernández. Site-selective laser spectroscopy of  $Nd^{3+}$  ions in 0.8  $CaSiO_3$ -0.2  $Ca_3(PO_4)_2$  biocompatible eutectic glass-ceramics. *Optics express*, 20(10):10701–10711, 2012.
- D. Sola, R. Balda, M. Al-Saleh, J. Peña, y J. Fernández. Time-resolved fluorescence line-narrowing of  $Eu^{3+}$  in biocompatible eutectic glass-ceramics. *Optics Express*, 21(5):6561–6571, 2013a.
- D. Sola, J. M. de Mendibil, J. V. de Aldana, G. Lifante, R. Balda, A. De Aza, P. Pena, y J. Fernández. Stress-induced buried waveguides in the 0.8  $CaSiO_3$ -0.2  $Ca_3(PO_4)_2$  eutectic glass doped with  $Nd^{3+}$  ions. *Applied Surface Science*, 278:289–294, 2013b.
- D. Sola, D. Conejos, J. M. de Mendivil, L. Ortega-San-Martin, G. Lifante, y J. Peña. Directional solidification, thermo-mechanical and optical properties of  $(Mg_xCa_{1-x})_3Al_2Si_3O_{12}$  glasses doped with  $Nd^{3+}$  ions. *Optics express*, 23(20):26356–26368, 2015.
- D. Sola, P. B. Oliete, y J. Peña. Directionally solidified fabrication in planar geometry of  $Al_2O_3$ - $Er_3Al_5O_{12}$  eutectic composite for thermophotovoltaic devices. *Optics express*, 24(10):A823–A831, 2016.
- K. Song, Y.-I. Lee, y J. Sneddon. Applications of laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 32(3):183–235, 1997.
- T. Suni, M. Kulmala, A. Hirsikko, T. Bergman, L. Laakso, P. Aalto, R. Leuning, H. Cleugh, S. Zegelin, D. Hughes, et al. Formation and characteristics of ions and charged aerosol particles in a native Australian Eucalypt forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(1):129–139, 2008.
- R. Swap, M. Garstang, S. Greco, R. Talbot, y P. Kållberg. Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus B*, 44(2):133–149, 1992.

## BIBLIOGRAFÍA

- U. Tariq, Z. Haider, R. Hussain, K. Tufail, y J. Ali. Libs analysis of hydroxyapatite extracted from bovine bone for *Ca/P* ratio measurements. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1824, page 030027. AIP Publishing, 2017.
- F. Theakston y WHO. *Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution*. European Centre for Environment and Health, 2006.
- C. Thorpe. *Spectrophysics*. IOP Publishing, 1975.
- H. J. Tobias, P. M. Kooiman, K. S. Docherty, y P. J. Ziemann. Real-time chemical analysis of organic aerosols using a thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Aerosol Science & Technology*, 33(1-2):170–190, 2000.
- E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin, B. Smith, y J. Winefordner. From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, pages 122–170, 2006.
- O. B. Toon. How pollution suppresses rain. *Science*, 287(5459):1763–1765, 2000.
- V. Unnikrishnan, K. Alti, V. Kartha, C. Santhosh, G. Gupta, y B. Suri. Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Pramana*, 74(6):983–993, 2010.
- USEPA. *Air quality criteria for particulate matter*, volume 1. 1996.
- USEPA. *Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report)*. 2004.
- J. Vadillo y J. Laserna. Laser-induced breakdown spectroscopy of silicate, vanadate and sulfide rocks. *Talanta*, 43(7):1149–1154, 1996.
- J. Vadillo, M. Milan, y J. Laserna. Space and time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy using charge-coupled device detection. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 355(1):10–15, 1996.

## BIBLIOGRAFÍA

- H. Vehkamäki, M. D. Maso, T. Hussein, R. Flanagan, A. Hyvärinen, J. Lauros, P. Merikanto, M. Mönkkönen, K. Pihlatie, K. Salminen, et al. Atmospheric particle formation events at Värriö measurement station in Finnish Lapland 1998-2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(7):2015–2023, 2004.
- M. C. von Doernberg, B. von Rechenberg, M. Bohner, S. Grünenfelder, G. H. van Lenthe, R. Müller, B. Gasser, R. Mathys, G. Baroud, y J. Auer. In vivo behavior of calcium phosphate scaffolds with four different pore sizes. *Biomaterials*, 27(30):5186–5198, 2006.
- E. Vouitsis, L. Ntziachristos, y Z. Samaras. Theoretical investigation of the nucleation mode formation downstream of diesel after-treatment devices. *Aerosol and Air Quality Research*, 8(1):37–53, 2008.
- R. Wainner, R. Harmon, A. Miziolek, K. McNesby, y P. French. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):777–793, 2001.
- J. Walker, D. R. Whitall, W. Robarge, y H. W. Paerl. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment*, 38(9):1235–1246, 2004.
- M. Wang, Y. Xiang, G. Zhang, J. Song, D. Cai, y Z. Wu. A facile approach to improve the quality of diatomite as sulfuric acid catalyst support. *Applied Catalysis A: General*, 466:185–189, 2013.
- Z. Wang, T.-B. Yuan, S.-L. Lui, Z.-Y. Hou, X.-W. Li, Z. Li, y W.-D. Ni. Major elements analysis in bituminous coals under different ambient gases by laser-induced breakdown spectroscopy with PLS modeling. *Frontiers of Physics*, 7(6):708–713, 2012.
- WBG. *Pollution Prevention and Abatement Handbook, 1998: Toward Cleaner Production*. World Bank Publications, 1999.
- WHO. Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP Project. *World Health Organization, Copenhagen, Denmark*, 2013.

## BIBLIOGRAFÍA

- H.-E. Wichmann y A. Peters. Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775):2751–2769, 2000.
- C. F. Wu, S. Y. Wu, Y. H. Wu, A. C. Cullen, T. V. Larson, J. Williamson, y L. J. S. Liu. Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle. *Environment international*, 35(3):516–522, 2009.
- H. Xia y M. Bakker. Reliable classification of moving waste materials with LIBS in concrete recycling. *Talanta*, 120:239–247, 2014.
- K. Q. Yu, Y. R. Zhao, F. Liu, y Y. He. Laser-induced breakdown spectroscopy coupled with multivariate chemometrics for variety discrimination of soil. *Scientific reports*, 6:27574, 2016.
- P. Yuan, D. Wu, H. He, y Z. Lin. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science*, 227(1-4):30–39, 2004.
- J. H. Zamora, A. R. Alarcón, C. M. del Olmo, M. P. Martínez, y F. D. del Olmo. Distribución y caracterización morfológica y morfométrica de los lagos y lagunas de alta montaña de la España peninsular. In *Conservación de los lagos y humedales de alta montaña de la Península Ibérica*, pages 51–78. Servicio de Publicaciones, 2000.
- D. Zhang, G.-Y. Shi, Y. Iwasaka, y M. Hu. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao (36 04 N, 120 21 E), China. *Atmospheric Environment*, 34(17):2669–2679, 2000.
- G. Zhang, D. Cai, M. Wang, C. Zhang, J. Zhang, y Z. Wu. Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165:106–112, 2013.
- L. V. Zhigilei, Z. Lin, y D. S. Ivanov. Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(27):11892–11906, 2009.

## BIBLIOGRAFÍA

N. B. Zorov, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, y T. A. Labutin. Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry. *Russian Chemical Reviews*, 84(10):1021, 2015.

# **Anexos**

En esta sección se adjuntan las publicaciones científicas en revistas, los certificados de asistencia y/o presentación en congresos y los certificados correspondientes a los cursos impartidos, así como el de la participación en la semana de inmersión en ciencias 2018.



## Characterization of natural and treated diatomite by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)



D. Paules<sup>a</sup>, S. Hamida<sup>b</sup>, R.J. Lasheras<sup>a</sup>, M. Escudero<sup>c,\*</sup>, D. Benouali<sup>b</sup>, J.O. Cáceres<sup>d</sup>, J. Anzano<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laser Laboratory & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> University of Science and Technology - Mohamed Boudiaf, Faculty of Chemistry, Oran, Algeria

<sup>c</sup> Laser Laboratory & Environment Group, Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza, Carretera Huesca S/N, 50090 Zaragoza, Spain

<sup>d</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 August 2017

Received in revised form 16 September 2017

Accepted 17 September 2017

Available online 19 September 2017

#### Keywords:

Diatomite

Laser induced breakdown spectroscopy

Field emission scanning electron microscopy

### ABSTRACT

Differences and similarities between natural diatomite from Mascara, Algeria and its acid washed and microwave irradiated product have been assessed in this study using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). LIBS is demonstrated as a multi-elemental analysis technique of geological samples with a fast response. Diatomite is commonly used as filtration aid, mild abrasive in products such as metal polishes, adsorbent for liquids, and as porous support for chemical catalysts. LIBS analyses confirmed the reduction of calcium, magnesium, iron or sodium in treated diatomite with respect to natural one, which improves its characteristics as filters or as adsorbents. In the present study, the contents of Ca, Mg and K in the diatomite samples were analyzed with LIBS. Finally, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) was employed for describing the morphology and microstructure of these materials.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Diatomaceous earth or diatomite is a fine-grained, siliceous natural sedimentary rock formed by fossilized microscopic skeletons of diatoms, which are unicellular algae found in aqueous systems (seawater or pure water). These skeletons are found in a variety of forms such as spheres, disks, wheels and needles. The main component of diatomite is amorphous silica ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), with variable quantities of clays and mineral carbonates, quartz, feldspars and organic matter. Regarding physical properties, diatomite has a high permeability (0.1–10 mD) and porosity (35–65%) [1], high surface area [2–4] small particle size (typically from 10 to 200  $\mu\text{m}$ ), low thermal conductivity and low density (dry powdered natural rock may have 80 g/L to 250 g/L) [5,6]. The presence of water governs the properties of diatomite, such as hydrophobia, solubility, charge, acidity, ion exchange and adsorption capabilities [7–9].

Their low price, high abundance and exceptional physical and chemical properties such as permeability, porosity, chemical inertness, sorption capacity [10] make diatomite into an interesting material with plenty of possible uses. Diatomite is widely employed for industrial activities in filters [11], for the removal of chemicals from wastewaters [12] or as catalyst support [13,14]. Among the properties of diatomite,

the pore size distribution, the bulk density and the impurity content (clays, quartz, feldspars, etc.) are the dominant factors that determinate the quality of this material as catalyst carrier [15]. The reduction of those impurities can improve the properties of diatomite. Several approaches have been reported for this purpose [16–19]. In this work, a process comprising acidification with HCl 1 M and irradiation with microwave has been employed for reducing the impurities content of diatomite. It is known that HCl removes effectively alkali, alkaline earth and iron compounds whereas silica and alumina (or some compounds of aluminum) are slightly affected by the acid washing at room temperature [20].

