

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA



Profesor Patrocinante:

Dr. Daniel G. Sbarbaro H.

Profesor Co-Patrocinante:

Dr. Roberto A. Parra F.

Informe de Memoria de Título
para optar al título de:

Ingeniero Civil Electrónico

Estudio Espectrométrico de una Llama de Concentrados de Cobre

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Eléctrica

Profesor Patrocinante:
Dr. Daniel G. Sbárbaro H.
Profesor Co-Patrocinante:
Dr. Roberto A. Parra F.

Estudio Espectrométrico de una Llama de Concentrados de Cobre



Roberto Andrés Rebolledo Manríquez

Informe de Memoria de Título
para optar al Título de

Ingeniero Civil Electrónico

Enero 2011

Resumen

La presente memoria de título tiene como objetivo estudiar la radiación emitida por las partículas de concentrados de cobre durante su combustión. Principalmente se estudia la radiación visible emitida por las partículas de concentrado de cobre, sin embargo, debido a las características del instrumento se cubre una pequeña porción de la región ultravioleta, así como también, se cubre una sección del infrarrojo cercano. Para ser exactos, el instrumento utilizado, registra la radiación en un rango espectral que va desde los 340 a los 1025 [nm].

El espectro de emisión contiene mucha información importante. De él es posible obtener la temperatura del cuerpo emisor, los elementos químicos que lo forman, la concentración de cierto componente, etc.

La técnica utilizada para caracterizar el proceso de combustión de concentrados de cobre corresponde a la espectrometría de emisión. Se utilizó una llama de gas natural como fuente de excitación. Para evitar contaminar los espectros de emisión con luz ajena (iluminación artificial o luz solar) a la emitida por las partículas los espectros de emisión fueron capturados en el laboratorio con las luces apagadas.

Al realizar la búsqueda de información se descubrió que aún no se han realizado investigaciones donde se estudien los espectros de emisión de los concentrados de cobre que se utilizan en la fusión flash.

De los espectros de emisión capturados es posible observar que la radiación emitida por las partículas de concentrados de cobre posee dos componentes espectrales, una componente continua (radiación de origen térmico) y una componente discreta (debido a las líneas y bandas de emisión). En la investigación se realizó la identificación de las líneas de emisión atómicas y las bandas de emisión moleculares presentes en los espectros de emisión.

Se presentan y discuten dos métodos de pirometría óptica, la pirometría de dos colores y la pirometría espectral. El primer método utiliza sólo dos longitudes de onda para obtener una estimación de la temperatura del cuerpo estudiado, mientras que el segundo método utiliza una gran cantidad de longitudes de onda para realizar la estimación de la temperatura. Esta característica junto con la posibilidad de seleccionar la región espectral a utilizar observando las similitudes que ésta presenta con la distribución de radiación de cuerpo negro de Planck lo hace un método superior al método de pirometría de dos colores para determinar la temperatura de cuerpos de emisividad desconocida.

Agradecimientos

Quisiera en primer lugar, expresar mi más profundo agradecimiento a mis padres Roberto y Emma; igualmente a mis hermanos Lorena, María y Francisco por su cariño y apoyo incondicional durante mi vida, por alentarme y apoyarme durante estos años de estudios y especialmente durante la realización de la Memoria de Título.

Agradezco a mi profesor guía Dr. Daniel G. Sbarbaro H., por su constante ayuda, guía y sugerencias en el proceso de realización de mi Memoria de Título. Igualmente a mi profesor copatrocinante Dr. Roberto A. Parra Figueroa. Me gustaría agradecer especialmente al profesor Dr. Luis Arias, ya que gracias a él se pudo montar el set-up experimental en el laboratorio de Mediciones Básicas del Departamento de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Concepción. El profesor Luis Arias a pesar de no formar parte de mi comisión, siempre me ayudó y guió en el desarrollo de mi memoria de título.

Me gustaría agradecer a la gente del departamento de Ingeniería Civil Metalúrgica de la Universidad de Concepción por su ayuda durante las primeras etapas del diseño experimental, en las cuales, me ayudaron a pensar y probar diferentes formas para capturar los espectros de emisión de los concentrados de cobre. En particular me gustaría agradecer a Rodrigo Opazo y María Soledad Carrasco por toda su ayuda.

