

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**



**Identificación de líneas espectrales atómicas  
características de oro, plata y cobre mediante la  
técnica LIBS**

**TESIS:**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN FÍSICA**

**Autor:**

**Camacho Chávez Robin Noé**

**Asesor:**

**Dr. Claver Wilder Aldama Reyna**

**Trujillo - Perú**

**2022**

# Agradecimientos

A nuestras familias y amigos por estar siempre presente brindando la motivación necesaria para seguir adelante hasta el objetivo final.

A nuestro Asesor, quien nos brindo todo su conocimiento, sabiduría junto con su instrumental científico que fueron imprescindibles para la realización de esta tesis.

A todos los profesores que durante todos estos años han mostrado su apoyo incondicional y total entrega a los estudiantes con el objetivo de lograr profesionales investigadores de alta calidad y a los administrativos y personal en general que durante todos estos años han apoyado facilitando la vida universitaria del estudiante.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT), al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y al Banco Mundial por el financiamiento de la presente investigación mediante el Proyecto “Estudio de aplicación de técnicas láser para limpieza y restauración de bienes arqueológicos y el uso de difracción de rayos X para identificación de componentes cristalográficos que afectan las pinturas murales en la Costa Norte del Perú” CONTRATO N°07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU

A la física que permite dentro de sus leyes que un conjunto de partículas en forma de un estudiante de pre-grado tenga la osadía de intentar entenderla.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>V</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>VI</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>7</b>
2.1 LIBS . . . . .	7
2.2 Física de LIBS . . . . .	7
2.2.1 Interacción Láser-Materia . . . . .	8
2.2.2 Formación del plasma . . . . .	9
2.2.3 Emisión Espectral . . . . .	12
2.3 Propiedades importantes de la luz laser de LIBS . . . . .	13
2.3.1 Irradiancia . . . . .	13
2.3.2 Direccionalidad . . . . .	14
2.3.3 Monocromaticidad . . . . .	14
2.4 Arreglos experimentales . . . . .	15
2.4.1 Láser . . . . .	15
2.4.2 Sistema óptico . . . . .	18
2.4.3 Cable de fibra óptica . . . . .	20
2.4.4 Espectrometro Cross-Czerny Turner . . . . .	22
<b>3 Metodología Desarrollada</b>	<b>23</b>
3.1 Sistema Experimental . . . . .	23
3.2 Muestras experimentales . . . . .	26
3.3 Adquisición de datos . . . . .	27

## ÍNDICE GENERAL

III

3.4	Procesamiento de datos . . . . .	29
3.4.1	Cambio de formato . . . . .	29
3.4.2	Mediana de los datos . . . . .	29
3.4.3	Sustracción de fondo y bremsstrahlung . . . . .	30
3.4.4	Normalización . . . . .	30
3.4.5	Filtro Savgol . . . . .	30
3.4.6	AndesLibs . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>33</b>
4.1	Plata . . . . .	33
4.2	Oro . . . . .	35
4.3	Cobre . . . . .	35
	<b>Conclusiones</b>	<b>38</b>
	<b>Referencias</b>	<b>41</b>

BIBLIOTECA DE CIENCIAS FÍSICAS  
Y MATEMÁTICAS

# Índice de figuras

Figura2.4.1 Configuración de un láser ND:YAG, donde F, flashlamp; LR, barra láser; M, espejo; Q, Q-switch. (Cremers et al., 2006) . . . . .	16
Figura2.4.2 Láser Nd:YAG IR de 1064nm . . . . .	18
Figura2.4.3 Diferentes disposiciones para enfocar pulsos láser para generar un plasma. (Cremers et al., 2006) . . . . .	19
Figura2.4.4 Kit de lentes especiales para radiación láser de alta potencia de diferente distancia focal . . . . .	20
Figura2.4.5 Cable de fibra óptica usado para la colección de fotones y su redireccionamiento hacia el miniespectrómetro . . . . .	21
Figura2.4.6 Se transmitirán los rayos de luz que ingresan a la fibra de sílice dentro del cono de aceptación . (Cremers et al., 2006) . . . . .	21
Figura2.4.7 Espectrómetro Ocean Insight modelo HR4000 CG-UV-NIR . . . . .	22
Figura3.1.1 Diseño experimental LIBS . . . . .	24
Figura3.1.2 Esquema para el guiado del pulso láser . . . . .	25
Figura3.1.3 Esquema óptico para coleccionar el espectro LIBS . . . . .	25
Figura3.1.4 Instrumentos mecánicos usados para estabilidad y movimiento del sistema experimental . . . . .	26
Figura3.4.1 Interfaz de pantalla del software Andeslibs . . . . .	32
Figura4.1.1 Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de plata Ag . . . . .	34
Figura4.1.2 Líneas espectrales para plata (Ag) y oro (Au) obtenido por (Amador-Hernández et al., 2000) . . . . .	34
Figura4.2.1 Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de oro Au . . . . .	36

## ÍNDICE DE FIGURAS

v

Figura4.2.2 Espectro de oro Au obtenido por (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) . . . . .	36
Figura4.3.1 Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de cobre Cu . . . . .	37
Figura4.3.2 Espectro de cobre Cu obtenido por (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) . . . . .	37

BIBLIOTECA DE CIENCIAS FÍSICAS  
Y MATEMÁTICAS

# Índice de tablas

Tabla2.4.1 Tipos de láseres usados en LIBS, leyenda: s, solid state laser; g, gas laser; ss, single shot. (Cremers et al., 2006) . . . . .	17
Tabla3.3.1 Valores de parámetros usados . . . . .	28
Tabla3.3.2 Valores de energía de los pulso láser en función del tiempo de retraso (FL-Q-Switch) . . . . .	29

BIBLIOTECA DE CIENCIAS FÍSICAS  
Y MATEMÁTICAS

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

## Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA

### ACTA DE SUSTENTACION DEL INFORME DE PRACTICA PRE PROFESIONAL EQUIVALENTE A TESIS

En la Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, siendo las 8.00 a.m. del día 14 de enero del 2022, se reunieron los señores profesores Manuel Enrique Guevara Vera, Luis Manuel Angelats Silva y Claver Wilder Aldama Reyna, integrantes del Jurado nombrado para estudiar y dictaminar el Informe de Práctica Pre Profesional, equivalente a Tesis, presentado por el Bachiller **ROBIN NOE CAMACHO CHAVEZ**, aspirante al Título de LICENCIADO EN FISICA.

Sustentación que se realiza en forma virtual de acuerdo a la “Directiva para el acto de la sustentación de trabajos de investigación, de suficiencia profesional y de **tesis de pregrado**, posgrado y segunda especialidad en entornos virtuales”, aprobadas por Resolución Rectoral Nº 773-2020/UNT.

Acto seguido, el aspirante sustentó el Informe de Práctica Pre Profesional, equivalente a Tesis intitulado “**Identificación de Líneas Espectrales Atómicas Características de Oro, Plata y Cobre Mediante la Técnica LIBS**” respondiendo ..SATISFACTORIAMENTE..... las preguntas formuladas por los Señores Miembros del Jurado.

Luego se procedió a la evaluación en votación secreta y escrita, constatándose que el Bachiller **ROBIN NOE CAMACHO CHAVEZ**, ha sido ...APROBADO POR UNANIMIDAD..... con lo que el señor Presidente del Jurado dio por terminada la actuación, sentándose la presente acta que firmaron para constancia, en la ciudad de *Trujillo a los catorce días del mes de enero del año dos mil veintidós.*

Dr. MANUEL ENRIQUE GUEVARA VERA  
Presidente

Dr. LUIS MANUEL ANGELATS SILVA  
Secretario

Dr. CLAVER WILDER ALDAMA REYNA  
Vocal

## Resumen

El presente trabajo nació ante la necesidad de contar con técnicas experimentales para el análisis multielemental de objetos arqueológicos de la región norte del Perú, lo cual es de gran ayuda para la caracterización de tales objetos que forman parte del patrimonio cultural de la nación, siendo la espectroscopia de plasmas inducida por láser (LIBS) una buena alternativa para satisfacer esta necesidad. El presente trabajo tuvo como objetivo principal armar un sistema para espectroscopia de plasmas inducidos por láser en base a un minispectrómetro, un láser Nd:YAG IR de 1064nm y accesorios, funcionamiento que fue probado con muestras metálicas de oro, plata y cobre de alta pureza. Dicho sistema fue capaz de direccionar la radiación láser sobre la superficie de las muestras, produciéndose la ablación del material irradiado con la correspondiente generación del plasma. Los fotones emitidos por el plasma a su vez fueron direccionados mediante un sistema óptico hacia el mini espectrometro para su registro y posterior análisis. Finalmente se estableció un protocolo de análisis cualitativo en base a algoritmos construidos en Python para abstraer y normalizar los espectros. Los resultados obtenidos fueron alentadores lográndose obtener las principales líneas espectrales características para la plata, oro y cobre, tales como: 267nm, 328nm, 338nm para la plata, 389nm, 406nm, 479nm, 523nm, 587nm para el oro y 466nm, 510nm, 515nm, 521nm, 530nm, 577nm para el cobre.

**Palabras clave:** LIBS, espectroscopia, miniespectrómetro, plasma, sistema óptico, ablación

## Abstract

The present work was born from the need for experimental techniques for the multi-elemental analysis of archaeological objects from the northern region of Peru, which is of great help for the characterization of such objects that are part of the cultural heritage of the nation, being the laser induced plasma spectroscopy (LIBS) a good alternative to meet this need. The main objective of the present work was to set up a system for laser induced plasma spectroscopy based on a minispectrometer, a 1064nm Nd:YAG IR laser and accessories, which was tested with metallic samples of gold, silver and copper of high purity. This system was able to direct the laser radiation on the surface of the samples, producing the ablation of the irradiated material with the corresponding plasma generation. The photons emitted by the plasma were in turn directed by an optical system to the mini spectrometer for recording and subsequent analysis, and finally a qualitative analysis protocol was established based on algorithms built in Python to subtract and normalize the spectra. The results obtained were encouraging, obtaining the main characteristic spectral lines for silver, gold and copper, such as: 267nm, 328nm, 338nm for silver, 389nm, 406nm, 479nm, 523nm, 587nm for gold and 466nm, 510nm, 515nm, 521nm, 530nm, 577nm for copper.

**Keywords:** LIBS, spectroscopy, mini-spectrometer, plasma, optical system, ablation

# Capítulo 1

## Introducción

Cuando alguna muestra de materia en estado sólido, líquido o gaseoso es expuesta a grandes cantidades de energía que son provenientes por calentamiento de la muestra o por descargas de alta tensión, estas emiten radiación electromagnética, este es un fenómeno físico que pudo ser explicado con el desarrollo de la teoría atómica. El postulado principal de esta teoría es que cualquier partícula puede emitir o absorber una radiación característica también conocida como espectro, la definición de espectro tiene una connotación muy grande pero para fines de este trabajo la podemos reducir a las parámetros y propiedades que son propias de una onda electromagnética, tales como; energía, frecuencia, longitud de onda y sus propiedades como; transmitancia, reflexión, absorción, etc. Estos espectros constituyen las huellas dactilares de los elementos químicos cuando emiten luz. Esto permite su caracterización.