Given the importance of an adequate characterization of the composition of diatomite for possible industrial uses, it is essential to investigate the optimal analytical techniques for the said purpose. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is commonly used for analyzing complex solid samples [21–23]. It is an atomic emission spectroscopic technique, which uses a high-energetic pulse as excitation source. The laser beam is focused on the sample's surface, generating a plasma, whose light is collected and analyzed to obtain the elemental composition. LIBS is a simple, fast, robust and stable technique that offers some critical advantages over conventional techniques [24,25]. It offers micro-destructive analysis [26] and it can be performed under atmospheric conditions having variable spatial resolution [27,28] over the samples. Furthermore, LIBS generally does not require sample pretreatments, which often is the hardest and the most expensive tasks in chemical analyses.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mescu@unizar.es](mailto:mescu@unizar.es) (M. Escudero), [janzano@unizar.es](mailto:janzano@unizar.es) (J. Anzano).



The composition of solid samples like diatomite could be determined by several techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS) or Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (further information about these techniques can be found in [29]). FTIR is applicable for powder samples, provides analysis without interference and can be used for studies of the hydroxyl-stretching region of silicate minerals. The XRD can be used for the identification of the crystalline phases and ICP-MS or AES are powerful quantification techniques. Each of these techniques present advantages and disadvantages with respect to LIBS but, as stated before, LIBS does not require wet chemistry prior to analysis.

LIBS has been used for quantitative analysis of elements' concentrations or ratios in geomaterials [30]. LIBS greatest advantages for this purpose stem from the fact that every element in the periodic table emits light in measured LIBS range (200–1000 nm). Different LIBS approaches have been proposed to quantify a great variety of elements in different geological samples [31]. Some examples of studies based on LIBS are: the determination of Cr, Cu, Mn, Ni and Fe in mineral drill cores with normalization approach [32]; the analysis of Fe, Ca and Mg in ore samples with Ar internal standard [33] or the quantification of Fe, Mg, Si, Mn, Al, Ca and Ti in certified laboratory samples and rocks from meteorite impact sites [34].

In this work LIBS has been used to assess the differences in composition between natural and treated diatomite by means of the identification of its metallic components (calcium, aluminum, magnesium, silicon, iron, potassium and sodium) and the quantification of major elements (calcium, potassium and magnesium) using an external calibration standard. The capability of LIBS for the assessment of the effect of acidification and irradiation on diatomite rock has been evaluated. These two treatments affect the amount of previously mentioned impurities, which are crucial for its applications (filtration, absorbents, fillers or as ingredient in cements). Before that, the morphology and microstructure of the materials has also been studied using FESEM that provides topographical and elemental information at magnifications between 10 and 300,000 $\times$ .

## 2. Materials and methods

### 2.1. LIBS instrumentation

The LIBS set-up is based on a Q-switched Nd:YAG laser (Brilliant Quantel, model Ultra CFR) at 1064 nm which creates a 7.7 ns pulse width and 2.6 mm diameter laser beam with a maximum pulse energy of 50 mJ. Radiation from the laser spark is collected with a bifurcated optical fiber (QBIF600-UV-VIS, 600  $\mu$ m, Premium Bifurcated Fiber, UV/VIS, 2 m, ATO) that had been connected to a dual-channel Ocean-Optics spectrometer (LIBS 2500plus, Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, USA) The laser beam is directly focused on samples through a 150 mm focal length lens.

LIBS set-up presents two parameters to be modified: laser energy and lens-sample distance. The resulting spectrum should have good signal-noise relation and spectral lines need to be intense and well-separated for quantifying the different major components. Thus, energy of 35 mJ was chosen to maximize peak intensities without saturating the CCD. Using higher energies resulting on saturation of the most intense signals and using lower energies may present reproducibility problems. The lens-sample distance is strongly influenced by the laser energy. For the selected energy, about 9.5 mm offered the best-resulted spectrum.

During the analysis, the laser beam is absorbed by the sample, which is melted, ablationated and then, a high-temperature plasma is formed, generally exceeds 10,000 K. The light is then collected by an optic fiber and diffracted by the Ocean-Optics spectrometer. The position of the collimating lens (74-UV Ocean Optics, f/2 fused silica lens for 200–2000 nm, 5 mm diameter, and 10 mm focal length) was adjusted at

45° respect to the sample surfaces. The main characteristic of the spectrometer is its dual channel: channel one, a HR2000 + grating H5, selected from 205 to 220 nm best from 200 to 400 nm, and a DET2B-UV ILX-511B detector, with a UV2 window and an optical bench entrance aperture 10  $\mu$ m in width; and channel two, a HR2000 + grating H3, selected from 410 to 440 nm, best from 350 to 850 nm, and a DET2B-VIS ILX-511B detector with a VIS window, an optical bench entrance aperture 10  $\mu$ m in width, and an F1-GC395 longpass filter (transmits >395 nm).

The sample was shot at a hundred different positions to obtain a single average spectrum and sampling positions covered at least  $3 \times 1 \text{ cm}^2$  of the surface of the rock. In addition, 0.16 g of irradiated diatomite powder was grinded with an aghata mortar and compressed by a manual hydraulic press (Perkin Elmer IR Accessory Hydraulic Press) with  $5 \times 10^4 \text{ N}$  for 2 min. The resulting pellet was also shot 100 times in different spots to obtain a single average spectrum.

### 2.2. Acid-washing and microwave processes

The treatment applied to the diatomite sample consisted in washing it several times with demineralized water (conductivity  $\leq 1 \mu\text{S/cm}$ ) and drying it in an oven at 105 °C for 10 h. Then, the material was allowed to cool in a desiccator. After that, hydrochloric acid 1 M was used to remove impurities. For this purpose, 100 g of crude diatomite were suspended in 1 L of acid solution. The mixture was subject to mechanical agitation for 30 min and was followed by microwave heating under reflux. This operation was repeated three times. After cooling, filtrated diatomite was washed several times with distilled water to a pH of 8–9. Finally, the powder thus prepared was dried by microwave for 2 h and pressed into pellets for carrying out the analysis with LIBS.

### 2.3. Preparation of samples and standards

For preparing the calibration standards, six different reagents were mixed in different mass ratios: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Scharlau, synthesis grade), CaCO<sub>3</sub> (Scharlau, precipitate, purissimum), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Scharlau, synthesis grade), KAc (Panreac, pure, pharma grade), MgO (Scharlau, extra pure), NaAc (Labkem, extra pure) and SiO<sub>2</sub> (Acros Organics, extra pure). Element concentrations of each standard are shown in Table 1. The mixtures were homogenized using a ball mill (BeadBug Microtube Homogenizer, Model D1030(E), Benchmark) for 3 min at 4000 rpm. After that, pellets of standards were made with a manual hydraulic press under a pressure of 5000 kPa for 2 min.

The natural diatomite was directly analyzed without preliminary steps, whereas, as mentioned above, the treated diatomite powder was pressed into a pellet.

### 2.4. FESEM instrumentation

The Merlin Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used for the initial morphological study of our material and was performed by General Services Research Support of University of Zaragoza. Compared with conventional SEM, FESEM produces clearer, less

**Table 1**  
Percentages values of each element in calibration standards (CS). SiO<sub>2</sub> were used as matrix.

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
Al	0.72	0.70	0.52	0.62	0.79	0.55	0.64
Ca	0.45	0.97	3.08	5.04	7.00	10.03	12.11
Fe	0.45	0.51	0.62	0.54	0.49	0.60	0.55
Mg	0.30	0.52	0.66	1.00	3.09	5.00	7.78
K	0.61	1.00	2.57	3.89	4.94	6.97	9.99
Na	1.70	1.84	2.27	1.58	1.66	1.90	2.15

electrostatically distorted images with spatial resolution three to six times better. This technique can provide semi quantitative analysis [35,36].

For the analyses of natural and irradiated diatomite, their powders were dispersed onto a carbon tape and covered by a thin layer of conductive carbon (5 to 10 nm), with an application of  $10^{-7}$  mbar vacuum. Additionally, natural diatomite rock was also analyzed with FESEM in order to obtain information about the crater formed by the laser beam and then to calculate the irradiance value (see Section 3.2). For the analysis of the rock, a thin cape conductor platinum was disposed over the rock fragment and vacuum ( $10^{-7}$  mbar) was applied. Different detectors such as SE2, ASB, ILENS and RX were utilized for morphological and semi quantitative analyses. Cobalt filter was used for calibration and the accelerating voltage was set to 15 kV with a magnification ranging from 100 to 40,000 $\times$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Diatomite: main features

Compositionally, diatomaceous earth is characterized by a combination of pure diatomite (high concentration of silica) and natural clays and minerals (mostly carbonates and oxides of calcium, potassium, sodium, magnesium, aluminum and iron). Its composition as well as species of diatom may differ depending on the area sources. Commonly, diatomite is composed of 70–90% silica and great diversity of composition of other compounds. Some samples are aluminum-rich with >13% in weight [20,29] while others are calcium-rich [37,38].

Physically, it is a chalk-like, friable and soft rock, light in color (mostly grey, white if pure) with 7.4% in weight lost on ignition and an absolute humidity of about 4.3%.