A la geóloga Sra. Leticia Valdebenito por su ayuda en la toma de imágenes de concentrados de cobre en el microscopio de luz polarizada.

Igualmente a mis compañeros de carrera y amigos Marcelo Carmona, Nelson Sáez, Pablo Melo y Carlos Cárcamo quienes me han apoyado desde los primeros años de estudio y con quienes he compartido innumerables conversaciones sobre temas universitarios y sobre la vida.

Tabla de Contenidos

LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
NOMENCLATURA.....	X
ABREVIACIONES.....	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.2. TRABAJOS PREVIOS	2
1.2.1 Caracterización Espectral.....	3
1.2.2 Temperatura	11
1.2.3 Discusión	16
1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO	17
1.4. OBJETIVOS	17
1.4.1 Objetivo General	17
1.4.2 Objetivos Específicos.....	18
1.5. ALCANCES Y LIMITACIONES	18
1.6. TEMARIO Y METODOLOGÍA	18
CAPÍTULO 2. FUSIÓN FLASH DE CONCENTRADOS DE COBRE	20
2.1. INTRODUCCIÓN	20
2.2. DESARROLLO DE LA FUSIÓN FLASH A NIVEL MUNDIAL	22
2.3. ASPECTOS TÉCNICOS DEL PROCESO.....	23
2.3.1 Calentamiento hasta la ignición.....	24
2.3.2 Temperaturas de ignición.....	25
2.3.3 Tasas de reacción.....	25
2.3.4 Tamaño de las partículas.....	25
2.4. MODELOS MATEMÁTICOS.....	26
2.4.1 Combustión de concentrados sulfurados.....	27
2.4.2 Combustión auxiliar de carbón	28
2.4.3 Combustión auxiliar de gas natural	28
2.4.4 Combustión auxiliar de aceite.....	28
2.5. CONCLUSIÓN	29
CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	30
3.1. INTRODUCCIÓN	30
3.2. CONCEPTOS DE COMBUSTIÓN	31
3.2.1 Proceso de Combustión.....	31
3.3. ESPECTRO LLAMA GAS NATURAL ESPECTRO ILUMINACIÓN LABORATORIO.....	32
3.3.1 Espectro Iluminación Laboratorio	33
3.2.1 Espectro Llama de Gas Natural	34
3.4. SET-UP EXPERIMENTAL.....	35
3.4.1 Set-Up Experimental.....	35
3.4.1 Descripción de la Experiencia.....	38
CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROS EMISIÓN CONCENTRADOS COBRE	39
4.1. INTRODUCCIÓN	39
4.2. LÍNEAS DE EMISIÓN ATÓMICAS PRESENTES EN LOS ESPECTROS DE EMISIÓN	40
4.2.1 Líneas de Emisión.....	40
4.2.2 Líneas de Emisión de Cobre	41
4.2.3 Líneas de Emisión de Hierro	43
4.2.4 Líneas de Emisión de Azufre.....	44
4.2.5 Líneas de Emisión de Sodio.....	45