La espectroscopia LIBS cuyas siglas provienen de las la lengua inglesa Laser Induced Breackdown Spectroscopy mas conocido en idioma español como Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser, es una de muchas de las técnicas de espectroscopia que existen, en particular esta es una técnica espectroscópica de emisión atómica. LIBS utiliza un pulso de alta energía para ablacionar un objetivo o muestra y genera un plasma que esta formado por los electrones e iones exitados de la muestra por causa de la energía absorbida del pulso. Estos electrones e iones decaen a su estado base emitiendo energía en forma de fotones con longitudes de onda características propias del material (espectros). El análisis LIBS se puede aplicar a cualquier elemento y permite obtener rápidamente espectros diferentes dependiendo

del material.

Entre las principales ventajas de LIBS tenemos que; a diferencia de otras técnicas de espectroscopia no se necesita preparación previa del material, esto le permite a LIBS reducir cualquier tipo de contaminación de la muestra, además la muestra puede estar en cualquier estado de la materia, ya sea sólido, líquido, gaseoso o aerosol, también puede ser materiales conductores o no conductores. Otras de las grandes ventajas es que con un solo disparo láser sobre la muestra se puede obtener información de múltiples elementos a la vez.

Como toda técnica, LIBS también tiene algunas limitaciones tales como: primero, hay variaciones significativas en la intensidad de disparo a disparo, en gran parte porque el láser no interactúa con la muestra exactamente de la misma manera para cada pulso de láser. A menudo, esto se supera promediando muchos espectros del mismo material. En segundo lugar, el análisis elemental que utiliza calibraciones univariadas o multivariadas no produce la exactitud o precisión de técnicas más tradicionales como ICP-MS (Espectroscopia de masas inducida por plasma) o XRF (Fluorescencia de Rayos X). Finalmente, como con cualquier técnica espectroscópica, los espectros producidos por un instrumento LIBS son exclusivos de ese instrumento, y la misma muestra analizada en un instrumento similar será ligeramente diferente. Cuando se utilizan espectros LIBS para realizar estudios de procedencias, estas diferencias entre instrumentos son lo suficientemente grandes como para evitar la combinación de conjuntos de datos de más de un instrumento.

LIBS es una de las partes principales del instrumento láser Chemcam, para la misión de Mars Science Laboratory de la NASA que llevó el Curiosity Rover (Con fecha de lanzamiento el 26 de Noviembre del 2011) y el Mars 2020 Perseverance Rover (Con fecha de lanzamiento el 30 de Julio del 2020) a Marte. El instrumento LIBS utiliza potentes pulsos de láser, enfocados en un pequeño punto en muestras de roca y suelo objetivo a 7m del rover. La densidad de potencia necesaria para LIBS es  $> 10MW/mm^2$ , que se produce en un punto en el rango de 0,3 a 0,6 mm de diámetro utilizando pulsos láser enfocados a aproximadamente 14mJ de 5 nanosegundos de

duración. La luz de plasma se recoge con un telescopio de 110 mm de diámetro y se enfoca en el extremo de un cable de fibra óptica. La fibra lleva la luz a tres espectrómetros dispersivos que registran los espectros en un rango de 240 a 850 nm a resoluciones de 0,09 a 0,30 nm en 6144 canales. Los espectros consisten en líneas de emisión de elementos presentes en las muestras. Los análisis típicos de rocas y suelos producen cantidades detectables de Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Ti, Mn, Fe, H, C, O, Li, Sr y Ba. Otros elementos que se ven a menudo en suelos y rocas en la Tierra incluyen S, N, P, Be, Ni, Zr, Zn, Cu, Rb y Cs. Se prevé que se necesitarán 50-75 pulsos de láser para lograr la precisión deseada del 10% para los elementos principales a una distancia de 7 m como lo podemos ver en el trabajo de (Maurice et al., 2012).

En nuestro país a la fecha existen pocos trabajos de investigación en lo referente a espectroscopia LIBS y tan solo se encuentran algunas tesis tales como el trabajo de (Jara Cayturo, 2016) en el que realiza un análisis cualitativo y semicuantitativo al carbón mineral, con el objetivo de encontrar todos los elementos que constituyen el carbón mineral y poder realizar una clasificación previa sin hacer uso de laboratorios sofisticados.

También se tiene el trabajo de (Lozano Perez, 2016) donde desarrolló una investigación teórico-práctica del plasma inducido por láser que usa como una fuente de emisión espectroscópica que servirá como base para optimizar la técnica LIBS y la realización de simulaciones computacionales. Por último también tenemos el trabajo de (Vilchez Rojas, 2017) donde se buscó cuantificar el total de carbono en muestras sedimentos de diferentes tierras agrícolas del Perú, además de esto demuestra las potencialidades de LIBS para determinar el Ph de la muestra material.

El presente trabajo formó parte del proyecto de investigación : “Estudio de aplicación de técnicas láser para la limpieza y restauración de bienes arqueológicos y el uso de difracción de rayos X para identificación de componentes cristalográficos que afectan las pinturas murales en la costa norte del Perú” Contrato N° 07-2018 FONDECYT-BM-IADT-MU donde hubo la necesidad de contar con un sistema de espectroscopia LIBS en base a equipos portátiles que sirvan para caracterizar objetos arqueológicos metálicos durante el proceso de restauración láser los cuales generalmente son en base a cobre, plata y oro. Por estos motivos es que el presente

trabajo se preparó un sistema para espectroscopia de plasmas inducidos por láser en base a un minispectrómetro, láser Nd:YAG (granate de itrio aluminio dopado con neodimio;  $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) de longitud de onda 1064nm y accesorios, probando su funcionamiento con muestras metálicas de oro, plata y cobre, donde busqué encontrar sus respectivos espectros de emisión característicos. Con esto se estableció un protocolo de análisis elemental cualitativo basado en el registro de espectros de emisión atómica características de plasmas producidos por láser en muestras metálicas en aire en condiciones normales.

BIBLIOTECA DE CIENCIAS FÍSICAS  
Y MATEMÁTICAS

## Capítulo 2

### Marco Teórico

#### 2.1. LIBS

LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) es una técnica de espectroscopia de emisión atómica que emplea como fuente de excitación, un láser. Esto es debido a que un láser posee propiedades específicas que lo diferencian de otra fuente de luz convencional, como lo son: la intensidad, la direccionalidad, la monocromaticidad y la coherencia. Esta última es la propiedad que más resalta porque la coherencia espacial permite enfocar al láser con un solo punto y la coherencia temporal permite producir pulsos de luz con un amplio espectro pero con duraciones de femtosegundos. (Singh and Thakur, 2020). LIBS se basa en la ablación de un material mediante un pulso de corta duración y con la densidad de energía suficiente para producir un plasma, el material puede ser sólido (Detalle et al., 2001) líquidos (Michaud et al., 2003) o un gas o aerosol (Cremers, 1983). En ese trabajo solo se consideran las propiedades del láser relevantes para materiales sólidos. Con LIBS es posible generar pulsos de corta duración con longitud de onda en el rango de infrarrojo a ultravioleta.

#### 2.2. Física de LIBS

El objetivo de la técnica LIBS es crear un plasma ópticamente delgado que se encuentre en equilibrio termodinámico y cuya composición elemental sea la misma que la de la muestra. Cuando se cumplen esas condiciones, las relaciones que se analizan

a continuación conectan las intensidades de las líneas espectrales observadas con las concentraciones relativas de elementos.

### 2.2.1. Interacción Láser-Materia

Cuando un pulso láser de alta potencia se enfoca en un objetivo material (sólido, líquido, gas y aerosoles), la intensidad en el punto focal produce un calentamiento local rápido y una evaporación intensa seguida de la formación de plasma. La interacción entre un rayo láser y un sólido es un proceso complicado que depende de muchas características tanto del láser como del material sólido. Varios factores afectan la ablación del material, que incluye el ancho del pulso láser, sus fluctuaciones espaciales y temporales, así como sus fluctuaciones de potencia. Las propiedades mecánicas, físicas y químicas del material objetivo también juegan un papel importante en la ablación inducida por láser.

Los duración de los pulsos láser comúnmente se encuentran en el rango de unas decenas de microsegundos ( $10^{-6}$ ) y a unos cuantos femtosegundos ( $10^{-15}$ ). Se denominan pulsos largos a aquellos láseres que tienen una duración de microsegundos, pulsos cortos a aquellos que tiene una duración que esta alrededor de los nanosegundos ( $10^{-9}$ ) y ultracortos a aquellos que tienen una duración en el orden de los pico o femtosegundos.

Los fenómenos de las interacciones láser-objetivo han sido revisados por varios autores (X. Hou and G., 1998), mientras que (Michalakou et al., 2008) ha informado sobre la descripción de la fusión y la evaporación en las superficies metálicas. Se ha descubierto que la conductividad térmica es un parámetro importante para la vaporización libre del sólido al vacío. El plasma se expande normal a la superficie del objetivo a una velocidad supersónica en el vacío o en el gas ambiental. El plasma de expansión caliente interactúa con el gas circundante principalmente por dos mecanismos: (i) la expansión del plasma de alta presión comprime el gas circundante e impulsa una onda de choque, (ii) durante esta expansión, la energía se transfiere al gas ambiental mediante la combinación de conducción térmica, transferencia radiativa y calentamiento por onda de choque.

La evolución del plasma depende de la **intensidad del láser**, su **longitud de onda**, el **tamaño del punto focal**, la **composición del vapor objetivo**, la **composición del gas ambiental** y la **presión**. Se ha descubierto que los parámetros del plasma como la transferencia radiativa, la presión superficial, la velocidad del plasma y la temperatura del plasma están fuertemente influenciados por la naturaleza del plasma. Dado que la vaporización y la ionización tienen lugar durante la fracción inicial de duración del pulso láser, el resto de la energía del pulso láser se absorbe en el vapor y la pluma de plasma en expansión.

### 2.2.2. Formación del plasma

Si hablamos de materiales sólidos no transparentes con irradiancia menor a  $10^4 \frac{W}{cm^2}$  la superficie de este material terminara absorbiendo parte de la luz, el resto sera reflejado o dispersado sobre la superficie. La energía en forma de luz absorbida por el material terminara interactuando con las estructuras que conforman el material, es decir, átomos y moléculas. En el caso de los metales serán excitados y los electrones aumentan su energía cinética o en el caso de los dielectricos donde se terminan produciendo vibraciones.

Si se aumenta el valor de la irradiancia en rango de  $10^5 \frac{W}{cm^2}$  y  $10^8 \frac{W}{cm^2}$  la luz absorbida puede generar cambios de fase en el material, por ejemplo si el tiempo de difusión del calor del material es mayor que el tiempo del pulso láser, la región donde impacta el láser puede ser derretida o fundida. (Phipps, 2007).

Veamos:

La densidad de energía depositada por una irradiancia  $I$  correspondiente a un pulso láser con duración  $t_1$  viene dada por:

$$E = t_1 I \quad (2.2.1)$$

Se puede definir también la energía media por unidad de masa adquirida por capa

del material fundido como:

$$K = \frac{E}{\rho\sqrt{\alpha t_1}} \quad (2.2.2)$$

Donde  $\rho$  es la densidad de masa del blanco y  $\alpha$  la constante de difusividad térmica del material. Para que ocurra la vaporización, la energía depositada en esta capa debe superar el calor latente de vaporización del material  $L_v$ . De esta manera se obtiene la condición umbral 2.2.3 para la mínima irradiancia absorbida  $I_{min}$  por debajo de la cual no hay vaporización (Moenke-Blankenburg, 1989)

En el caso de un láser en régimen "Q-switch" y para un blanco de cobre  $I_{min} = 1658,05 \frac{W}{cm^2}$

$$I_{min} = \rho L_v \sqrt{\frac{\alpha}{t_1}} \quad (2.2.3)$$

La interacción de una luz láser de alta intensidad con un objetivo sólido inicialmente aumenta la temperatura de la superficie de la muestra de modo que la transferencia de material a través de la superficie se vuelve significativa es decir; vaporización. Como resultado de la vaporización del material y la formación de plasma, la erosión del objetivo aparece en forma de cráteres en la superficie de la muestra. Varios investigadores han propuesto las consideraciones teóricas sobre la producción de plasma y el calentamiento por medio de rayos láser (A. Ciucci, 1996). El inicio de la formación de plasma sobre una superficie objetivo comienza en el vapor objetivo caliente. En primer lugar, la absorción de la radiación láser tiene lugar a través de Bremsstrahlung (radiación electromagnética producida por la desaceleración de una partícula cargada) inverso de electrones neutros, pero cuando se generan suficientes electrones, el mecanismo de absorción láser dominante hace una transición a Bremsstrahlung inverso de electrones-iones.