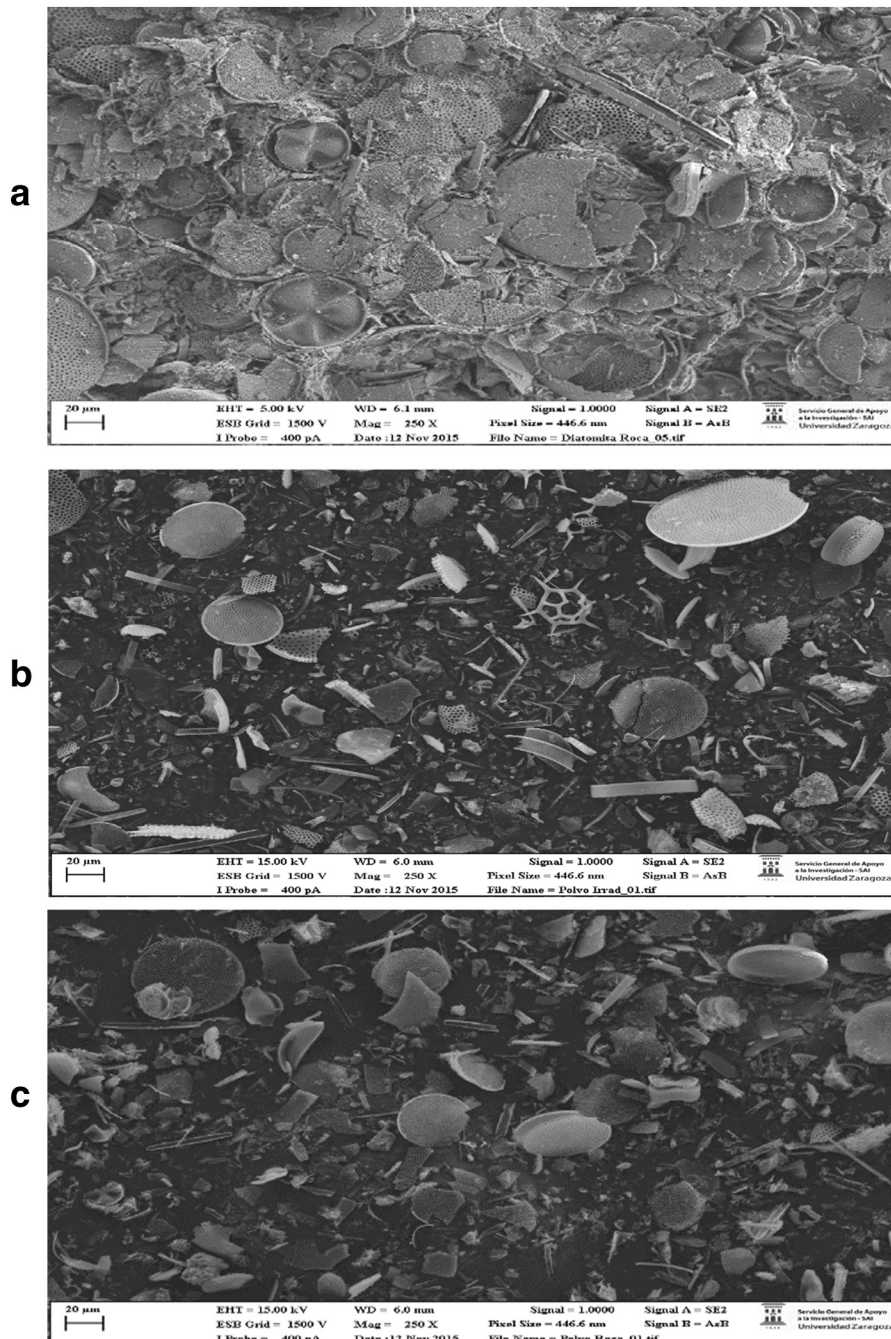


Fig. 1. FESEM analysis images, a) FESEM image of rock sample, b) FESEM image of powdered rock sample and c) FESEM image of powdered treated diatomite.



The samples of diatomite come from a deposit situated about 80 km south from Oran in the region of Sig (West Algeria).

### 3.2. FESEM analysis

The characterization of the diatomite samples was complemented using FESEM. Its structure shows a high degree of complexity with numerous fine microscopic pores, cavities and channels which correspond to the skeletons of diatoms (Fig. 1). The pores were arranged in parallel sets with uniform pore spaces giving a honeycombs structure. Due to this fact, metal ions may be efficiently encapsulated into this material. We can also distinguish that centric diatoms, which are radially symmetrical, were dominant in this sample with minor proportions of pennate diatoms, which are bilaterally symmetrical.

FESEM also provides information about the diameter of the crater formed by the laser beam (Fig. 2) over the surface of the natural rock, which is an essential parameter to quantify the laser intensity or irradiance, power per unit area ( $W/cm^2$ ). It represents the peak power of the laser divided by the spot section. With a laser energy of 35 mJ and a pulse duration of 7.7 ns, a power of 4.55 MW was generated. Despite the fact of using so low energies, it is common to obtain high values of power because of nanoseconds pulse duration. The crater radius reached 323.8  $\mu m$ , obtaining an irradiance value of 1.38  $GW/cm^2$ .

Finally, quantitative analysis at selected spots was obtained by means of FESEM. This study cannot provide feasible results for the elemental concentration in the bulk samples due to the experimental procedure (as seen in Section 2.4, both samples were dispersed onto a carbon tape and covered by carbon) and the small analyzed section. In addition, regarding the scales of Figs. 2 and 3, the size of analyzed spots by FESEM is quite smaller than the area analyzed by LIBS so that its analysis does not represent the composition of the bulk samples. However, it helps to differentiate among diatoms, mainly  $SiO_2$ , and mineral crystals. As seen in Fig. 3 and Table 2, points from 1 to 6, which correspond to diatoms, are basically  $SiO_2$  whereas point 7 can be identified as a mineral crystal due to the fact that is mainly characterized by several metallic elements (Na, Mg, Al, Si, K, Ca and Fe).

### 3.3. LIBS spectrum

The LIBS analysis showed that Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, O and Si are the main components of both samples. The following spectral signals were used to identify the major components of the samples: Al

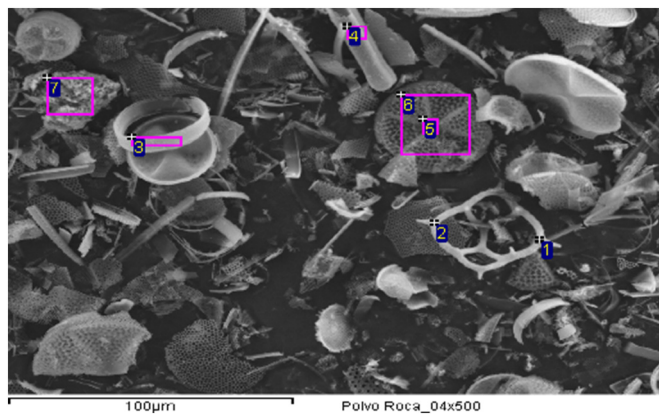


Fig. 3. Semi-quantitative FESEM spots.

(308.2–309.2 nm), Ca (315.9–318.0–370.6–373.7–393.3–396.8–422.7 nm), Fe (259.9–273.9–274.9–275.6 nm) K (766.8–770.3 nm), Mg (279.4–280.2–285.2 nm), Na (589.0–589.6–818.3–819.5 nm). The lines with the most intense spectral signals, which were not overlapped by signals of other elements, were selected. In Table 3, an extract of National Institute of Standards and Technology (NIST) DataBase with the spectroscopic parameters of most intense spectral lines are shown. Moreover, self-absorbed spectral lines were identified and discarded for the quantification process. For example, Ca emission lines 393.3 and 396.8 nm, which involved fundamental level with high values of  $g_k \cdot A_{ki}$ , were identified as self-absorbed emission signals. This effect weakens the intensity of these spectral lines so abundance of element could be underestimated. Its impact is more acute in major, with high concentrations, than in trace elements.

LIBS provides a multi-element analysis in single shot so it is difficult to choose the appropriate spectral lines of elements in order to avoid the interferences due to great number of signals in the spectrum. For example, Al signals at 394.4 and 396.0 nm were overlapped by Ca signals at 393.3 and 396.8 nm in natural rock sample because of higher concentrations of Ca and the resolution of spectrometer; whereas those Al spectral lines are clearly identified in treated sample because of the reduction of Ca after the mentioned treatments (acid washing and microwave).

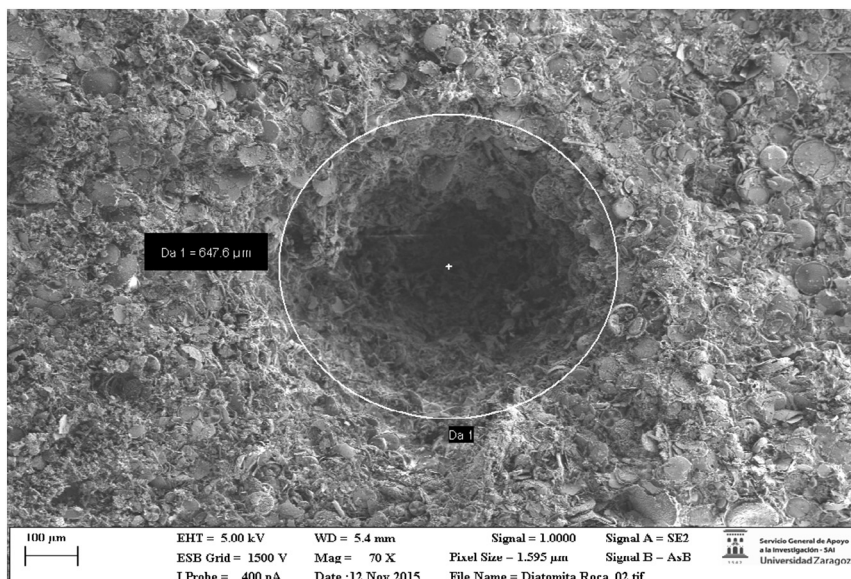


Fig. 2. Nd:YAG laser crater in diatomite rock.

**Table 2**  
Percentages values of FESEM analysis.

Point	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Total
1	67.8				32.20					100.0
2	67.4				32.57					100.0
3	63.1				36.25			0.58		100.0
4	60.0	0.23			39.68					100.0
5	59.0	0.23			40.77					100.0
6	64.5			0.23	35.27					100.0
7	61.4	0.30	0.87	1.47	6.97	0.33	0.40	27.45	0.79	100.0

**Table 3**  
Spectroscopic parameters of identified spectral signals. Source: NIST DataBase.

Ion	Wavelength (nm)	$E_i - E_k$ (eV)	$g_k$	$A_{ki} \cdot 10^8$ ( $s^{-1}$ )
Al I	308.2	0.00–4.02	4	0.59
Al I	309.3	0.01–4.02	6	0.73
Al I	394.4	0.00–3.14	2	0.50
Al I	396.2	0.01–3.14	2	0.99
Ca II	315.9	3.12–7.05	4	3.10
Ca II	317.9	3.15–7.05	6	3.6
Ca II	370.6	3.12–6.47	2	0.88
Ca II	373.7	3.15–6.47	2	1.70
Ca II	393.4	0.00–3.15	4	1.47
Ca II	396.8	0.00–3.12	2	1.40
Ca I	422.7	0.00–2.93	3	2.18
Fe II	259.9	0.00–4.77	10	2.35
Fe II	273.9	0.99–5.51	8	2.21
Fe II	274.9	1.04–5.55	8	2.16
Fe II	275.5	0.99–5.48	10	2.15
H I	656.3	10.20–12.09	2	0.39
K I	766.5	0.00–1.62	4	0.38
K I	769.9	0.00–1.61	2	0.38
Mg II	279.6	0.00–4.43	4	2.6
Mg II	280.3	0.00–4.42	2	2.57
Mg I	285.2	0.00–4.35	3	4.91
Na I	589.0	0.00–2.10	4	0.62
Na I	589.6	0.00–2.10	2	0.61
Na I	818.3	2.10–3.62	4	0.43
Na I	819.5	2.10–3.62	6	0.51
Si I	288.2	0.78–5.08	3	2.17
Si I	390.6	1.91–5.08	3	0.13