4.2.6	<i>Líneas de Emisión de Litio</i>	46
4.2.7	<i>Líneas de Emisión de Potasio</i>	46
4.2.8	<i>Líneas de Emisión de Rubidio</i>	47
4.2.9	<i>Líneas de Emisión de Bario</i>	48
4.3.	BANDAS DE EMISIÓN MOLECULARES PRESENTES EN LOS ESPECTROS DE EMISIÓN	49
4.3.1	<i>Bandas de Emisión Moleculares del Cobre</i>	49
4.3.2	<i>Bandas de Emisión Moleculares del Bario</i>	50
4.4.	ESPECTROS DE EMISIÓN CONCENTRADOS DE COBRE	51
4.5.	EL COLOR DE LA LLAMA DE CONCENTRADOS DE COBRE	55
4.5.1	<i>Introducción</i>	55
4.6.	ANÁLISIS CUALITATIVO DEL COLOR DE LA LLAMA DE CONCENTRADOS DE COBRE	56
4.6.1	<i>Especies que entregan coloración a la llama de concentrados de cobre</i>	59
4.6.1.1	<i>El Color Verde de la Llama</i>	59
4.6.1.2	<i>El Color Amarillo-Anaranjado de la Llama</i>	61
CAPÍTULO 5. TEMPERATURA PARTÍCULAS DE CONCENTRADO DE COBRE		63
5.1.	INTRODUCCIÓN	63
5.2.	PRICIPALES PROBLEMAS DE LA PIROMETRÍA ÓPTICA	64
5.3.	CARACTERÍSTICAS DE LA MEDICIÓN	66
5.4.	CALIBRACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO	67
5.5.	PIROMETRÍA DE DOS COLORES	70
5.5.1	<i>Resultados Pirometría de dos Colores</i>	72
5.6.	PIROMETRÍA ESPECTRAL	74
5.7.	LA NATURALEZA PROMEDIADA LOS CÁLCULOS DE TEMPERATURA	78
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES		80
6.1.	CONCLUSIÓN	80
6.2.	TRABAJO FUTURO	81
BIBLIOGRAFÍA		82
ANEXO A. ESPECTRÓMETRO USB20000		85
B.1.	CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL ESPECTRÓMETRO	85
ANEXO B. INFORMACIÓN CONCENTRADOS DE COBRE		86
B.1.	INFORMACIÓN COMPOSICIÓN QUÍMICA CONCENTRADOS DE COBRE	86
B.2.	FOTOGRAFÍAS MICROSCÓPICAS CONCENTRADOS DE COBRE	87
ANEXO C. FUNDAMENTOS TEÓRICOS		90
C.1.	INTRODUCCIÓN	90
C.2.	LEY DE PLANCK	91
C.3.	DEFINICIONES BÁSICAS DE RADIOMETRÍA	94
C.3.1	<i>¿Qué es Radiometría?</i>	94
C.3.2	<i>Ángulo Sólido</i>	94
C.3.3	<i>Energía Radiante</i>	94
C.3.4	<i>Energía Radiante Espectral</i>	95
C.3.5	<i>Flujo Radiante (Potencia Radiante)</i>	95
C.3.6	<i>Fujo Radiante Espectral (Potencia Espectral)</i>	95
C.3.7	<i>Densidad de Flujo Radiante (Irradiancia y Excitancia Radiante)</i>	96
C.3.8	<i>Densidad de Flujo Radiante Espectral</i>	97
C.3.9	<i>Radiancia</i>	97
C.3.10	<i>Radiancia Espectral</i>	98
C.4.	EFFECTO FOTOELÉCTRICO	99
C.5.	OPERACIÓN SENSOR CCD	101

Lista de Tablas

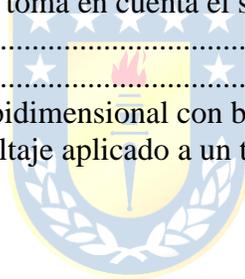
TABLA 3.1	Descripción Componentes USB2000.	36
TABLA 4.1	Líneas de Emisión Cobre entre los 400-1000 [nm].	42
TABLA 4.2	Líneas de Emisión Cobre entre los 300- 400 [nm].	42
TABLA 4.3	Líneas de Emisión Hierro entre los 400-1000 [nm].	43
TABLA 4.4	Líneas de Emisión Hierro entre los 300-400 [nm].	43
TABLA 4.5	Líneas de Emisión Azufre entre los 300-1000 [nm].	44
TABLA 4.6	Líneas de Emisión Sodio entre los 400-1000 [nm].	45
TABLA 4.7	Líneas de Emisión Litio entre los 300-1000 [nm].	46
TABLA 4.8	Líneas de Emisión Potasio entre los 300-1000 [nm].	47
TABLA 4.9	Líneas de Emisión Rubidio entre los 300-1000 [nm].	48
TABLA 4.10	Líneas de Emisión Bario entre los 300-1000 [nm]	49
TABLA 4.11	Colores y longitudes de onda del espectro visible	58
TABLA 4.12	Principales Especies utilizadas para coloración de fuegos artificiales	62
TABLA 5.1	Resultados pirometría de dos colores	72
TABLA 5.2	Resultados pirometría de dos colores utilizando 8 longitudes de onda	74
TABLA 5.3	Temperaturas obtenidas con el método de pirometría espectral.	77
TABLA A.1	Especificaciones Técnicas USB2000.	85
TABLA B.1	Composición Química Concentrados de Cobre	86