La formación del plasma se origina en la generación de electrones y en el crecimiento de la densidad electrónica, el plasma LIBS puede precipitar de 2 maneras. La primera forma de precipitación es la **ruptura en cascada**, la generación de electrones se da cuando los electrones absorben energía cuando colisionan con partículas neutras. Un electrón puede colisionar con energía suficiente a un átomo tal

que este queda ionizado y en consecuencia emite un electrón, esto viene descrito en la ecuación 2.2.4. Existen 2 condiciones que se deben cumplir para que la ruptura en cascada genere electrones, el electrón inicial debe residir en el volumen focal y este debe adquirir tal energía que sea mayor que la energía de ionización del material, esto provocará que la densidad de electrones incremente exponencialmente. Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón  $750 \text{ K}\mu\text{s}$ ) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de  $10^8 \text{ Pa}$ , generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido.

El registro de esta onda sonora que es producida durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica LAIP (Fotoacústica inducida por ablación láser), que es aplicada por ejemplo en el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser. (Russo et al., 2004)



El segundo mecanismo de generación de electrones es la ionización multifotónica, en términos sencillos esto significa que los átomos o moléculas de la muestra absorben energía en forma de fotones suficiente para ionización, esto viene descrito por la ecuación 2.2.5



Donde n es el número de fotones, h contante de plack,  $\nu$  frecuencia del fotón

El número de electrones n que se las moléculas o átomos de la muestran deben absorber se pueden calcular de manera intuitiva con 2.2.6, donde  $\epsilon$  es la energía de ionización del material,  $h\nu$  la energía del fotón.

$$n = \frac{\epsilon}{h\nu} + 1 \quad (2.2.6)$$

Se estima que la masa máxima de material M que puede evaporarse mediante un pulso láser de energía E puede ser calculado con la ecuación 2.2.7, donde R representa

la superficie reflectante,  $C_p$  el calor específico,  $T_b$  temperatura de ebullición,  $T_0$  temperatura ambiente y  $L_v$  el calor latente de vaporización.

$$M = \frac{E(1 - R)}{C_p(T_b - T_0) + L_v} \quad (2.2.7)$$

Esta ecuación 2.2.7 se puede convertir a profundidad de ablación por pulso usando la fluencia  $F$  en lugar de  $E$ , y dividiendo por la densidad del material.

### 2.2.3. Emisión Espectral

La composición espectral de la emisión del plasma tiene una línea y un componente continuo. Estudiando las líneas de emisión del plasma se puede estudiar la composición del material, es decir los elementos químicos presentes en este. La radiación continua es emitida por los plasmas como resultado de transiciones libres libres y de unión libre. Las transiciones libres (emisión de Bremsstrahlung) se deben a la interacción de los electrones con los iones de carga  $Z$  y densidad  $N_Z$  cargados positivamente. La emisividad de una línea espectral (es decir, el número de fotones emitidos por unidad de tiempo y por unidad de volumen) es igual al producto de su probabilidad de transición radiativa por la densidad del nivel de emisión excitado. Por otro lado, el coeficiente de absorción de la radiación lineal se obtiene a partir de la probabilidad de transición radiativa utilizando las relaciones de Einstein. Para la interpretación de la emisión de la línea, se debe conocer la población del nivel excitado.

La emisión del plasma producido por láser en general y la emisión óptica en particular se ha estudiado extensamente utilizando espectroscopia resuelta temporal y espacialmente (Meyers, 2006). Se ha observado que inicialmente después de la formación de plasma se emite un continuo intenso, que permanece cerca de la superficie objetivo. Esta emisión del plasma denso es como una radiación continua de cuerpo negro. Sin embargo, a medida que el plasma se expande lejos de la superficie del objetivo, se enfría y la emisión está dominada por las líneas espectrales. Durante esta expansión, las líneas espectrales de los átomos altamente ionizados se observan

cerca de la superficie del objetivo, mientras que las de los átomos neutros se observan en la pluma lejos del objetivo. Por lo tanto, las emisiones de línea se superponen a la emisión continua. La emisión lineal de las especies ionizadas múltiples se produce en el momento de la formación del plasma, mientras que la emisión de las especies neutras e ionizadas individualmente se observa casi 500 ns después de la formación del plasma. Las tasas de degradación del continuo y las emisiones de línea son diferentes. La emisión continua debida a Bremsstrahlung del plasma caliente decae más rápidamente en comparación con la emisión lineal. Por lo tanto, es necesario registrar la emisión después de un cierto retardo de tiempo para obtener información clara sobre la emisión de línea del plasma frío con el fin de realizar un análisis elemental.

### 2.3. Propiedades importantes de la luz laser de LIBS

Las propiedades de los láseres importantes para LIBS incluyen la longitud de onda, la energía del pulso y la densidad de potencia del pulso enfocado (irradiancia). Estos determinan si se puede generar un plasma láser analíticamente útil.

#### 2.3.1. Irradiancia

Los láseres son fuentes únicas de luz de alta irradiancia (también denominada intensidad) necesarias para generar el plasma láser. La unidad de irradiancia es  $W/cm^2$  o  $fotones/cm^2$ . Las energías de pulso utilizadas para LIBS suelen oscilar entre  $10mJ$  y  $500mJ$ . Dado que la energía en un fotón visible es  $10^{19}J$ , el número de fotones en un pulso láser usado para LIBS varía de  $10^{17}$  a  $5 \times 10^{18}$  fotones. Tenga en cuenta que estos fotones estarán en un pulso que tendrá una duración de aproximadamente  $10ns$  para el experimento habitual de LIBS. A modo de comparación, una fuente de luz térmica (cuerpo negro) a una temperatura de  $1000K$  producirá aproximadamente  $10^{12}fotones/s$  desde un área de superficie de  $1 cm^2$  dentro de un ancho de banda de  $100 nm$  (un láser de estado sólido tendrá un ancho de banda  $< 0,001 nm$ ), o en comparación, solo  $10^4$  fotones en  $10 ns$ . (Cremers et al., 2006)

### 2.3.2. Direccionalidad

La capacidad del pulso láser para propagarse a largas distancias como un rayo colimado es importante para las mediciones LIBS distantes y remotas. Aquí, stand-off representa la proyección del pulso láser a través de la atmósfera o el espacio libre a una distancia de muchos metros. Remoto indica el transporte del pulso láser a través de un cable de fibra óptica. Ambos métodos requieren un pulso láser con buenas cualidades de haz direccional. Un láser de alta calidad que opera en un solo modo de orden más bajo (modo Gaussiano) produce un rayo láser que replica de cerca una onda plana uniforme que tiene una distribución de fase constante a través del frente de onda. Dicho rayo, que emerge del acoplador de salida del láser de diámetro  $d$ , se propagará como un rayo paralelo altamente direccional para una distancia dada por  $\pi d^2/\lambda$  a menudo denominado rango de Rayleigh. Después de esta distancia, el haz comenzará a expandirse con una extensión angular  $\delta\theta$  de donde  $\delta\theta = d/\lambda$  se especifica como la divergencia del haz. (Cremers et al., 2006)

### 2.3.3. Monocromaticidad

Las fuentes de luz convencionales son de banda ancha y generan luz en una amplia gama de longitudes de onda. Un láser, por otro lado, tiene la capacidad de generar la mayor parte de su energía de salida dentro de un rango espectral muy estrecho debido a la luz láser que se origina en una transición bien definida en el medio láser. Como se señaló anteriormente, para un láser de estado sólido, el ancho de banda será típicamente  $< 0,001nm$ . En términos de propiedades de excitación del plasma láser, la monocromaticidad no suele ser importante. Se pueden generar plasmas láser de utilidad analítica con longitudes de onda IR (Infrarrojo), visible y UV (Ultra violeta). Ciertas longitudes de onda se acoplan con más fuerza en materiales específicos, lo que hace que la longitud de onda sea importante para la ablación, pero un haz altamente monocromático no es importante porque los espectros de absorción de los materiales a granel suelen ralentizar las funciones variables de la longitud de onda. Sin embargo, la monocromaticidad puede ser importante en el diseño de instrumentos LIBS. Es decir, en algunas configuraciones, puede ser conveniente utilizar componentes ópticos que reflejen la longitud de onda del láser de banda estrecha y luego pasen el amplio

espectro del plasma láser que se recolecta para el análisis. (Cremers et al., 2006)

## 2.4. Arreglos experimentales

### 2.4.1. Láser

Los principios del funcionamiento del láser en general y el funcionamiento de láseres específicos se describen en detalle en numerosos libros (Svelto and Hanna, 2010). La discusión aquí se limitará a los fundamentos del funcionamiento del láser Nd: YAG bombeado por flashlamp que se utiliza para la mayoría de las mediciones LIBS. Un láser Nd: YAG básico es mostrado esquemáticamente en la imagen de la Fig. 2.4.1. En resumen, se enciende un flashlamp para producir luz de banda ancha (luz de bombeo) que se extiende sobre las regiones espectrales UV cercanas, visibles e IR cercanas. Un pequeño porcentaje de esta luz de bombeo es absorbido por iones dopados en el material láser (iones Nd en una matriz de cristal YAG; YAG, granate de itrio y aluminio). Debido a los niveles de energía electrónica de los iones Nd en la barra láser, si el bombeo de la lámpara de destello es suficientemente fuerte, se establece una inversión de población en la que el nivel superior de la transición atómica láser está más poblado que el nivel final inferior de la transición. En este caso, un fotón que pasa a través de la barra láser a la misma frecuencia que la transición láser experimentará ganancia o amplificación al inducir la desintegración de algunos de los iones del estado superior al inferior (emisión estimulada). Si la barra está rodeada por una cavidad resonante compuesta por dos espejos en los que parte de esta luz amplificada se dirige hacia la barra, se puede lograr una amplificación significativa de la luz en la longitud de onda de la transición láser. (Cremers et al., 2006)

Para LIBS, se necesitan potentes pulsos de láser del orden de  $5MW$  para formar el microplasma cuando se enfoca en un punto pequeño. Estas altas potencias se logran fácilmente utilizando un láser pulsado y Q-switched que tenga energías de pulso moderadas. En este caso, se coloca un obturador electro-óptico Q-switch en la cavidad para evitar que los fotones en la longitud de onda del láser hagan un recorrido completo a través de la cavidad e induzcan la emisión estimulada. De esta manera, la inversión de la población entre los niveles superior e inferior de la transición láser puede volverse muy grande. Cuando el Q-switch se activa mediante

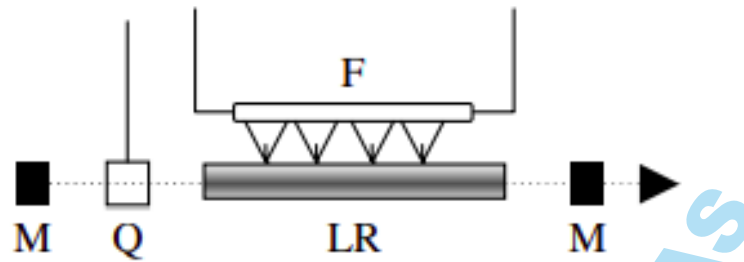


Figura 2.4.1: Configuración de un láser ND:YAG, donde F, flashlamp; LR, barra láser; M, espejo; Q, Q-switch. (Cremers et al., 2006)

un pulso de puerta adecuadamente temporizado, el Q-switch se vuelve transparente, lo que permite que los fotones realicen muchos recorridos de la cavidad del láser, lo que da como resultado un pulso de alta potencia de corta duración. Una fracción de este pulso sale de la cavidad a través de un espejo que transmite parcialmente (acoplador de salida). Para el láser Nd: YAG, la longitud del pulso Q-switch es del orden de 5 a 10 ns. El pulso es de corta duración porque una vez que comienza el láser, la inversión de la población se agota rápidamente y termina. El Q-switch se cierra intencionalmente poco después del pulso láser para evitar la generación de pulsos adicionales.