### 3.4. Characterizing qualitative differences between natural and treated diatomite with LIBS

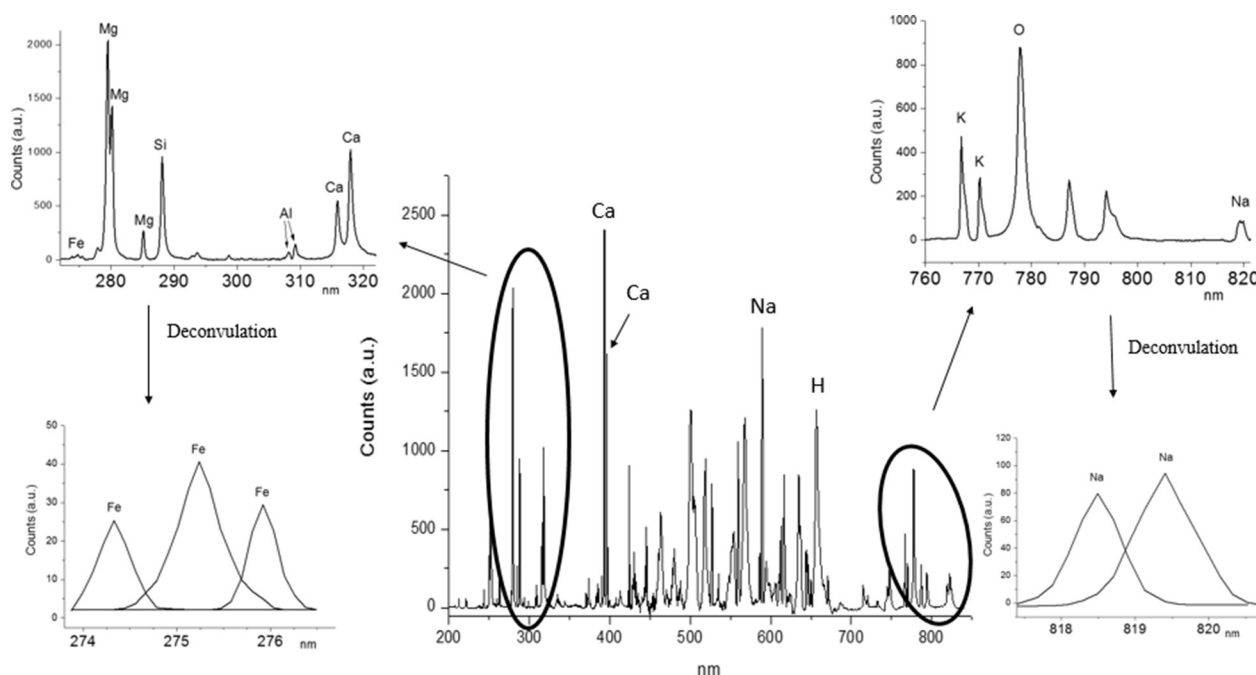
The main objective of this work is to establish the differences and/or similarities among natural and treated diatomite and to evaluate the impurities reduction due to the depuration treatments. The comparison between spectral lines of both samples showed a comparable general aspect; their major components were: Al, Ca, Fe, H, K, Mg, Na, Si and O (see an example in Fig. 4) although treated diatomite generated less signal counts for most lines.

The main differences between the two spectra were reflected in the increase of the intensity of emission signals of certain elements (Si and K) and the decrease or even the disappearance of others in the treated sample (Ca, Fe, Mg and Na). Notable cases were observed for Ca: in treated sample, 315.9–318.0 nm spectral lines almost disappeared while the intensity of 393.3 and 396.8 nm lines decreased more than one order of magnitude. By contrast, Al spectral signals remained with the same magnitude in both spectra, which is in accordance with its low solubility.

### 3.5. Characterization of quantitative differences between natural and treated diatomite with LIBS

A quantitative analysis was also performed with LIBS in order to provide complete evaluation of the effect of the treatment suffered by diatomite samples. Among the major components of the samples, concentrations of Ca, K and Mg were chosen to be quantified. Their spectral lines are the most notable in terms of intensity, reproducibility and sensibility. Determination of  $SiO_2$  was discarded for the quantitative analyses because it is the matrix in both samples as well as the standards calibration pellets. With the aim of reducing possible matrix effects, variable but similar concentrations of Al, Fe and Na have also added to the patterns (Table 1).

The optimal elemental signals were chosen applying the criteria of the best possible linearity, reduced interferences and absence of self-absorption processes. Hence, the most intense signals of Ca (393.3 and 396.8 nm) were discarded because of self-absorption processes. For the same reason, Mg signals of 279.4 and 280.2 nm were not selected, in favor of 285.2 nm line. In case of K, both signals (766.8–770.3 nm)



**Fig. 4.** Identification of elements in natural diatomite.

**Table 4**  
Calibration curves and correlation coefficients.

Element	Calibration curve	r
Ca $\lambda$ (nm)		
315.9	$y = 103.03 + 364.54$	0.975
318.0	$y = 144.59 + 784.27$	0.972
393.3	$y = 111.7x + 1834.5$	0.968
396.8	$y = 100.64x + 1303.7$	0.981
422.7	$y = 8.03x + 45.31$	0.991
K $\lambda$ (nm)		
766.8	$y = 112.92x + 414.03$	0.969
770.3	$y = 95.79x + 221.33$	0.987
Mg $\lambda$ (nm)		
285.2	$y = 391.27x + 58.45$	0.992

approximately presented the same behavior although the reproducibility was better for the 770.3 nm line. Table 4 presents the equations of calibration curves of the three quantified elements and the corresponding values of correlation coefficients ( $r$ ). Sabsabi and Cielo [39] stated that at higher concentrations, the use of resonance lines, such as Mg 285.2 or Ca 422.7 nm, may lead to analytical errors although can be used when the concentration of the analyte is low in the sample. The three selected spectral lines (Mg 285.2, Ca 422.7 and K 770.3 nm) do not suffer self-absorption processes in range of concentrations of this work according to the good linearity obtained in the calibration.

Each data point represents the average value of 30 laser shots at different positions on the pellet surface and the error bars show the standard deviation for LIBS replicas (Fig. 5). It is observed that all selected signals presented good linear response, measured by correlation

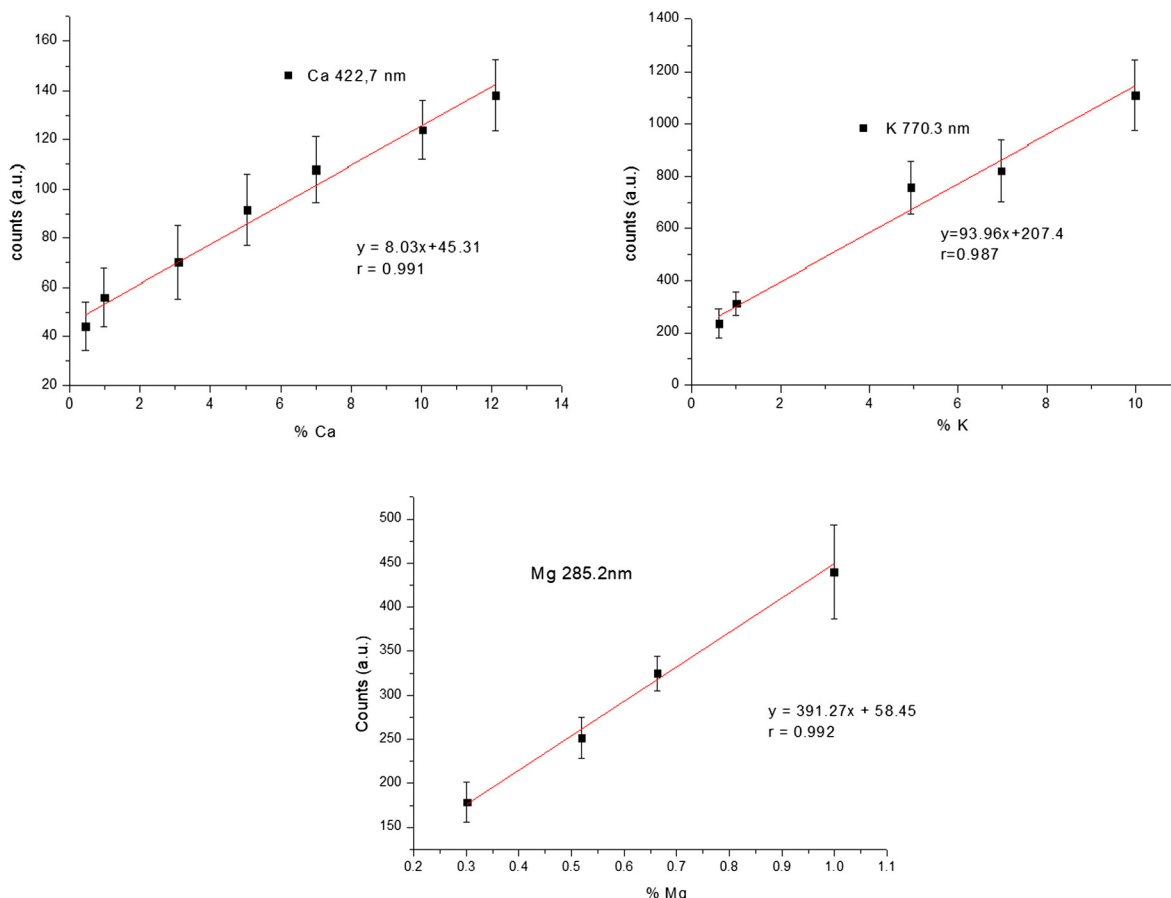
coefficients: 0.991 for Ca (422.7 nm), 0.987 for K (770.3 nm) and 0.992 (from 0.5% to 1% concentrations)/0.995 (from 1% to 8% concentrations) for Mg (285.2 nm). These emission lines (285.2, 422.7 and 770.3 nm for Mg, Ca and K respectively) were chosen for the quantitative analysis because they offered the best linear correlation, compared with other lines of same element (Table 4).

As mentioned above in Section 2.1, 100 laser shots were irradiated in different positions on samples to produce one spectrum. Afterwards, the concentrations of Ca, K and Mg were determined using the calibration plots with correlation interval of 95%. Ca was almost totally removed from the diatomite after treatments, varying from  $11.01 \pm 0.54$  wt% (wt%) in natural rock to  $0.59 \pm 0.11$  wt% in treated diatomite. In case of Mg, its concentration decreased from  $0.95 \pm 0.04$  wt% to  $0.38 \pm 0.02$  wt%. Finally, percentage value of K in natural diatomite was  $3.18 \pm 0.2$ .

#### 4. Conclusions

In this work, diatomite samples were analyzed with FESEM in order to perform the morphological and microstructural study. Therefore, the capabilities of LIBS method for the characterization of solid crustal samples (diatomite) were demonstrated. This analytical technique offered the possibility of rapid and micro-destructive analysis and permitted identification and quantification of major elements. An external calibration was performed by the construction of calibration curves for quantifying Ca, K and Mg.

LIBS analysis demonstrated that natural diatomite rock from Algeria contains high amounts of calcium oxide, which was almost eliminated by acid and irradiation microwave treatments. These treatments partially reduced the amount of other elements, such as sodium or magnesium or iron oxides as well as confirmed the low solubility of aluminum



**Fig. 5.** Calibration curves for Ca, K and Mg. Each data point corresponds to the average of 30 replicas.

species. The effectiveness of the impurities removal was higher for components with high concentrations. These compositional changes may improve the applicability of the diatomite in industrial applications. The main advantages of LIBS were the fast analysis and the evaluation of compositional changes can be carried out without any chemical pre-treatment of the samples.