Lista de Figuras

Fig. 1.1	Set-Up para la Caracterización Espectral Convertidor de Cobre.....	5
Fig. 1.2	Espectro Emisión Llama Escape Motor dopada con sal metálica de cobre 310-450[nm]....	6
Fig. 1.3	Espectro Emisión Llama Escape Motor dopada con sal metálica de cobre 475-625[nm]....	7
Fig. 1.4	Espectro Emisión Llama Escape Motor dopada con sal metálica de Bario 475-575[nm]....	8
Fig. 1.5	Set-Up experimental utilizado para capturar espectros de la llama dopada	8
Fig. 1.6	Espectros Emisión silicio poroso nano cristalino tratado con sales de metales alcalinos	9
Fig. 1.7	Esquema convertidor acero inoxidable.....	11
Fig. 1.8	Esquema Reactor de Flujo Laminar.....	13
Fig. 1.9	Vistas utilizadas para capturar video y espectros de emisión	14
Fig. 1.10	Espectros capturados obtenidos desde la vista trasera.....	14
Fig. 2.1	Esquema Horno de Fusión Flash	21
Fig. 2.2	Temperatura calculada vs tiempo de residencia de partículas de concentrado.....	24
Fig. 2.3	Composición partícula compuesta	27
Fig. 2.4	Evolución de la temperatura antes y después de la ignición.....	28
Fig. 3.1	Espectro de la luz que entra al USB2000.....	33
Fig. 3.2	Espectro de emisión llama de gas natural	34
Fig. 3.3	Set-Up experimento	35
Fig. 3.4	Vista esquemática espectrómetro USB2000 de OceanOptics	36
Fig. 3.5	Curva de atenuación fibra óptica QP-400.....	37
Fig. 4.1	Espectro de Emisión concentrado de cobre 1	50
Fig. 4.2	Espectros de Concentrado de Cobre 1 Obtenidos cada 50 [ms]	51
Fig. 4.3	Espectros de Concentrado de Cobre 3 Obtenidos cada 50 [ms]	51
Fig. 4.4	Espectros de Concentrado de Cobre 6 Obtenidos cada 50 [ms]	52
Fig. 4.5	Espectros de Concentrado de Cobre 8 Obtenidos cada 50 [ms]	52
Fig. 4.6	Espectros de Concentrado de Cobre 9 Obtenidos cada 50 [ms]	53
Fig. 4.7	Espectros de Concentrado de Cobre 10 Obtenidos cada 50 [ms]	53
Fig. 4.8	Secuencia imágenes de la llama de gas natural quemando concentrado de cobre.....	57
Fig. 4.9	Secuencia espectros de la llama de gas natural quemando concentrado de cobre.....	57
Fig. 4.10	Espectro Cobre.....	60
Fig. 4.11	Espectro sodio.....	61
Fig. 5.1	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 1	68
Fig. 5.2	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 3	68
Fig. 5.3	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 6	68
Fig. 5.4	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 8	69
Fig. 5.5	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 9	69
Fig. 5.6	Espectro de emisión sin corregir y corregido del CC 10	69
Fig. 5.7	Histograma Temperaturas CC1.....	73
Fig. 5.8	Histograma Temperaturas CC3.....	73
Fig. 5.9	Histograma Temperaturas CC6.....	73
Fig. 5.10	Histograma Temperaturas CC8.....	73
Fig. 5.11	Histograma Temperaturas CC9.....	73
Fig. 5.12	Histograma Temperaturas CC10.....	73
Fig. 5.13	Linealización Espectro CC1	76
Fig. 5.14	Linealización Espectro CC3	76
Fig. 5.15	Linealización Espectro CC6	76