Las especificaciones del láser Nd: YAG pulsado y Q-switch que se usa normalmente para LIBS se enumeran en la tabla 2.4.1 junto con las especificaciones de algunos otros láseres utilizados para las mediciones de LIBS.

Tipo	Wavelength nm	Ancho de pulso ns	Taza de repetición Hz	Comentarios relacionados a la aplicación Libs
Nd:YAG (s)	Fundamental: 1064  Harmonics: 532, 355, 266	6 - 15	ss de 20	La longitud de onda fundamental se cambia fácilmente para proporcionar longitudes de onda armónicas Disponible en forma muy compacta para pequeña instrumentación Posibilidad de buena calidad de haz Capacidades de doble pulso en una sola unidad Flashlamp o diodo bombeado disponible Requiere cambio periódico de gases Haz de menor calidad que Nd:YAG laser Proporciona solo longitudes de onda UV Requiere cambio periódico de gases o flujo de gases
Excimer (g)	XeCl: 308 KrF: 248 ArF: 194	20 ns	ss de 200	No se acopla bien a muchos metales. Haz de menor calidad que Nd:YAG laser Buen modo y calidad de haz
CO <sub>2</sub> (g)	10 600	200 (con borde de fuga de 1000 ns)	ss to 200	Alta estabilidad de pulso de disparo a disparo Alta repetición. tasas <10 kHz
Microchip	1064	<1ns	1 - 10k	

Tabla 2.4.1: Tipos de láseres usados en LIBS, leyenda: s, solid state laser; g, gas laser; ss, single shot. (Cremers et al., 2006)

Estos otros láseres incluyen el láser excimer (longitudes de onda ultravioleta) y el láser de  $CO_2$  (longitud de onda del infrarrojo lejano) que utilizan gas como medio láser. En este caso se produce una descarga eléctrica en el gas que bombea la especie láser. El tipo óptimo de láser utilizado para LIBS depende de la aplicación (Lorenzen et al., 1992) y de la longitud de onda del láser deseada.

Los láseres Nd:YAG (flashlamp pumped) son los preferidos para la mayoría de las aplicaciones LIBS porque proporcionan una fuente confiable, compacta y fácil de usar de pulsos láser de alta densidad de potencia enfocada. Además, la longitud de onda fundamental se puede cambiar fácilmente para generar pulsos con longitudes de onda fijas que van desde las regiones espectrales del IR cercano al UV cercano.



Figura 2.4.2: Láser Nd:YAG IR de 1064nm

### 2.4.2. Sistema óptico

En LIBS, los pulsos de láser se pueden enfocar en la muestra usando lentes o espejos. Normalmente, se utiliza una única lente para enfocar los pulsos de láser en un punto suficientemente pequeño para lograr un plasma útil analíticamente (a). Para los sistemas que requieren un enfoque ajustable, como el monitoreo de procesos industriales en los que la distancia de la lente a la muestra puede estar cambiando, se puede requerir un sistema de lentes múltiples con las posiciones relativas de las lentes ajustadas para ubicar el punto focal en el objetivo (b). De manera similar, los pulsos de láser se pueden enfocar usando un espejo (c).

Por ejemplo, para el cuarzo, el índice de refracción disminuye con el aumento de la longitud de onda, de modo que la distancia focal aumenta con el aumento de la

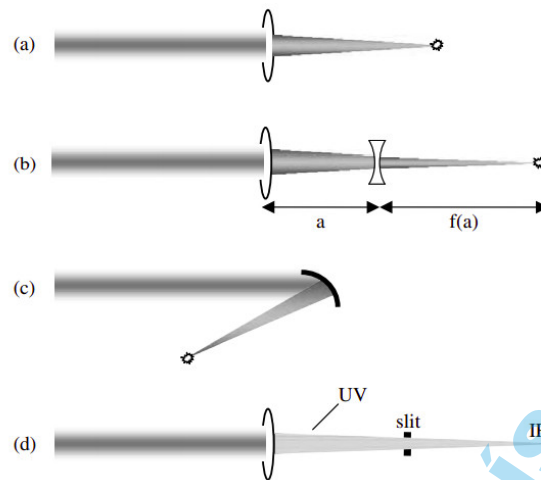


Figura 2.4.3: Diferentes disposiciones para enfocar pulsos láser para generar un plasma. (Cremers et al., 2006)

longitud de onda. Una ventaja de un sistema de espejo es que todas las longitudes de onda se enfocarán en la misma posición. Por otro lado, el uso de un espejo esférico en una configuración fuera del eje resultará en astigmatismo y coma (Hecht, 2001) distorsionando la imagen resultante.

En la mayoría de los sistemas LIBS, los pulsos de láser se enfocan hacia o sobre la muestra usando una lente simple. Además, se utilizan lentes simples, como en este trabajo para recolectar la luz de plasma y enfocarla en un espectrógrafo o en un cable de fibra óptica. Los parámetros importantes de la lente son la distancia focal, el diámetro y el material. Las distancias focales típicas para las mediciones in situ varían de 50 a 150 mm con diámetros de lente de 25 o 50 mm. El diámetro del rayo láser de la mayoría de los láseres de estado sólido (o sus armónicos) es del orden de 6 a 8 mm, adecuado para las lentes más pequeñas. Se necesitan sistemas de enfoque de múltiples lentes más sofisticados, por ejemplo, para situaciones que requieren un enfoque variable, para enfocar el pulso láser a muchos metros y para lograr el tamaño de punto mínimo (mayor densidad de potencia en el objetivo). Las propiedades importantes de las lentes son:

- Material (por ejemplo, BK-7, cuarzo, seleniuro de zinc, germanio, NaCl). La lente debe tener una transmisión máxima en la longitud de onda del láser y, si se usa para recolectar luz de plasma, debe transmitir de manera eficiente a las longitudes de onda que se monitorean.

- Recubrimientos antirreflejos para minimizar los reflejos posteriores (a menos del 0,5%, típico) y por lo tanto maximizar la energía en el objetivo. Este recubrimiento también minimiza los reflejos de la óptica que pueden dirigirse hacia el láser o alrededor de la habitación. Una óptica sin recubrimiento reflejará típicamente alrededor del 4% de la luz incidente normal en cada superficie, por lo que un pulso láser que atraviese una lente perderá alrededor del 8% de la energía incidente. Para un sistema óptico con muchas superficies, la pérdida de energía cuando se usan ópticas sin recubrimiento puede ser grande.
- Tipo de lente (plano-convexa, doble convexa, etc.). Para aplicaciones críticas, se pueden preferir lentes de mejor forma que proporcionen la mínima aberración esférica de una lente esférica.



Figura 2.4.4: Kit de lentes especiales para radiación láser de alta potencia de diferente distancia focal

### 2.4.3. Cable de fibra óptica

Los cables de fibra óptica (FOC) imagen de la Fig. 2.4.5 se utilizan ampliamente con LIBS porque simplifican la recolección de la luz de plasma. Los FOC son particularmente útiles en aplicaciones en las que el sistema de detección no se puede colocar cerca del objetivo. Un ejemplo es un sistema de penetrómetro de cono subterráneo en el que el plasma puede generarse a muchos metros bajo tierra, pero el sistema de detección está ubicado en la superficie (Therriault et al., 1998). Antes del uso de FOC, la luz de plasma se enfocaba en la rendija del espectrógrafo o el plasma se generaba lo suficientemente cerca de la rendija para que pasara una cantidad

suficiente de luz a través de ella.



Figura 2.4.5: Cable de fibra óptica usado para la colección de fotones y su redireccionamiento hacia el miniespectrómetro

La fibra transmite la luz usando una reflexión interna total y los rayos de luz que ingresan a la fibra dentro del ángulo del cono de aceptación (apertura numérica) en figura Fig. 2.4.6 se reflejarán hacia abajo de la fibra con alta eficiencia. Por ejemplo el ángulo de aceptación de una fibra óptica de sílice fundida es aproximadamente 26 grados, por lo que la luz se recogerá de todas las partes del plasma si se coloca a unos pocos centímetros de distancia. Aunque el plasma emite luz ultravioleta, en la mayoría de las aplicaciones, la "solarización", un fenómeno inducido por la luz ultravioleta que degrada la eficiencia de transmisión de la fibra, no parece ser un problema.

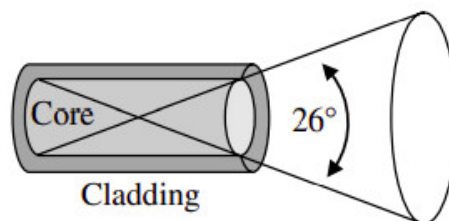


Figura 2.4.6: Se transmitirán los rayos de luz que ingresan a la fibra de sílice dentro del cono de aceptación . (Cremers et al., 2006)

#### 2.4.4. Espectrometro Cross-Czerny Turner

En un espectrometro Czerny Turner, la luz que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la luz incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que la enfoca en la ranura de salida del monocromador. El funcionamiento de un espectrometro Cross-Czerny Turner funciona de manera similar con la única diferencia que la luz interior se cruza, esto da la ventaja de poder reducir el tamaño del espectrómetro. La red de difracción no esta sobre una torreta porta red sino que se encuentra fija y el tamaño de la rendija de entrada viene establecido por el fabricante. Este tipo de instrumentos no presentan una rendija de salida. En la mayoría de los casos, estos instrumentos suelen tener detectores de tipo dispositivos de carga acoplada mas conocidos como CCD (Charge-coupled device) lineal y se puede, según la configuración deseada, adaptar una lente cilíndrica sobre el frente del detector para mejorar la recolección de luz. Estas características hacen que estos instrumentos no tengan partes móviles y sean muy compactos y robustos, ventajas que sumadas a su pequeño tamaño, poco peso.

El usado para este trabajo es el Ocean Insight modelo HR4000 CG-UV-NIR que se muestra en Fig.2.4.7, los espectrómetros de la serie HR son espectrómetros de alta resolución y tamaño reducido que son adecuados para aplicaciones como la caracterización de la longitud de onda de láseres y LED, la monitorización de gases y fuentes de luz monocromáticas y la determinación de líneas de emisión atómica elemental. Dependiendo de la configuración del espectrómetro, es posible una resolución óptica tan fina como  $<0,1$  nm (FWHM).