## Acknowledgements

This work was supported by the Department of Research, Innovation and University of the Aragon Regional Government and the European Social Found (group E75), the University of Zaragoza (proposal UZ2015-CIE-01) and the authors would like to acknowledge General Services Research Support - SAI of University of Zaragoza for technical support.

## References

- [1] B.T. Hoffman, A.R. Kovscek, Displacement from stability of steam injection into high porosity diatomite rock, *J. Pet. Sci. Eng.* 46 (2005) 253–266.
- [2] B.J. Gao, P.F. Jiang, F.Q. An, S.Y. Zhao, Z. Ge, Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol, *Appl. Surf. Sci.* 250 (2005) 273–279.
- [3] M.S. Hassan, I.A. Ibrahim, I.S. Ismael, Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt: characterization and evaluation for industrial application, *Chin. J. Geochem.* 18 (1999) 233–241.
- [4] A.S. Murer, E. Mobil, K.L. Mc-Clennen, T.K. Ellison, Steam injection project in heavy-oil diatomite, *SPE Reserv. Eval. Eng.* 3 (2000) 2–12.
- [5] M. Aivalioti, P. Papoulias, A. Kousati, E. Gidararakos, Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite, *J. Hazard. Mater.* 207–208 (2012) 117–127.
- [6] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 6–13.
- [7] H.M. Bakr, M. Burkitbaev, Elaboration and characterization of natural diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan, *Open Mineral. J.* 3 (2009) 12–16.
- [8] H.E. Galal, M.M. Bakr, Diatomite: its characterization, modifications and applications, *Asian J. Mater. Sci.* 2 (3) (2010) 121–136.
- [9] P. Yuan, D.Q. Wu, H.P. He, Z.Y. Lin, The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study, *Appl. Surf. Sci.* 227 (1997) 30–39.
- [10] G. Sheng, H. Dong, Y. Li, Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters, *J. Environ. Radioact.* 113 (2012) 108–115.
- [11] O. San, A. Imaretli, Preparation and filtration testing of diatomite filtering layer by acid leaching, *Ceram. Int.* 37 (2011) 73–78.
- [12] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S. Allen, M.N.M. Ahmad, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.* 69 (2003) 229–238.
- [13] B. Bahramian, F.D. Ardejani, V. Mirkhani, K. Badii, Diatomite-supported manganese Schiff base: an efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons, *Appl. Catal., A* 345 (2008) 97–103.
- [14] C. Huang, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, Z. Liu, Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters, *J. Colloid Interface Sci.* 386 (2012) 60–65.
- [15] M. Wang, Y. Xiang, G. Zhang, J. Song, A facile approach to improve the quality of diatomite as sulfuric acid catalyst support, *Appl. Catal., A* 466 (2013) 185–189.
- [16] N. Ediz, I. Bentli, I. Tatar, Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination, *Int. J. Miner. Process.* 94 (2010) 129–134.
- [17] L. Jia, W. Hong-Liang, L.Ü. Chun-Xin, L. Han-Fei, G. Zhi-Xin, K. Chun-Li, Remove of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) in water through modified diatomite, *Chem. Res. Chin. Univ.* 29 (3) (2013) 445–448.
- [18] O. San, R. Goren, C. Ozgur, Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics, *Int. J. Miner. Process.* 93 (2009) 6–10.
- [19] G. Zhang, D. Cai, M. Wang, C. Zhang, J. Zhang, Z. Wu, Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear and ultrasound, *Microporous Mesoporous Mater.* 16 (2013) 106–112.
- [20] R. Goren, T. Baykara, M. Marsoglu, A study on the purification of diatomite in hydrochloric acid, *Scand. J. Metall.* 31 (2002) 115–119.
- [21] J. Cuñat, F.J. Fortes, J.J. Laserna, Real time and in situ determination of lead in road sediments using a man-portable laser induced breakdown spectroscopy analyser, *Anal. Chim. Acta* 633 (2009) 38–42.
- [22] C.D. Quarles, J.J. Gonzalez, L.J. East, J.H. Yoo, M. Morey, R.E. Russo, Fluorine analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1238–1242.
- [23] G.S. Senesi, G. Tempesta, P. Manzari, G. Agrosi, An innovative approach to meteorite analysis by laser-induced breakdown spectroscopy, *Geostand. Geoanal. Res.* 40 (2016) 533–541.
- [24] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd edn Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 2013 (432 pp.).
- [25] S. Musazzi, U. Perini, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Theory and Applications*, Springer, Milan, Italy, 2014 (565 pp.).
- [26] J. Anzano, S. Sanguesa, J. Casas-González, M.A. Magallón, M. Escudero, J. Anwar, U. Shafique, Analysis of roman-Hispanic archaeological ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Lett.* 48 (2015) 1638–1643.
- [27] F.J. Fortes, I. Vadillo, H. Stoll, M. Jiménez-Sánchez, A. Moreno, J.J. Laserna, Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 868–873.
- [28] A. García-Escárzaga, S. Moncayo, I. Gutiérrez-Zugasti, M.R. González-Morales, J. Martín-Chivelet, J.O. Cáceres, Mg/Ca ratios measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach to decipher environmental conditions, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1913–1919.
- [29] I.K. Iliia, M.G. Stamatakis, T.S. Perraki, Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece, *Cent. Eur. J. Geosci.* 1 (4) (2009) 393–403.
- [30] N.J. McMillan, S. Rees, K. Kochelek, C. McManus, Geological applications of laser-induced breakdown spectroscopy, *Geostand. Geoanal. Res.* 38 (2014) 329–343.
- [31] S.J. Qiao, Y. Ding, D. Tian, L. Yao, G. Yang, A review of laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of geological materials, *Appl. Spectrosc. Rev.* 50 (2015) 1–26.
- [32] J. Bolger, Semi-quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of mineral drill core, *Appl. Spectrosc.* 54 (2) (2000) 181–189.
- [33] R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J.M. Anzano, Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard, *Spectrochim. Acta B* 82 (2013) 65–70.
- [34] V. Motto-Ros, A.S. Koujelev, G.R. Osinski, A.E. Dudelzak, Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks, *J. Eur. Opt. Soc.* 3 (2008) 1–5.
- [35] P. Gnanamoorthy, V. Karthikeyan, V.A. Prabu, Field emission scanning electron microscopy (FESEM) characterisation of the porous silica nanoparticulate structure of marine diatoms, *J. Porous. Mater.* 2 (2013) 225–233.
- [36] S.K. Jena, H. Sahoo, S.S. Rath, D.S. Rao, S.K. Das, B. Das, Characterization and processing of iron ore slimes for recovery of iron values, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev. J.* 36 (2015) 174–182.
- [37] H.A. Alyosef, S. Ibrahim, J. Welscher, A. Inayat, A. Eilert, R. Denecke, W. Schwieger, T. Münster, G. Kloess, W.D. Einicke, D. Enke, Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite, *Int. J. Miner. Process.* 132 (2014) 17–25.
- [38] O. Hadjadj-Aoul, R. Belabbes, M. Belkadi, M.H. Guermouche, Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 131–139.
- [39] M. Sabsabi, P. Cielo, Quantitative-analysis of aluminum-alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 499–507.



Article

# Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Monitoring the Formation of Hydroxyapatite Porous Layers

Daniel Sola <sup>1,\*</sup>, Daniel Paulés <sup>2</sup>, Lorena Grima <sup>3</sup> and Jesús Anzano <sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Laboratorio de Óptica, Centro de Investigación en Óptica y Nanofísica, Universidad de Murcia, Campus Espinardo, 30.100 Murcia, Spain

<sup>2</sup> Laboratorio Láser, Dpto. Química Analítica, Universidad de Zaragoza, 50.009 Zaragoza, Spain; danipaules25@gmail.com (D.P.); janzano@unizar.es (J.A.)

<sup>3</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50.018 Zaragoza, Spain; lgrima@unizar.es

\* Correspondence: daniel.sola@um.es; Tel.: +34-868-884-508

Received: 15 November 2017; Accepted: 4 December 2017; Published: 6 December 2017

**Abstract:** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is applied to characterize the formation of porous hydroxyapatite layers on the surface of  $0.8\text{CaSiO}_3\text{-}0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  biocompatible eutectic glass immersed in simulated body fluid (SBF). Compositional and structural characterization analyses were also conducted by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and micro-Raman spectroscopy.

**Keywords:** laser-induced breakdown spectroscopy; eutectic glass; bioactive materials

## 1. Introduction

A new era for tissue engineering has emerged since the discovery of a bioactive glass by Hench et al. in 1970 [1]. In particular, silicon and silicon calcium phosphate materials have attracted scientist's attention for being used as scaffolds in orthopaedic, oral, and maxillofacial applications. These materials, during exposure to simulated body fluid (SBF), develop a hydroxyapatite (HA) layer on their surface [2]. This reaction starts on the surface and usually leads to harmful shear-stress [3]. To enhance the ingrowth and the bioactivity of the ceramic implant, a suitable interconnected porous structure network is commonly utilized, which also provides a higher bioactivity rate and improves both the anchoring of the prosthesis and the blood and nutrition supply for the ingrowth of the new bone [4–7].

A novel path to accomplish in situ interconnected pore networks has been developed departing from dense bioactive and resorbable eutectic glass-ceramic and glasses of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  systems [8–10]. Directionally-solidified eutectic ceramic (DSEC) oxides are composite ceramics obtained departing from a melt. Solidification conditions allow controlling the resulting microstructure and, hence, the material properties, making them suitable for structural and functional applications [11–16]. In particular, the  $\text{CaSiO}_3/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  eutectic composite shows remarkable optical properties. Its spectroscopic properties can be used as optical probes for biomedical applications [17–19]. Additionally, optical waveguides inscribed in this eutectic glass by means of the ultrafast laser inscription technique suggested a great potential for being used as integrated photonic devices, optical amplifiers, and laser sources [20,21]. Furthermore, this eutectic binary composite presents bioactive characteristics since wollastonite (W),  $\text{CaSiO}_3$ , is bioactive with osteostimulative properties and tricalcium phosphate (TCP),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , is osteoconductive and

bioactive (resorbable) [22,23]. Both in vitro and in vivo biocompatibility, and bioactivity of this eutectic composite, have been widely studied for the last two decades [8–10,22–27].