Fig. 5.16 Linealización Espectro CC8	76
Fig. 5.17 Linealización Espectro CC9	76
Fig. 5.18 Linealización Espectro CC10	76
Fig. 5.19 Vista esquemática del experimento (campo de visión lente colimador).....	78
Fig. 5.20 Radiación de cuerpo negro partículas a 1800, 1900 y 2000 [K].....	79
Fig. B.1 Pirita y minerales de ganga	87
Fig. B.2 Calcopirita y covelina.....	87
Fig. B.3 Covelina observada a 500x	87
Fig. B.4 Calcopirita observada a 200x	87
Fig. B.5 Calcopirita observada a 200x	88
Fig. B.6 Calcopirita y ganga observada a 200x.....	88
Fig. B.7 Calcopirita observada a 200x	88
Fig. B.8 Calcopirita observada a 200x	88
Fig. B.9 CC9 observado a 100x	89
Fig. B.10 CC9 observado a 100x	89
Fig. B.11 Concentrado de Cobre 9 observado a 100x.....	89
Fig. C.1 Distribución continua y discreta de Boltzmann	92
Fig. C.2 Ángulo Sólido: equivalente bidimensional del ángulo lineal.....	94
Fig. C.3 Irradiancia y Excitancia Radiante	96
Fig. C.4 Intersección entre un rayo de luz y una superficie	97
Fig. C.5 La definición de Radiancia no toma en cuenta el sentido del flujo.....	98
Fig. C.6 Esquema efecto fotoeléctrico	99
Fig. C.7 Gráfico E_m vs v	99
Fig. C.8 Analogía de un arreglo CCD bidimensional con baldes de agua.....	101
Fig. C.9 Operación esquemática del voltaje aplicado a un típico CCD de tres fases	102



Nomenclatura

Magnitudes Físicas

λ	: Longitud de Onda [nm]
$P(U)$: Probabilidad de encontrar un modo con energía U (relación de Boltzmann).
K	: Constante de Boltzmann.
$I(\varepsilon, \lambda)$: Distribución de radiación de cuerpo negro.
$\varepsilon(\lambda, T)$: Función de emisividad de un cuerpo.
C_1	: Primera Constante de Radiación [$\mu\text{Wnm}^4/\text{cm}^2$].
C_2	: Segunda constante de Radiación [nmK].
Ω	: Ángulo Sólido [estereorradián].
Q	: Energía Radiante [J].
Q_λ	: Energía Radiante Espectral [J/nm].
Φ	: Flujo Radiante [W].
Φ_λ	: Flujo Radiante Espectral [W/nm].
E	: Irradiancia (Densidad de Flujo Radiante) [W/m^2].
M	: Excitancia Radiante [W/m^2].
E_λ	: Irradiancia Espectral [$\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$].
M_λ	: Excitancia Radiante Espectral [$\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$].
L	: Radiancia [$\text{W}/\text{m}^2/\Omega$].
$q\Phi$: Función de trabajo del metal [J].



Abreviaciones

AFR	: Relación aire combustible.
CC	: Concentrado de Cobre.
CCD	: Charged Coupled Devised.
CLU	: Convertidor de aleación de acero (Creusot-Loire-Uddeholm).
ESP	: Precipitador Electrostático (Electrostatic Presipitator).
HFF	: Horno de Fusión Flash.
HTPB	: Polybutadiene Oxhidrilo-terminado (Hydroxyl-terminated polybutadiene).
NUV	: Ultravioleta cercano (Near Ultra-Violet).
NIR	: Infrarrojo cercano (Near Infra-Red).
NIST	: National Institute of Standars and Technology.
PO	: Pirometría Óptica.
SSME	: Space Shuttle Main Engine.
OMA	: Optical Multichannel Analyser.
VIS	: Visible.
WHB	: Intercambiador de calor (Waste Heat Boiler).

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción General

La producción de cobre constituye la principal fuente de ingresos por exportaciones de la economía del país (poco más del 40%) [1]. Por ello todas las mejoras realizadas a los procesos involucrados en la producción de cobre tienen un impacto directo en la economía del país.

En el presente informe se detallan todos los aspectos, tanto teóricos como experimentales, que se debieron desarrollar para realizar el estudio espectrométrico de la combustión de partículas de concentrado de cobre. La presente investigación tiene como objetivo entregar mayor información acerca de las características de la radiación emitida, principalmente en el rango visible, por las partículas de concentrado de cobre durante su combustión. Se cree que estudiando la radiación emitida por las partículas de concentrado de cobre es posible mejorar la comprensión de los procesos de combustión que ocurren dentro de un horno de fusión flash, lo que en un futuro cercano podría contribuir a lograr mejoras en los procesos de producción de cobre a partir de minerales sulfurados.