Figura 2.4.7: Espectrómetro Ocean Insight modelo HR4000 CG-UV-NIR

## Capítulo 3

# Metodología Desarrollada

Laser Induced Breakdown Spectroscopy permite estudiar la interacción de la radiación láser con la materia. Son variados los instrumentos que se usan en este tipo de trabajos pero los mas comunes e importantes son, Laser Láser Nd:YAG, como fuente de excitación y una cámara CCD o ICCD (Dispositivo de carga acoplada intensificada) como espectrómetro. Con la intención de ampliar las posibilidades en instrumentación para un estudio de LIBS se propone utilizar un mini espectrometro comunmente usado para estudios de absorbancia. En ese sentido el objetivo de este capítulo es el de poder reproducir el presente trabajo explicando de manera detallada el método experimental y parámetros usados en este estudio.

### 3.1. Sistema Experimental

En la imagen Fig.3.1.1 se aprecia un esquema experimental LIBS completo del presente trabajo. En este sistema experimental está constituido por 4 partes principales, el láser **Nd:YAG** junto con sus instrumentos ópticos, un sistema telescopios diseñado para coleccionar luz, una computadora con sus software respectivos para el análisis de los espectros y una plataforma móvil que permita una traslación espacial de la muestra. Considerando estas 4 partes se construyó el sistema experimental probando diferentes configuraciones y parámetros para este trabajo se registro la combinación con mejores resultados.

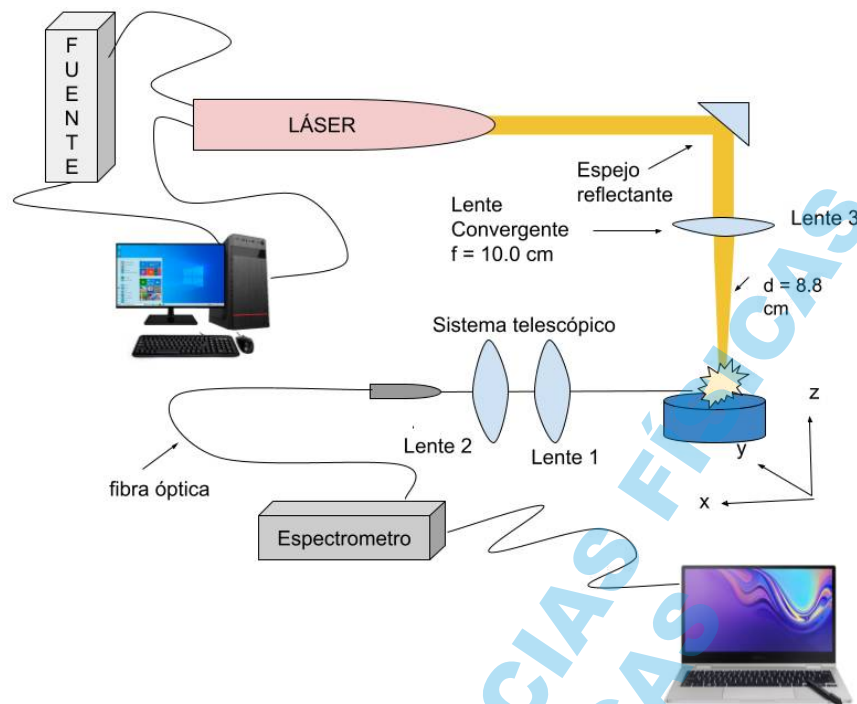


Figura 3.1.1: Diseño experimental LIBS

A el láser Nd :YAG - QSmart 450 lo acompañan ciertas componentes ópticas que permiten dirigir el pulso láser hacia un punto específico donde se encuentra la muestra u objetivo, como se aprecia en la imagen de la Fig.3.1.2. La componentes ópticas de esta configuración se pueden identificar siguiendo el trayecto de la luz láser, la luz es emitida desde el láser en trayectoria recta y se encuentra con un espejo en forma de cuña que le cambia su dirección en  $45^\circ$ , luego la luz láser interacciona con una lente convergente de 10.00 cm de distancia focal que concentra la luz en un punto. Esto se puede apreciar en el siguiente esquema, imagen Fig.3.1.2.

En este punto donde se concentra el pulso laser como consecuencia de atravesar una lente convergente, se coloca la muestra y es donde se produce la ablación.

Para poder coleccionar la información que se produce en este evento se tuvo que diseñar un sistema telescópico que permite coleccionar la luz y luego la dirige hacia la fibra óptica. Para la construcción de este sistema se tuvo que usar 2 lentes convergentes, el primer lente con una distancia focal  $f = 3.00$  cm y una segundades lente con una distancia focal  $f = 25.00$  cm imagen Fig.3.1.3. Estas son la piezas que constituyen la parte fundamental

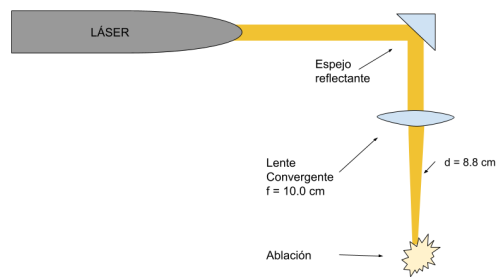


Figura 3.1.2: Esquema para el guiado del pulso láser

de este sistema telescópico, se usaron también herramientas optomecánicas de Thor Labs como que permitieron sujetar a estas lentes y colocarlas en las posición adecuada como se puede ver en la imagen Fig.3.1.3.

A este sistema se le agrega un sujetador para la fibra óptica que va antes del lente con  $f = 3.0\text{cm}$ , la fibra óptica es la razón por la cual este lente tiene una distancia focal pequeña.

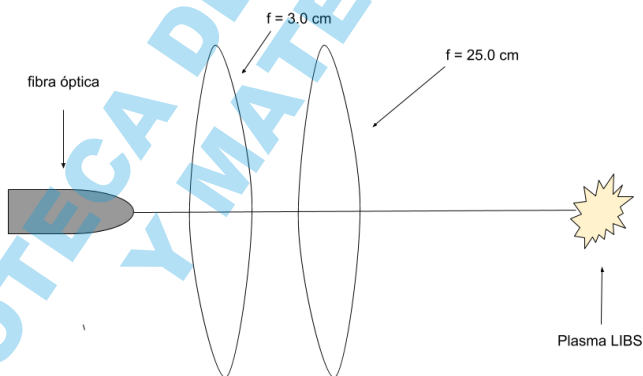


Figura 3.1.3: Esquema óptico para coleccionar el espectro LIBS

El sistema telescópico apunta hacia un punto, en este punto debe estar la muestra u objetivo y también a este mismo punto debe llegar el pulso láser. La técnica LIBS es microdestructiva, esto trae como consecuencia que si se registran datos en el mismo punto consecutivas veces, la muestra se quemará y al registrar datos con la muestra en ese estado, se detectará mas ruido, interferencia y menos intensidad en el



(a) Mesa óptica de Thor Labs



(b) Posicionador XYZ de Thor Labs

Figura 3.1.4: Instrumentos mecánicos usados para estabilidad y movimiento del sistema experimental

oro, para recuperar la superficie uniforme de la muestra, esta se lija. Se presenta como alternativa una plataforma que permite a la muestras trasladarse finamente sobre los 3 ejes espaciales. Para lograr esto se usaron herramientas optomecánicas de Thor Labs. Esta plataforma básicamente consiste de una principal que ya tenía un movimiento bidimensional por defecto y una secundaria que es acoplada a la principal para generar el movimiento en el eje z. La muestra es posicionada sobre la plataforma secundaria.

La luz recolectada por la fibra óptica va directo a un espectrómetro de alta resolución marca Ocean Insight modelo HR4000 CG-UV-NIR, para entender el funcionamiento de este puede revisar el capítulo anterior 2. El espectrometro procesa la luz de la fibra óptica y envía una señal a la computadora que es interpretada como espectro mediante el software OceanView. Este software permite recolectar los datos como archivos de texto que posteriormente serán procesados.

## 3.2. Muestras experimentales

Las muestras experimentales para este trabajo fueron 3; oro (Au 99.9%), plata (Ag 99.9%) y cobre (Cu 99.9%) provenientes del laboratorio Sigma-Aldrich. Sobre estas se generó la ablación causada por el láser. Desde la computadora se controla el valor del tiempo de retraso de la lampara de descarga en cada toma con la finalidad de tomar espectros producidos con energía diferente, como la técnica LIBS es destructiva se tiene que ajustar finamente la muestras para que la ablación no ocurra dos veces sobre el mismo lugar en la muestra. Todas las muestras se colocaron a 8.8

cm de distancia del Lente 3. ver imagen Fig.3.1.1

### 3.3. Adquisición de datos

Antes de iniciar con la adquisición de datos tuvimos que alinear el arreglo experimental, el objetivo de esto es centrar la muestra en un punto donde llegue el láser para producir la ablación y a su vez este punto esté a 25 cm aproximadamente de la lente 1, ver Fig. 3.1.1.3.1.1) ya que es la distancia focal de esta. Como la fibra óptica ya se encuentra alineada, esta se encargará de coleccionar la luz producida en la ablación.

Para lograr esto primero se ajusta la posición de la muestra respecto al láser, con ayuda de los controles de la computadora se inicia el flashlamp, esto permite observar donde incide la luz proveniente del láser y es dirigida por el espejo reflectante hacia la muestra, ver imagen Fig.3.1.1, en seguida se coloca la muestra en el mismo punto donde llega el flashlamp.

Seguido de esto se tiene que alinear la fibra óptica de forma que pueda coleccionar la mayor cantidad de luz posible, para hacer esto se usa una lampara de argón, se toma un extremo de la fibra y se coloca en la salida de luz de dicha lampara, de modo que la luz de la lampara salga por el otro extremo de la fibra. Este extremo por donde sale la luz de la lampara de argón se coloca al valor de la distancia focal del Lente 2 que es 3.00 cm, (ver imagen Fig.3.1.1). La luz de la lampara atravesará el Lente 1 y Lente 2, la luz que se transmite sirve para alinear la fibra óptica, se modifica la posición de la fibra óptica hasta hacer coincidir el punto de luz con el punto donde se ubica la muestra.

Es importante recordar 2 distancias que se deben de mantener, la distancia de la muestra al Lente 3 de 8.8 cm y la distancia al Lente 1 de 25.0 cm. La ajuste del lugar de la muestra tiene que ser considerando estos parámetros invariantes a pesar de que la distancia focal del Lente 3 es 10.00 cm se obtienen mejores resultados 8.8 cm, esto puede ser porque la llama que se forma producto de la ablación genera ruido al

momento de coleccionar la luz.

Con la posición de la muestra asegurada es decir, la luz proveniente de la lámpara de argón y la proveniente del Flaslamp coinciden, se procede a retirar la fibra óptica de la lámpara de Argón y se coloca en el espectrometro.

Se utiliza la computadora para controlar los parámetros del láser **Nd:YAG**, como son la frecuencia del pulso que es la cantidad de pulsos láser que se producen por segundo y FL-Q-Switch que se mide en ms y tiene una relación inversa con la energía del pulso (mJ), ver tabla 3.3.1. Con estos parámetros configurados se empieza con la toma de datos, para lo cual previamente se activa el flaslamp y en seguida el disparador de pulsos láser; si la energía es lo suficientemente alta (encima del umbral de ablación) se produce la ablación de la muestra y por lo tanto un plasma que emite fotones característicos del material, de lo contrario se prueba con un valor de energía mas elevado. Se registran 10 espectros para cada material, cada uno de estos espectros con un valor de FL-Q-Switch diferente, variando en forma ascendente de 10 en 10, un ejemplo de como se hizo el registro lo podemos ver en la tabla 3.3.2, en total se tienen 3 tablas, una para cada muestra, con los correspondiente valores de FL-Q-Switch delay que permiten controlar la energía de los pulsos láser.