In this work, we report on the characterization of the hydroxyapatite porous layer developed on the surface of the W-TCP eutectic glass after being immersed in SBF by using the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique that is based on the generation of micro-plasma and emission spectroscopy measurements. In this technique, a high-energetic laser pulse, used as an atomization and excitation source, is directly focused on the sample surface and the formed plasma is analysed to obtain the multi-elemental composition of samples. LIBS is a single step, fast, robust, and stable technique with high spatial resolution, which can be carried out under atmospheric conditions [28]. In addition, sample preparation is not required, thus, providing a wide range of advantages when compared to other analytical techniques [29–33]. It is well-known that the W-TCP eutectic composite is capable of rearranging its morphology when it is soaked in human parotid saliva (HPS) or SBF so that the W phase is dissolved and the TCP phase undergoes a pseudomorphic transformation into HA [8,9,23,24]. Hence, the dense W-TCP ceramic is turned into a HA porous layer. The principal aim of this work is to assess the Si content of the sample surface by LIBS analysis to confirm the absence of this element in the layer generated after the sample being soaked into SBF and to conduct compositional and structural characterization analyses by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and micro-Raman spectroscopy to corroborate the presence of HA.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample Fabrication

Eutectic glass samples were manufactured by means of the laser floating zone (LFZ) technique. This technique has been described in detail elsewhere [11,34,35]. For this purpose, tricalcium phosphate and wollastonite powders were mixed in the eutectic 20%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 80%  $\text{CaSiO}_3$  mol % composition. The resulting powders were isostatically pressed at 200 MPa for 2 min to obtain ceramic rods which were sintered at 1200 °C for 10 h. Samples were grown in air and annealed at 650 °C for 5 h to relieve inner stresses. The development of the HA layer on the surface of the glass samples was carried out by soaking, for a one-month period, a glass sample in SBF, prepared according to the standard process [36]. The sample was kept at the human body temperature of 37 °C by means of a Memmert Beschickung-loading-model 100–800 stove (Mettler GmbH, Schwabach, Germany).

### 2.2. Characterization Techniques

LIBS characterization was carried out by means of a Q-switched Nd:YAG laser (Brilliant Quantel, model Ultra CFR, Les Ulis Cedex, France) with emission at 1064 nm, emitting 7.7 ns laser pulses with 50 mJ maximum pulse energy. Plasma emission was collected by using a bifurcated optical fiber (QBIF600-UV-VIS, 600  $\mu\text{m}$ , Premium Bifurcated Fiber, UV-VIS, 2 m, ATO, Largo, FL, USA) adjusted at 45° to the sample surface and connected to a dual-channel Ocean-Optics spectrometer (LIBS 2500plus, Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, USA). The laser beam was directly focused on the surface of the samples through a 150 mm focal length lens. In order to avoid detector saturation, pulse energy and irradiance were set at 30 mJ and 73.5 MW/cm<sup>2</sup>, respectively.

Semi-quantitative compositional analysis and morphology were characterized by means of field emission scanning electron microscopy (FESEM) using a Carl Zeiss MERLIN microscope with an incorporated energy dispersive X-ray detector (EDX) (Carl Zeiss microscopy GmbH, Munich, Germany). X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out to determine the amorphous character of glass samples by means of a Bruker D8 Advance diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA). Raman dispersion measurements were performed using a confocal Raman spectrometer (Witec Alpha 300 M+) (Witec, Ulm, Germany) equipped with a thermoelectric-cooled CCD detector. As the excitation source, a 488 nm laser was used and the scattered light was collected through a 50× microscope objective

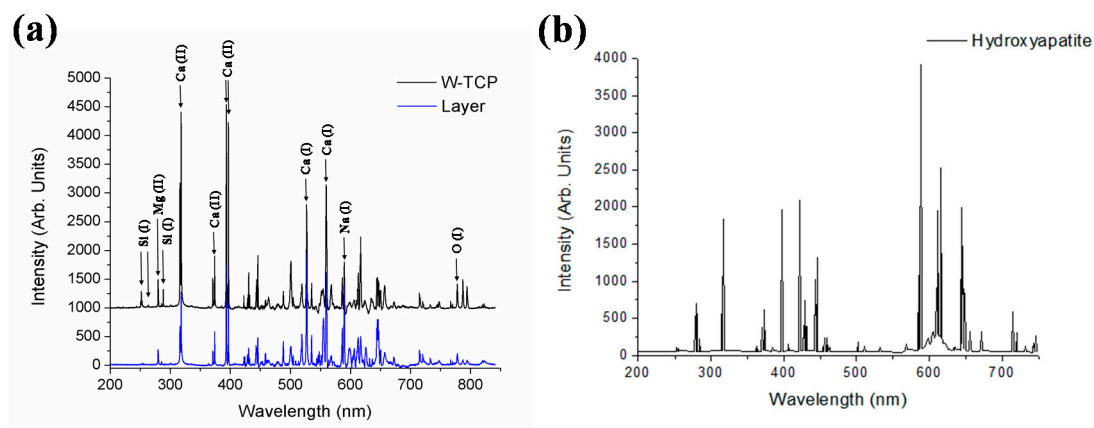


lens. The output power of the laser was kept below 1 mW in order to avoid significant local heating of the sample.

### 3. Results and Discussion

Figure 1 shows LIBS spectra recorded in the spectral range of 200–850 nm for both the W-TCP eutectic glass and layer developed on the sample surface after being soaked into SBF for one month. The LIBS spectrum of HA is also presented for comparison purposes [37]. The spectra show strong characteristic emission lines that can be assigned according to the National Institute of Standards and Technology (NIST). The main atomic emission lines corresponding to Si (I), Ca (I), Ca (II), Mg (II), Na (I), and O (I) are pointed out in the figure and the assigned wavelengths are listed in Table 1. When the dense W-TCP eutectic glass is immersed in SBF, the reaction of the material with the SBF gives rise to a porous layer of HA, which finally covers the surface of the sample. It is well known that for a glass to be bioactive and, hence, to bond to bone, a calcium phosphate layer must form at its surface. The mechanisms of this reaction were proposed by Hench et al. [1,2], and can be summarized in the following five stages: (i) rapid exchange of alkali or alkali-earth ions with  $H^+$  or  $H_3O^+$  from solution; (ii) loss of soluble silica in the form of  $Si(OH)_4$  to the solution; (iii) condensation and repolymerization of  $SiO_2$ -rich layer on the surface depleted in alkalis and alkaline-earth cations; (iv) migration of  $Ca^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  groups to the surface through the  $SiO_2$ -rich layer forming a  $CaO-P_2O_5$ -rich film on top of the  $SiO_2$ -rich layer, followed by the growth of the amorphous  $CaO-P_2O_5$ -rich film by incorporation of soluble calcium and phosphorous from solution; and (v) crystallization of the amorphous  $CaO-P_2O_5$  film by incorporation of  $OH^-$  anions from solution to form a hydroxyapatite layer.

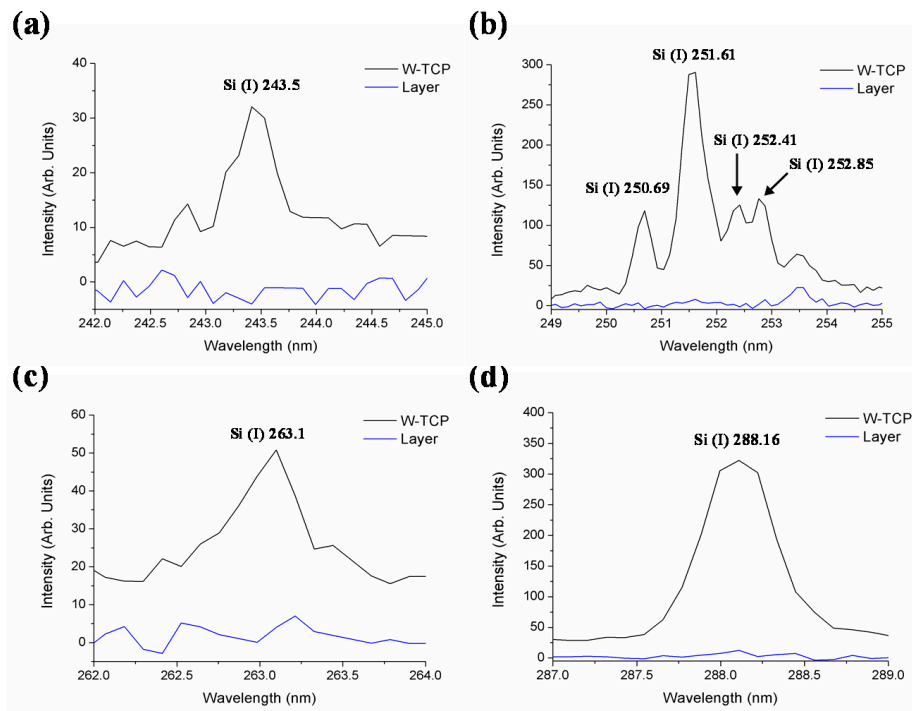
Figure 2 shows LIBS spectral emission lines of Si (I) at 243.5 (a), 250.69, 251.61, 252.41, 252.85 (b), 263.1 (c), and 288.16 (d). It can be observed that none of these spectral emission signals appeared in the layer produced after immersion in SBF, thus confirming the absence of silicon in the layer developed on the surface of the sample.



**Figure 1.** Comparative LIBS spectra between the W-TCP eutectic glass and the layer produced on the surface of the sample (a). The spectra shown are the average of 10 shots with an integration time of 3 ms. The HA LIBS spectrum is also presented for comparison purposes (b).

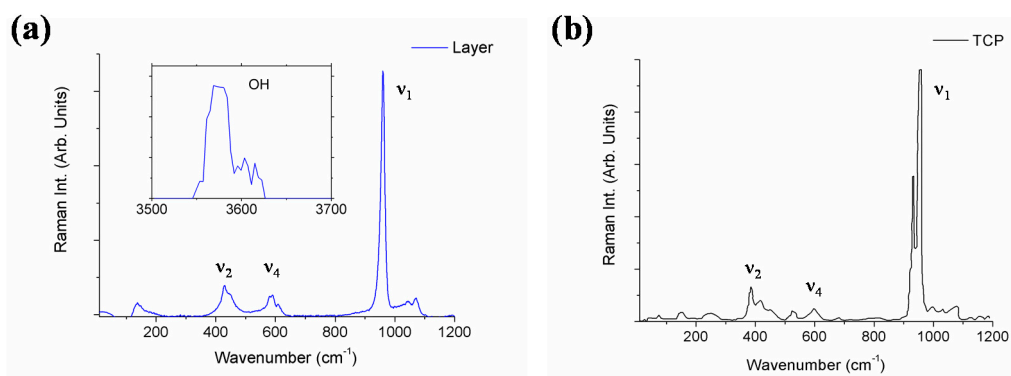
**Table 1.** List of the main spectral lines observed in the samples.