Parámetros	Valor
FL-Q-Switch	variables
Frecuencia de pulso	10 Hz

Tabla 3.3.1: Valores de parámetros usados

Los espectros son reconocidos con el software OceanView este mismo arroja un archivo texto por cada espectro obtenido, para identificar cada archivo se lo almacena con el siguiente formato: "Símbolo Químico"\_N, donde N representa el índice de la medida. Luego en una se registro el espectro obtenido por su nombre con su respectivo valor de FL-Q-Switch. En la tabla 3.3.2 se puede observar el ejemplo para el cobre.

Por ultimo se quita la muestra y la base que la soportaba y se procede a producir ablación del aire, esto con el fin de tener un espectro del aire en donde podamos considerar el ruido de fondo producto de la electrónica del espectrometro y el bremsstrahlung producto de los diferentes tipos de interacción de la luz con la materia.

Tabla 3.3.2: Valores de energía de los pulso láser en función del tiempo de retraso (FL-Q-Switch)

Energía	FL-Q-Switch $\mu s$
20.6 $\pm$ 0.5	170
28.1 $\pm$ 0.5	160
31.6 $\pm$ 0.5	150
44.1 $\pm$ 0.5	140
53.2 $\pm$ 0.5	130
63.0 $\pm$ 0.5	120
77.5 $\pm$ 0.5	110
89.0 $\pm$ 0.5	100

## 3.4. Procesamiento de datos

### 3.4.1. Cambio de formato

Los espectros obtenidos mediante el software OceanView están en formatos str (cadena de caracteres), es importante hacer una conversión a formato int (números) o float (decimales) antes de procesarlos. Si el archivo de texto es abierto directamente desde AndesLibs, no hace falta hacer la conversión porque este software tiene mecanismos internos que lo hacen automáticamente.

### 3.4.2. Mediana de los datos

Con la finalidad de identificar los mejores espectros se calcula la mediana de los espectros. Es importante notar que el eje de las longitudes de onda es el mismo en todas las mediciones, esto permite agregar todas las intensidades en un solo conjunto de datos. Si el conjunto de datos no está ordenado, la mediana es un valor del conjunto tal que el 50% de los elementos son menores que este o iguales y el otro 50% mayores o iguales a este dicho valor.

Se elige obtener un promedio usando la mediana porque se tiene datos muy extremos, es decir algunos valores de las intensidades pueden llegar a hacer muy bajos o muy altos. La mediana permite obtener un promedio mas real antes que la media.

### 3.4.3. Sustracción de fondo y bremsstrahlung

En cada una de las mediciones hechas a las muestras aparece la ablación del aire a lo que se le llama en este trabajo el fondo y aparecen también el producto de la interacción de la luz con la materia. Para el primero solo basta con hacer una medición de la ablación del aire y restarle al espectro de la muestra, para obtener este espectro solo hay que quitar la plataforma y la muestra, los instrumentos ópticos se mantienen en su misma posición.

Cuando hablamos del bremsstrahlung tenemos algo más complejo de procesar ya que esto es producto de la interacción de la luz con la materia y las más comunes con 3, efecto fotoeléctrico que sucede cuando el fotón utiliza toda su energía para extraer un electrón, efecto Compton que sucede cuando un fotón utiliza parte de su energía para arrancar un electrón mediante una colisión y produciendo un electrón acelerado y un fotón dispersado y la producción de pares que sucede para energías mayores a 1022 keV y cerca del núcleo, los fotones mediante la conservación de momento, conservación de energía y velocidades relativistas se producen un par electrón-positrón, tanto el electrón como el positrón van perdiendo toda su energía mediante colisiones sucesivas, el positrón termina aniquilándose con algún electrón del átomo produciendo un fotón con una energía de 511 keV.

### 3.4.4. Normalización

La normalización de los datos consiste en escalar los valores de las intensidades en una escala de 0 a 1, es decir que el valor máximo de las intensidades ahora se convertirá en valor 1 y el mínimo en 0, el resto de valores estarán entre estos valores.

### 3.4.5. Filtro Savgol

La noción de filtro digital es más directamente aplicable a una serie de valores de datos igualmente espaciados, luego, el tipo más simple de filtro digital (el filtro de respuesta de impulso no recursivo o finito) reemplaza cada valor de datos por una combinación lineal de sí mismo y algunos vecinos cercanos. Los filtros Savitzky-Golay

en el procesamiento de señales digitales, brindan formas agradables visualmente (smoothing), eliminando pequeñas fluctuaciones ruidosas y conservando la forma general de la señal. Hay dos formas de pensar en cómo funcionan: una basada en la convolución y otra basada en la aproximación por polinomios. Al principio, no es obvio porque dan el mismo resultado. El punto clave que marca la diferencia, es resolver el problemas de mínimos cuadrados separados que hace que cada punto sea equivalente a hacer una convolución simple porque estamos tratado con señales digitales, con valores que llegan a intervalos regularmente espaciados. Si bien la variable dependiente de la señal podría tener cualquier comportamiento aleatorio que pueda imaginar, la regularidad de la variable independiente hace que la mayoría de los cálculos de mínimos cuadrados sean iguales en cada paso, y esto es lo que hace que todo el proceso sea equivalente a una convolución. (Press and Teukolsky, 1990)

Luego de aplicar el filtro Savgol a los datos, se hace un recorte de las regiones de longitudes de onda que se necesitan en cada caso. Posteriormente se los guarda en un formato txt para posteriormente hacer la identificación de líneas espectrales en el software AndesLibs.

#### 3.4.6. AndesLibs

AndesLIBS es un programa para análisis de espectros atómicos, de acceso libre y gratuito desarrollado por el Laboratorio de Ablación Láser, Fotofísica e Imágenes 3D ( LALFI-CIOp) del Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC-UNLP) con la colaboración de investigadores de la Universidad de La Habana y del Instituto Politécnico Nacional, CICATA, Altamira-México, a continuación en la imagen de la Fig. 3.4.1 se presenta una captura de pantalla con la interfaz del software AndesLibs.

Antes de iniciar a identificar las líneas espectrales, primero se tiene que corregir la línea base de los datos. Para eso en la opción *Línea Base* la ajustamos convenientemente, seguido de esto usamos la opción *Detección de Picos* y con el cursor se varía esta opción con la intención de ver la cantidad de picos que se pueden detectar. Por último se procede a hacer la identificación de picos para esto se selecciona el símbolo en forma de lupa, en este se abrirá una ventana con la tabla periódica, se selecciona el elemento a identificar y se procede a marcar la base de datos con la que se trabajará, luego en aceptar y los picos quedarán identificados.

Se exportan las imágenes en formato .png y los datos en formato .txt.

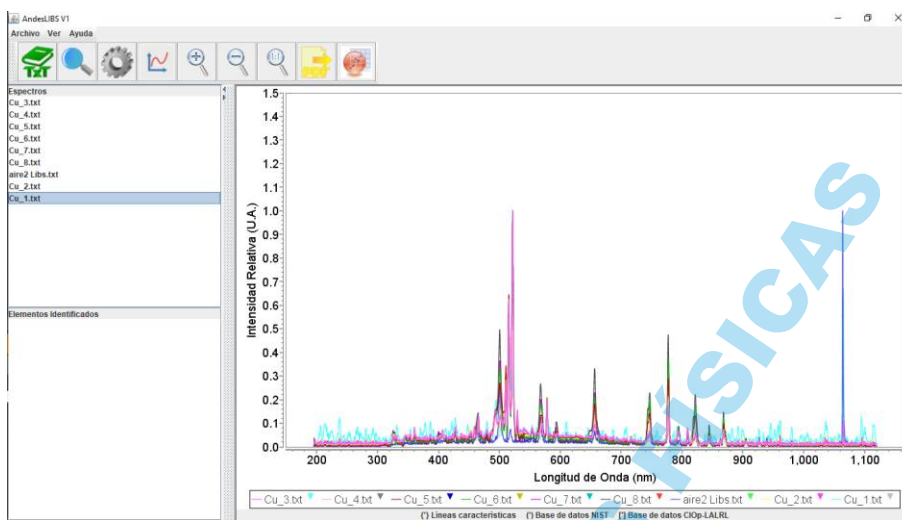


Figura 3.4.1: Interfaz de pantalla del software Andeslibs

## Capítulo 4

# Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de los espectros LIBS obtenidos para las muestras usadas en el sistema experimental desarrollado con el cual se identificaron las líneas características de emisión mediante LIBS con muestras de Au 99,9%, Ag 99,9% y Cu 99,9%. El diseño experimental usado ya fue explicado previamente en el capítulo 3. En este capítulo también se han incluido los resultados obtenidos por otros investigadores para los mismos materiales y con equipos LIBS similares a fin de contrastarlos y hacer un control de calidad del método experimental desarrollado con el presente arreglo experimental LIBS.

### 4.1. Plata

Las resultados obtenidos para los espectros de plata se asemejan a los presentados en la base de datos de espectros de NIST (National Institute of Standards and Technology). Este sistema experimental logra registrar 3 líneas espectrales de las 4 que presenta la base de datos NIST para el rango presentado (300nm - 600 nm). La línea espectral que el sistema experimental no logra detectar es la que corresponde a la longitud de onda 327 nm

Comparando los resultados obtenidos con los espectros LIBS publicados en (Amador-Hernández et al., 2000) para la plata (Ag) el sistema experimental identifica 3 líneas espectrales, en la imagen de la Fig. 4.1.2 se logra apreciar. Las líneas espectrales presentadas en el trabajo se pueden apreciar en la imagen de la Fig. 4.1.1

y son: 267nm, 328nm, 338nm. Las líneas espectrales presentadas en este trabajo para la plata también son 3, pero son diferentes energías salvo la primera: 338nm, 520nm, 546nm, 768nm

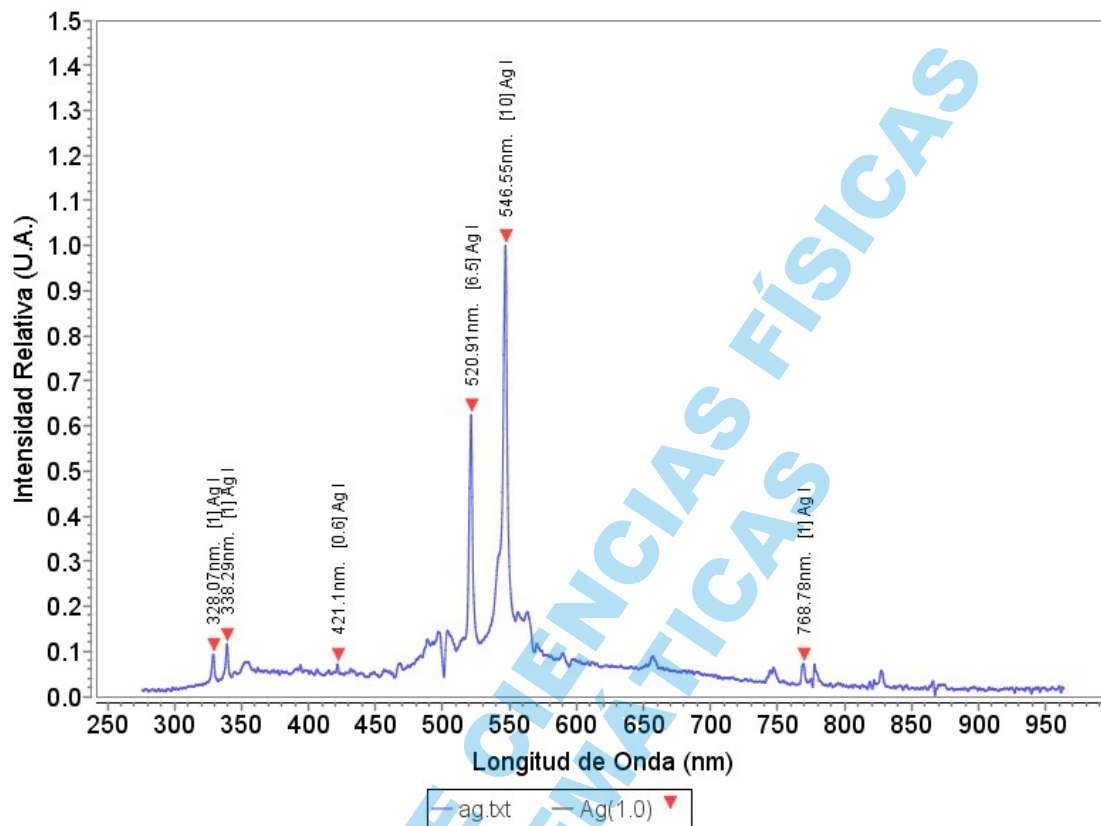


Figura 4.1.1: Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de plata Ag

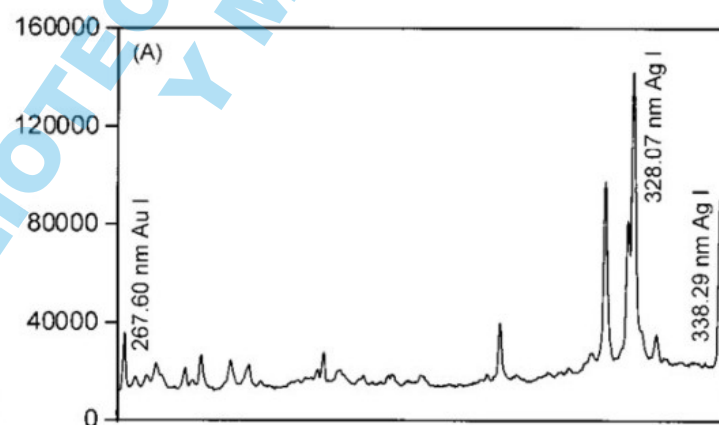


Figura 4.1.2: Líneas espectrales para plata (Ag) y oro (Au) obtenido por (Amador-Hernández et al., 2000))

## 4.2. Oro

La base de datos NIST para el oro registra 14 líneas espectrales para el rango (200nm -1100nm), de estas líneas las principales son 242 nm, 267nm, 275nm, 312nm, 406nm, 481nm, 587nm, el sistema experimental preparado en este trabajo registra las últimas 4 de estas líneas principales y son: 312nm, 406nm, 481nm, 587nm.

Comparando los resultados obtenidos con los espectros publicados en (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) el sistema experimental identifica 5 líneas características imagen Fig. 4.2.2, las líneas espectrales presentadas en el trabajo de (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) son: 389nm, 405nm, 443nm, 460nm, 478nm, 522nm, 583nm, 595nm, 627nm. Las líneas presentadas en este trabajo para el oro son: 389nm, 406nm, 479nm, 523nm, 587nm. La línea 1064nm pertenece a la radiación del láser usado y su valor de intensidad está muy por arriba que el de las líneas pertenecientes al oro. Durante el proceso de normalización esta se tiene que considerar esta línea por ello no se puede eliminar, sin embargo en la imagen de la Fig. 4.2.1 no aparece debido a que solo se muestra un segmento del gráfico.

Las líneas características que se encuentran en un rango menor a 300 nm de longitud de onda no se registran debido a que pertenecen al rango UV y la lente filtra estas líneas debido a que no tiene la capacidad de transmitir a través de la lente, en este rango de longitud de onda.

## 4.3. Cobre

La data base presenta 10 líneas características para el cobre en el rango de 300 nm - 600nm y estas son: 324nm, 327nm, 403nm, 406nm, 427nm, 460nm, 466nm, 510nm, 515nm, 521nm, 530nm. El sistema experimental presentado en este trabajo registra 5 líneas de la base de datos NIST, y son : 466nm, 510nm, 515nm, 521nm, 530nm.

Comparando los resultados obtenidos con los espectros publicados por (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) el sistema experimental identifica 6 líneas características que se aprecian en la imagen de la Fig. 4.3.2, las líneas espectrales presentadas en el trabajo de (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011) son: 405nm, 464nm, 510nm, 514nm, 521nm, 528nm, 577nm. Las líneas espectrales obtenidas en este trabajo se pueden

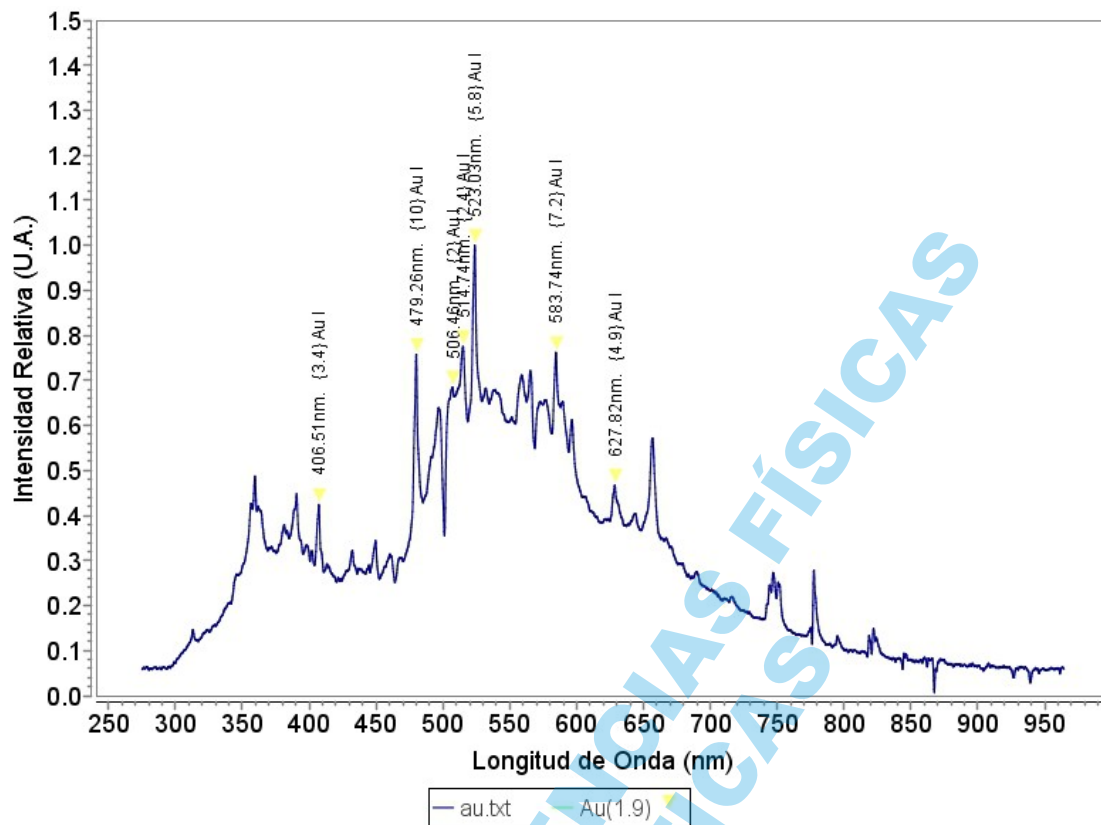


Figura 4.2.1: Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de oro Au

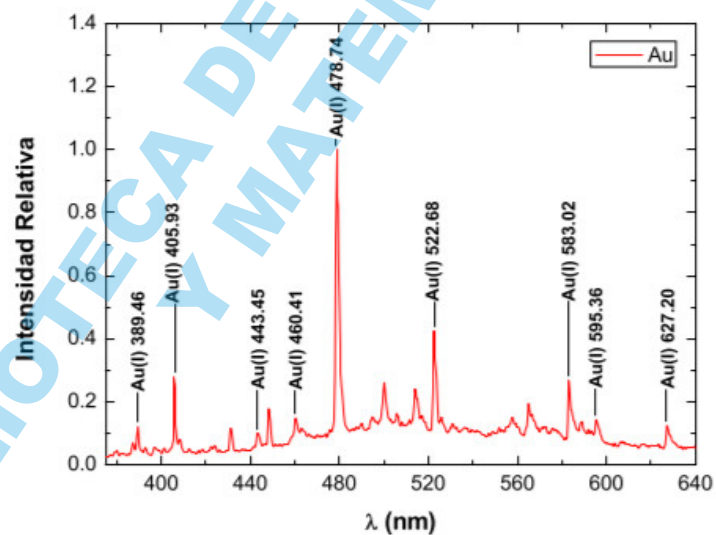


Figura 4.2.2: Espectro de oro Au obtenido por (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011)

apreciar en la imagen de la Fig. 4.3.1 y son: 466nm, 510nm, 515nm, 521nm, 530nm, 577nm.

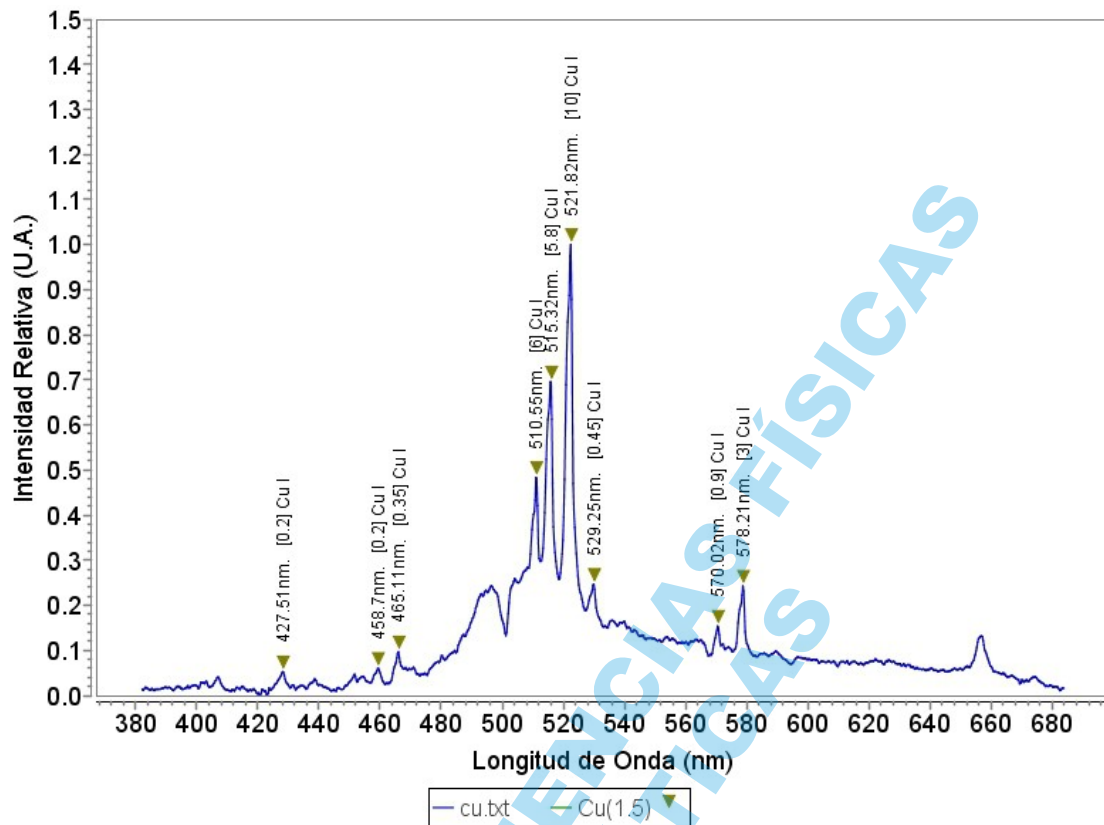


Figura 4.3.1: Se presenta el espectro LIBS obtenido experimentalmente para la muestra de cobre Cu