Element	Sample	Wavelength (nm)
Si (I)	W-TCP	243.5, 250.69, 251.61, 252.41, 252.85, 263.1, 288.16
Ca (I)	W-TCP, HA	527.03, 559.45
Ca (II)	W-TCP, HA	317.93, 373.69, 393.37, 396.85
Mg (II)	W-TCP, HA	279.55
Na (I)	W-TCP, HA	589
O (I)	W-TCP, HA	777.5



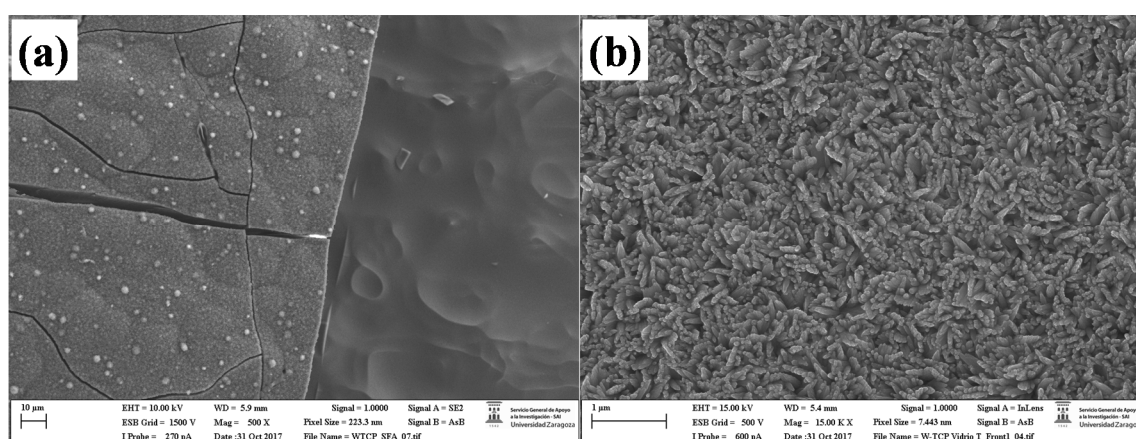
**Figure 2.** LIBS spectral signals of Si (I) in both the W-TCP eutectic glass and the HA layer at 243.5 nm (a), 250.69, 251.61, 252.41, 252.85 nm (b), 263.1 (c) and 288.16 (d).

Next, both the chemical composition and structure of the layer produced on the surface of the sample after a one-month immersion in SBF was investigated by micro-Raman spectroscopy for two wavenumber regions;  $50\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  and  $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3). The Raman spectrum of standard TCP is also presented for comparison purposes. The Raman spectra collected were made up of sharp peaks and broad bands which can be assigned to the HA Raman spectra previously reported in the scientific literature [9,26]; a narrow intense peak located at  $962\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to symmetric stretching of  $\text{PO}_4^{3-}$  modes, and broad bands at  $400\text{--}500$ ,  $570\text{--}625$  and  $1020\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$  are attributed, respectively, to  $\nu_2^-$ ,  $\nu_4^-$ , and  $\nu_3^-$  type internal  $\text{PO}_4^{3-}$  modes, and a strong sharp peak located at  $3576\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the O–H stretching mode. It is worth highlighting that HA Raman spectra show significant variations when compared to TCP spectra, the most relevant of which is that the O–H stretching mode did not appear. Therefore, micro-Raman analyses carried out on the layer developed on the sample surface confirmed the generation of a HA layer.



**Figure 3.** Micro-Raman spectra collected on the surface of the sample after a one-month immersion in SBF (a). The standard TCP Raman spectrum is also presented for comparison purposes (b).

Finally, microstructural and semi-quantitative chemical composition analyses were carried out by SEM-EDX aiming at analysing the morphology of the sample, determining the elements both the glass and the layer were comprised of, and the Ca/P ratio of the layer. Figure 4 shows a general view micrograph of the sample soaked in SBF (a) and a detail of the layer (b). SEM observation showed that a new layer was formed on the surface of the samples, which consisted of HA nanocrystals, fibrillar in shape, and randomly oriented, thus providing porosity to the new surface. The cracks observed revealed that the coating formed had different properties than the parent glass, as cracks were not present on starting samples. The EDX spectrum shown in Table 2 indicates that the composition of the glass is close to the theoretical value. In addition, these analyses revealed the formation on the surface of the glass of a layer rich in Ca and P, with a Ca/P ratio of about 1.3. It is worth mentioning that these analyses corroborated that Si was not present in the layer. Thus, during immersion, the bioactive glass surface dissolved and a new surface formed by precipitation and transformation reactions leading to a crystallized, Ca-deficient apatite, similar to bone in its composition.



**Figure 4.** SEM micrographs of the W-TCP eutectic sample after a one-month immersion in SBF. General view (a), and a detail of the layer developed on the surface (b).

**Table 2.** EDX compositional analysis in at % of both the W-TCP glass and surface layer.

Sample	Si	P	Ca
Glass	12.73	6.27	18.86
Layer	–	16.56	21.70

#### 4. Conclusions

W-TCP eutectic glasses were soaked in simulated body fluid for a one-month period of time in which a hydroxyapatite porous layer was developed on the surface. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) spectra acquired on the sample surface showed that Si (I) emission lines were not present in the layer developed after the immersion period. Micro-Raman spectroscopy analyses carried out on the surface confirmed the crystalline nature of this layer, the Raman spectra of which corresponded to hydroxyapatite. Finally, SEM-EDX characterization indicated that the layer composition was rich in Ca and P with a Ca/P ratio around 1.3 and at the same time corroborating the Si absence on the layer.

**Acknowledgments:** Daniel Sola thanks the Ministry of Economy and Competitiveness of the State General Administration under the project MINECO FIS2016-76163-R and the PIT2 program of the University of Murcia's own research plan for the financial support of his contract. Additionally, this work was partially supported by the Department of Research and Innovation, the University of the Aragon Regional Government, the European Social Fund (group E75), the University of Zaragoza (proposal UZ2015-CIE-01), and the General Services Research Support—SAI of the University of Zaragoza.

**Author Contributions:** Daniel Sola led the investigation, manufactured the glasses, analysed the micro-Raman spectra, and edited the manuscript. Daniel Paulés and Jesús Anzano performed the LIBS studies and analysed the LIBS spectra. Lorena Grima performed the in vitro experiments and characterized the samples by SEM-EDX and micro-Raman spectroscopy.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Hench, L.L.; Splinter, R.J.; Greenle, T.K.; Allen, W.C. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. Biomed. Mater. Res.* **1971**, *2*, 117–141. [[CrossRef](#)]
2. Hench, L.L.; Wilson, J. *An Introduction to Bioceramics*, 2nd ed.; Imperial College Press: London, UK, 2013.
3. Best, S.M.; Porter, A.E.; Thian, E.S.; Huan, J. Bioceramics: Past, present and for the future. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 1319–1327. [[CrossRef](#)]
4. Lu, J.X.; Flautre, B.; Anselme, K.; Hardouin, P.; Gallur, A.; Descamps, M.; Thierry, B. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1999**, *10*, 111–120. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. De Groot, K.; Le Geros, R. *Significance of Porosity and Physical Chemistry of Calcium Phosphate Ceramics*; Ducheyne, P., Ed.; Annal New York Academy Sciences: New York, NY, USA, 1988.
6. Von Doernberg, M.C.; von Rechenberg, B.; Bohner, M.; Grunenfelder, S.; van Lenthe, G.H.; Muller, R.; Gasser, B.; Mathys, R.; Baroud, G.; Auer, J. In vivo behaviour of calcium phosphate scaffolds with four different pore sizes. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5186–5198. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Bungo, O.; Mitsuru, T.; Shunsuke, F.; Masashi, N.; Tadashi, K.; Takashi, N. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: Tree-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. *Biomaterial* **2006**, *27*, 5892–5900.
8. De Aza, P.N.; Guitian, F.; de Aza, S. Phase diagram of wollastonite-tricalcium phosphate. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1653–1656. [[CrossRef](#)]
9. De Aza, P.N.; Guitian, F.; de Aza, S. Bioeutectic: A new ceramic material for human bone replacement. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1285–1291. [[CrossRef](#)]
10. Magallanes-Perdomo, M.; de Aza, A.H.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Pena, P. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaSiO}_3$ - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  system. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 820–829. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Llorca, J.; Orera, V.M. Directionally-solidified eutectic ceramic oxides. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 711–809. [[CrossRef](#)]
12. Sola, D.; Ester, F.J.; Oliete, P.B.; Peña, J.I. Study of the stability of the molten zone and the stresses induced during the growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic composite by the laser floating zone technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 1211–1218. [[CrossRef](#)]
13. Ester, F.J.; Sola, D.; Peña, J.I. Thermal stresses in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) eutectic composite during the growth by the laser floating zone technique. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **2008**, *47*, 352–357. [[CrossRef](#)]
14. Sola, D.; Peña, J.I. Laser machining of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (3% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) eutectic composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 807–814. [[CrossRef](#)]
15. Orera, V.M.; Peña, J.I.; Merino, R.I.; Lazaro, J.A.; Valles, J.A.; Rebolledo, M.A. Prospects of new planar optical waveguides based on the eutectic microcomposites of insulating crystals:  $\text{ZrO}_2$  (c)- $\text{CaZrO}_3$  erbium doped system. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2746–2748. [[CrossRef](#)]
16. Sola, D.; Oliete, P.B.; Peña, J.I. Directionally solidified fabrication in planar geometry of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic composite for thermophotovoltaic devices. *Opt. Express* **2016**, *24*, A823–A831. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Pardo, J.A.; Peña, J.I.; Merino, R.I.; Cases, R.; Larrea, A.; Orera, V.M. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  doped glasses with 0.8 $\text{CaSiO}_3$ -0.2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  eutectic composition. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *298*, 23–31. [[CrossRef](#)]
18. Sola, D.; Balda, R.; Peña, J.I.; Fernandez, J. Site-selective laser spectroscopy of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in 0.8 $\text{CaSiO}_3$ -0.2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  biocompatible eutectic glass-ceramics. *Opt. Express* **2012**, *20*, 10701–10711. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Sola, D.; Balda, R.; Al-Saleh, M.; Peña, J.I.; Fernandez, J. Time-resolved fluorescence line-narrowing of  $\text{Eu}^{3+}$  in biocompatible eutectic glass-ceramics. *Opt. Express* **2013**, *21*, 6561–6571. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