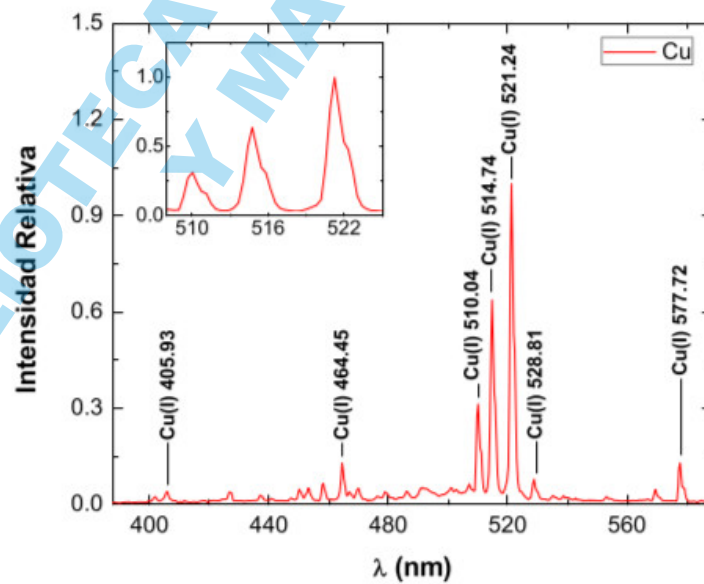


Figura 4.3.2: Espectro de cobre Cu obtenido por (Lesther Moreira OsorioEduardo, 2011)

## Conclusiones

- Se demuestra que mediante un equipo LIBS armado esencialmente en base a un miniespectrómetro portátil modelo HR4000 CG-UV-NIR de Ocean Insight y un láser Nd:YAG modelo QSmart 450 de Quantel con longitud de onda de 1064nm se pueden identificar las principales líneas espectrales atómicas características en muestras metálicas de oro, plata y cobre. Las líneas identificadas para el oro fueron: 312 nm, 411 nm, 481 nm y 587 nm; para la plata : 338nm, 520 nm y 546 nm, para el cobre : 466nm, 510 nm, 515 nm 521 nm, 530 nm y 577 nm.
- Los espectros atómicos obtenidos para las muestras de oro, plata y cobre fueron comparados favorablemente con la base de datos de espectros atómicos publicada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST)
- La espectroscopia de plasmas inducidos por láser con equipos portátiles puede ser de gran utilidad en la identificación elemental de objetos arqueológicos metálicos en base a oro, plata y cobre con el mínimo daño posible.
- El equipo LIBS usado no permitió obtener líneas espectrales características identificables menores a 200 nm debido a las limitaciones propias del mini espectrometro, por lo que para este rango espectral (menor a 200 nm) se sugiere el uso de otro espectrometro. Otra mejora se podría lograr con el uso de un generador de pulsos como sincronizador para los tiempos de retraso durante la captura de los espectros de emisión por el miniespectrómetro y así reducir la influencia de la radiación de fondo.

## Referencias

- A. Ciucci, V. Palleschi, S. R. R. B. F. C. R. F. A. P. S. R. H. J. L. d. S. (1996). *Appl. phys. B63*, page 185.
- Amador-Hernández, J., García-Ayuso, L. E., Fernández-Romero, J. M., and Luque de Castro, M. D. (2000). Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15:587–593.
- Cremers, D. A., Multari, R. A., and Knight, A. K. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, pages 1–28.
- Cremers, David A, R. L. J. (1983). Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55(8):1252–1256.
- Detalle, V., Héon, R., Sabsabi, M., and St-Onge, L. (2001). An evaluation of a commercial echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):1011–1025.
- Hecht, E. (2001). *Optics* 4th edition by eugene hecht reading (ma).
- Jara Caytuíro, F. (2016). Espectroscopía de emisión óptica de plasma inducido por láser (libs) para el análisis del carbón mineral.
- Lesther Moreira OsorioEduardo, Eduardo De Posada, L. P. P. (2011). *Descubriendo la materia mediante luz láser. La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia*. EAE LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH Co.

- Lorenzen, C. J., Carlhoff, C., Hahn, U., and Jogwich, M. (1992). Applications of laser-induced emission spectral analysis for industrial process and quality control. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7(6):1029–1035.
- Lozano Perez, J. P. (2016). Estudio de un plasma inducido por laser en el contexto del análisis multielemental de metales.
- Maurice, S., Wiens, R., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., Mangold, N., Baratoux, D., Bender, S., Berger, G., et al. (2012). The chemcam instrument suite on the mars science laboratory (msl) rover: Science objectives and mast unit description. *Space science reviews*, 170(1-4):95–166.
- Meyers, R. A. (2006). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Univerza v Novi Gorici.
- Michalakou, A., Stavropoulos, P., and Couris, S. (2008). Laser-induced breakdown spectroscopy in reactive flows of hydrocarbon-air mixtures. *Applied Physics Letters*, 92(8):081501.
- Michaud, D., Proulx, E., Chartrand, J.-G., and Barrette, L. (2003). Shooting slurries with laser-induced breakdown spectroscopy: sampling is the name of the game. *Applied optics*, 42(30):6179–6183.
- Moenke-Blankenburg, L. (1989). Laser micro analysis. *John Wiley Sons*, page 25.
- Phipps, C. (2007). *Laser ablation and its applications*, volume 129. Springer.
- Press, W. H. and Teukolsky, S. A. (1990). Savitzky-golay smoothing filters. *Computers in Physics*, 4(6):669–672.
- Russo, R., Mao, X., Liu, C., and Gonzalez, J. (2004). Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9):1084–1089.
- Singh, J. P. and Thakur, S. N. (2020). *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Elsevier.
- Svelto, O. and Hanna, D. C. (2010). *Principles of lasers*, volume 1. Springer.
- Theriault, G. A., Bodensteiner, S., and Lieberman, S. H. (1998). A real-time fiber-optic probe for the in situ delineation of metals in soils. *Field Analytical Chemistry & Technology*, 2(2):117–125.

Vilchez Rojas, H. L. (2017). Optimización de un sistema de espectroscopía de plasma inducido por láser para cuantificar carbono total y ph en suelos agrícolas del Perú.

X. Hou, P. Stchur, T. S. K. X. Y. and G., R. (1998). 37th eastern analytical symposium and exposition. *Analytical Chemistry*, Paper 37:15–20.

BIBLIOTECA DE CIENCIAS FÍSICAS  
Y MATEMÁTICAS



RECTORADO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

DECLARACIÓN JURADA

Los AUTORES suscritos en el presente documento DECLARAMOS BAJO JURAMENTO que somos los responsables legales de la calidad y originalidad del contenido del Proyecto de Investigación Científica, así como, del Informe de la Investigación Científica realizado.

TITULO: Identificación de líneas espectrales atómicas características de oro, plata y cobre mediante la técnica LIBS.

<u>PROYECTO DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA</u>		<u>INFORME FINAL DE INVESTIGACION CIENTIFICA</u>	
PROY DE TRABAJO DE INVESTIGACION (PREGRADO)	( )	TRABAJO DE INVESTIGACIÓN (PREGRADO)	( )
PROYECTO DE TESIS PREGRADO	( )	TESIS PREGRADO	(X)
PROYECTO DE TESIS MAESTRIA	( )	TESIS MAESTRÍA	( )
PROYECTO DE TESIS DOCTORADO	( )	TESIS DOCTORADO	( )

Equipo investigador Integrado por:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES	FACULTAD	DEP. ACADÉMICO	CATEGORIA DOCENTE ASESOR	CÓDIGO Docente asesor Numero Matricula del estudiante	Autor Coautor asesor
	Robin Noé Camacho Chávez	CC. FF. Y MM.	FISICA		1051201216	AUTOR
	Claver Wilder Aldama Reyna	CC. FF. Y MM.	FISICA	PRINCIPAL	2085	ASESOR

Trujillo, 01 de marzo de 2022

*Camacho*  
FIRMA

Robin Noé Camacho Chávez  
DNI 70393698

*Aldama*  
FIRMA

Claver Wilder Aldama Reyna  
DNI 17805901

FIRMA

DNI

FIRMA

DNI

Este formato debe ser llenado, firmado, adjuntado al final del documento del PIC, del Informe de Tesis, Trabajo de Investigación respectivamente





RECTORADO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN REPOSITORIO DIGITAL RENATI-SUNEDU

Trujillo, ... de ..... de.....

Los autores suscritos del INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA

Titulado: Identificación de líneas espectrales atómicas características de oro, plata y cobre mediante la técnica LIBS.

AUTORIZAMOS SU PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL, REPOSITORIO RENATI-SUNEDU, ALICIA-CONCYTEC, CON EL SIGUIENTE TIPO DE ACCESO:

- A. Acceso Abierto:
- B. Acceso Restringido  (datos del autor y resumen del trabajo)
- C. No autorizo su Publicación

Si eligió la opción restringido o NO autoriza su publicación sírvase justificar \_\_\_\_\_

ESTUDIANTES DE PREGRADO: TRABAJO DE INVESTIGACIÓN  TESIS   
 ESTUDIANTES DE POSTGRADO: TESIS MAESTRIA  TESIS DOCTORADO   
 DOCENTES: INFORME DE INVESTIGACIÓN  OTROS   
 El equipo investigador Integrado por:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES	FACULTAD.	CONDICIÓN (NOMBRADO, CONTRATADO, EMÉRITO, estudiante, OTROS)	CÓDIGO Docente Numero Matricula del estudiante	Autor Coautor asesor
	Robin Noé Camacho Chávez	CC. FF. Y MM.	ESTUDIANTE	1051201216	AUTOR
	Claver Wilder Aldama Reyna	CC. FF. Y MM.	NOMBRADO	2085	ASESOR

FIRMA

Robin Noé Camacho Chávez  
DNI 70393698

FIRMA

Claver Wilder Aldama Reyna  
DNI 17805901

FIRMA \_\_\_\_\_

DNI \_\_\_\_\_

FIRMA \_\_\_\_\_

DNI \_\_\_\_\_

<sup>1</sup> Este formato debe ser llenado, firmado y adjuntado en el Informe de Tesis y/o Trabajo de Investigación respectivamente  
<sup>2</sup> Este formato en el caso de Informe de investigación científica docente debe ser llenado, firmado, scaneado y adjuntado en el sistema de [www.picfedu.unitru.edu.pe](http://www.picfedu.unitru.edu.pe)