20. De Mendivil, J.M.; Sola, D.; de Aldana, J.R.V.; Lifante, G.; De Aza, A.H.; Pena, P.; Peña, J.I. Ultrafast direct laser writing of cladding waveguides in the  $0.8\text{CaSiO}_3\text{--}0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  eutectic glass doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 043104. [[CrossRef](#)]
21. Sola, D.; De Mendivil, J.M.; De Aldana, J.R.V.; Lifante, G.; Balda, R.; De Aza, A.H.; Pena, P.; Fernandez, J. Stress-induced buried waveguides in the  $0.8\text{CaSiO}_3\text{--}0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  eutectic glass doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *278*, 289–294. [[CrossRef](#)]
22. Carrodegua, R.G.; de Aza, S.  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomater.* **2011**, *7*, 3536–3546. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. De Aza, P.N.; Luklinska, Z.B.; Anseau, M.R.; Hector, M.; Guitian, F.; De Aza, S. Reactivity of a wollastonite-tricalcium phosphate Bioeutectic<sup>®</sup> ceramic in human parotid saliva. *Biomaterials* **2000**, *21*, 1735–1741. [[CrossRef](#)]
24. De Aza, P.N.; Guitian, F.; de Aza, S. A new bioactive material which transforms in situ into hydroxyapatite. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 2541–2549. [[CrossRef](#)]
25. Magallanes-Perdomo, M.; Pena, P.; de Aza, P.N.; Carrodegua, R.G.; Rodríguez, M.A.; Turrillas, X.; de Aza, S.; de Aza, A.H. Devitrification studies of wollastonite-tricalcium phosphate eutectic glass. *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 3057–3066. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. De Aza, P.N.; Peña, J.I.; Luklinska, Z.B.; Meseguer-Olmo, L. Bioeutectic<sup>®</sup> ceramics for biomedical application obtained by Laser Floating Zone method. In vivo Evaluation. *Materials* **2014**, *7*, 2395–2410. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Magallanes-Perdomo, M.; De Aza, A.H.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Luklinska, Z.B.; Pena, P. Structural changes during crystallization of apatite and wollastonite in the eutectic glass of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--CaSiO}_3$  system. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 4288–4304. [[CrossRef](#)]
28. Paules, D.; Hamida, S.; Lasheras, R.J.; Escudero, M.; Benouali, D.; Cáceres, J.O.; Anzano, J. Characterization of natural and treated diatomite by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Microchem. J.* **2018**, *137*, 1–7. [[CrossRef](#)]
29. Cremers, D.A.; Radziemski, L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd ed.; Wiley-Blackwell: Oxford, UK, 2013.
30. Hahn, D.W.; Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community. *Appl. Spectrosc.* **2010**, *64*, 335–366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Hahn, D.W.; Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66*, 347–419. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Miziolek, A.W.; Palleschi, V.; Schechter, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2006.
33. Parigger, C.G. Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2013**, *79–80*, 4–16. [[CrossRef](#)]
34. Sola, D.; Conejos, D.; de Mendivil, J.M.; Ortega-San-Martin, L.; Lifante, G.; Peña, J.I. Directional solidification, thermo-mechanical and optical properties of  $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  glasses doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions. *Opt. Express* **2015**, *23*, 26356–26368. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Arias-Egido, E.; Sola, D.; Pardo, J.A.; Martínez, J.I.; Cases, R.; Peña, J.I. On the control of optical transmission of aluminosilicate glasses manufactured by the laser floating zone technique. *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 2413–2421. [[CrossRef](#)]
36. Oyane, A.; Kim, H.; Furuya, T.; Kokubo, T.; Miyazaki, T.; Nakamura, T. Preparation and assessment of revised simulated body fluid. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2003**, *65*, 188–195. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Tariq, U.; Haider, Z.; Hussain, R.; Tufail, K.; Ali, J. LIBS Analysis of Hydroxyapatite Extracted from Bovine Bone for Ca/P Ratio Measurements. In Proceedings of the 9th International Conference on Plasma Science and Applications, Langkawi, Malaysia, 28–30 November 2017; Volume 1824.





## Certificate of Attendance

Issued to:

# MIGUEL ESCUDERO

For presenting the POSTER

“Study of mineral atmospheric aerosols using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)”, 1st author:

Daniel Paulés, authors: Daniel Paulés, Jesús Anzano, Miguel Escudero, Roberto Lasheras, Andrés Alastuey and Xavier Querol

3th to 6th, July 2017

# POSTER 17

*Teresa Moreno*  
TERESA MORENO  
CONFERENCE CHAIRS

*Xavier Querol*  
XAVIER QUEROL  
CONFERENCE CHAIRS



# 9

**IX CONGRESO NACIONAL de  
EVALUACIÓN de  
IMPACTO AMBIENTAL**  
ÉXITOS Y DESAFÍOS DE LA EVALUACIÓN AMBIENTAL



**ZARAGOZA**  
29, 30 y 31 Marzo  
**2017**

## **DIPLOMA DE ASISTENCIA**

Otorgado a:

**DANIEL PAULES FERRER**

por su asistencia al Congreso CONEIA 2017.

**IX CONGRESO NACIONAL DE EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL,**  
celebrado en Zaragoza los días 29, 30 y 31 de marzo de 2017

En Madrid, a 31 de marzo de 2017

  
**Inigo Sobrini Sagaseta de Ilúrdoz**  
Presidente del Comité Organizador







## CERTIFICADO COMUNICACIÓN

Madrid, 31 de marzo de 2017

Se certifica que la comunicación **PÓSTER** titulada:

### **ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER - ESTUDIO DE AEROSOL MINERALES ATMOSFÉRICOS**

Cuyos autores son:

**Paules, D.; Anzano, J.; Escudero, M.; Lasheras, R.; Cáceres, J.; Del Valle, J.;  
Monge, J.**

Ha sido presentada durante la celebración del  
**IX CONGRESO NACIONAL DE EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL,**  
en Zaragoza del 29 al 31 de marzo de 2017.

Y para que así conste a los efectos oportunos.

  
**Íñigo Sobrini Sagaseta de Ilúrdoz**  
Presidente del Comité Organizador





XXV National Spectroscopy Meeting (XXV RNE)  
IX Iberian Spectroscopy Conference (IX CIE)

Alicante 20<sup>th</sup> - 22<sup>nd</sup> July 2016



# Certificate of Attendance

The Organizing Committee certifies that

**DANIEL PAULES FERRER**

has attended the XXV RNE - IX CIE held in Alicante (Spain)  
from 20<sup>th</sup> July to 22<sup>nd</sup> July 2016



Alicante, 22<sup>nd</sup> July 2016

XXV National Spectroscopy Meeting (XXV RNE)  
IX Iberian Spectroscopy Conference (IX CIE)

Alicante 20<sup>th</sup> - 22<sup>nd</sup> July 2016



# Certificate of Participation

The Organizing Committee certifies that

**DANIEL PAULES FERRER**

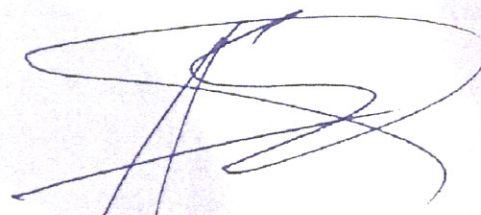
has presented the oral presentation O-09 entitled:

*Analytical Potential of Laser Induced Breakdown  
Spectroscopy in Environmental Studies*

by J. Anzano, D. Paules, R. Mur, R. J. Lasheras,  
M. Escudero, J. del Valle, O. Tapia, S. Hamida,  
E. Gaspar, J. Cajal, C. Bello, J. Casas, S. Sangüesa,  
F Bayo, P. González-Blasco, A. Calvo,  
J. Cáceres, S. Moncayo, J. Anwar, A. Dar  
at the XXV RNE - IX CIE held in Alicante (Spain)

from 20<sup>th</sup> July to 22<sup>nd</sup> July 2016

Alicante, 22<sup>nd</sup> July 2016







## CERTIFICATE OF ORAL PRESENTATION

This is to certify that

**JAVIER DEL VALLE**

has presented the contribution entitled:

***OPTIMISATION OF LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF MAJOR COMPONENTS OF MINERAL MATTER IN PM10 AND PM2.5***

*by Jesús Anzano | Miguel Escudero | Daniel Paulés | Andrés Alastuey | Xavier Querol |*

in the II International Conference on Atmospheric Dust (DUST 2016) taking place in Castellaneta Marina, Italy, June 12-17, 2016.

Sincerely,

Dr. Saverio Fiore  
Chair, DUST 2016



El Rector Magnífico de la Universidad Internacional Menéndez Pelayo,  
a propuesta de la Dirección del Encuentro

**D. Jorge Omar Cáceres Gianni**  
expide el presente

# DIPLOMA

a

**D. Daniel Paules Ferrer**

con NIF 76971518-V, quien ha asistido con regularidad  
al Encuentro

## **Encuentro Internacional de espectroscopia láser y sus aplicaciones**

celebrado en esta Universidad (sede de Santander)  
del 22 al 24 de junio de 2015, con un total de VEINTE horas lectivas.

Santander, a 24 de junio de 2015

La Dirección del Encuentro

El Rector

El Secretario General





**D.<sup>a</sup> María Nieves García Casarejos, Directora de UNIVERSA,**

**HACE CONSTAR**

Que, **D. Daniel Paules Ferrer** con D.N.I. nº **76971518 V**, ha colaborado con UNIVERSA como docente en la impartición del curso **“TÉCNICAS LÁSER.”**, Expediente nº **17/0280.052** de **60** horas de duración, del **20/11/2017** al **05/12/2017** y con una participación de **30** horas lectivas, al amparo del Convenio firmado entre la Universidad de Zaragoza y el Instituto Aragonés de Empleo, para la inserción laboral de titulados universitarios.

Y para que conste, a petición del interesado, firmo el presente en Zaragoza, a 27 de Abril de 2018.

Fdo.: María Nieves García Casarejos  
Directora de UNIVERSA



D. José Miguel González Santos, Director de UNIVERSA,

### HACE CONSTAR

Que DANIEL PAULES FERRER, con D.N.I. nº 76971518 V, ha colaborado con UNIVERSA como profesor en la impartición del curso "TÉCNICAS LÁSER", Expediente nº 15/0280.050, de 60 horas de duración, del 17/11/2016 al 02/12/2016 y con una participación de 25 h lectivas, al amparo del Convenio firmado entre la Universidad de Zaragoza y el Instituto Aragonés de Empleo, para la inserción laboral de titulados universitarios.

Y para que conste, a petición del interesado, firmo el presente en Zaragoza, a 02 de Diciembre de 2016.



Univer  
Servicio de Orientación  
y Empleo  
Universidad Zaragoza

Fdo.: José Miguel González Santos  
Director UNIVERSA



D. José Miguel González Santos, Director de UNIVERSA,

### HACE CONSTAR

Que DANIEL PAULES FERRER, con D.N.I. nº 76971518 V, ha colaborado con UNIVERSA como profesor en la impartición del curso "TÉCNICAS LÁSER", Expediente nº 15/0280.050, de 60 horas de duración, del 19/11/2015 al 04/12/2015 y con una participación de 20 h lectivas, al amparo del Convenio firmado entre la Universidad de Zaragoza y el Instituto Aragonés de Empleo, para la inserción laboral de titulados universitarios.

Y para que conste, a petición del interesado, firmo el presente en Zaragoza, a 04 de Diciembre de 2015.

UniVersa  
Servicio de Orientación  
y Empleo  
Universidad Zaragoza

Fdo.: José Miguel González Santos

**Director UNIVERSA**



# SEMANA DE INMERSIÓN EN CIENCIAS 2018

DEL 11 AL 15 DE JUNIO

A QUIEN CORRESPONDA,

Hago constar que:

**Daniel Paulés Ferrer** del Departamento de Química Analítica,  
ha participado como TUTOR/A de investigación para los alumnos de la Semana  
de Inmersión en Ciencias celebrada en la Facultad de Ciencias, del 11 al 15 de  
junio, con una dedicación total de 11 horas.

Zaragoza, a 15 de junio de 2018