La técnica utilizada para realizar la investigación fue espectrometría de emisión principalmente en el rango visible (VIS) aunque también, debido a las características del instrumento utilizado, se cubrió una región del infrarrojo cercano (NIR) y también una pequeña región del ultravioleta cercano (NUV). Para quemar los concentrados de cobre se utilizó un mechero bunsen alimentado con gas natural.

La espectrometría de emisión y la espectrometría de absorción han sido utilizadas en diferentes tipos de análisis químicos por varias décadas. Existe un gran número de productos comerciales basados en esas técnicas. Aún cuando esas técnicas han sido bien establecidas en ambientes de laboratorio, no son comunes para manejar, monitorizar o controlar procesos industriales en ambientes hostiles, corrosivos, con mucho polvo, alta temperatura y vibraciones severas.

El estudio de la radiación visible emitida por las partículas de concentrado de cobre durante el proceso de fusión flash permite obtener una gran cantidad de información útil, la cual puede ser utilizada para lograr mejoras que permitan hacer un mejor uso del horno, reducir las emisiones contaminantes, detectar y cuantificar la presencia de impurezas o también calcular la temperatura de las partículas de concentrados de cobre. En general un estudio detallado de la radiación electromagnética emitida durante la combustión de concentrados de cobre permite mejorar nuestro

entendimiento del proceso de fusión flash el cual ha estado en constante evolución desde su creación.

De acuerdo a nuestro conocimiento, la espectrometría de emisión, ha sido utilizada para caracterizar la combustión de concentrados de cobre por primera vez en la presente investigación.

1.2 Trabajos Previos

Al realizar la búsqueda de literatura científica relacionada con estudios espectrales del proceso de fusión flash de concentrados de cobre se descubrió que aún no se han realizado estudios que caractericen el proceso desde un punto de vista netamente espectral. Este hecho representa claramente un inconveniente, sin embargo, también es una motivación ya que toda la información que se obtenga de este estudio será información nunca antes publicada.

La revisión bibliográfica expuesta en esta sección se divide en dos secciones. La primera corresponde a estudios de caracterización espectral y la segunda sección corresponde a estudios enfocados principalmente a obtener la temperatura de los cuerpos estudiados midiendo la radiación térmica que éstos emiten. Pese a dividir en dos secciones las contribuciones previas, es difícil clasificar los estudios dentro de una de esas dos categorías ya que en algunas investigaciones como por ejemplo en la investigación [7] se realiza una descripción de los espectros de emisión capturados, por lo que el estudio se puede catalogar como una caracterización espectral, sin embargo, también se realizan cálculos de temperatura en base a mediciones de radiación por lo que la investigación también se podría catalogar como un estudio de temperatura. El motivo de la clasificación de las investigaciones previas en dos secciones tiene por objetivo ayudar a mejorar la estructura del informe lo que conlleva a una mejor comprensión de la presente investigación.

La mayoría de información relacionada con la investigación corresponde a estudios de temperatura. Dentro de estos estudios, la mayoría se basaron en el método de pirometría de dos colores para partículas de minerales sulfurados, particularmente calcopirita [6], también se han realizado estudios de pirometría de dos colores para estudiar la evolución de la temperatura de partículas de carbón en un horno drop-tube [10] y también se han realizado estudios de la temperatura de explosiones como en la investigación [9] donde se utilizó un pirómetro de tres colores para calcular la temperatura de la explosión de distintos tipos cargas explosivas.

1.2.1 Caracterización Espectral

Debido a la aparición de espectrómetros cada vez más pequeños, rápidos y de mayor resolución, basados en elementos foto-detectores de silicio con tecnología CCD, es posible para las investigaciones actuales, grabar espectros de emisión amplios (del orden de 600 [nm] de amplitud o más) y con velocidades extremadamente rápidas cercanas a unos pocos milisegundos de tiempo de integración para señales lo suficientemente luminosas.

Gracias a este avance tecnológico el estudio de técnicas de espectroscopia óptica de emisión puede ser una nueva alternativa para lograr crear instrumentación que permita monitorizar y controlar procesos utilizando la información contenida en los espectros de emisión en procesos donde se observan llamas de hidrocarburos o procesos de metalúrgicos como los estudiados en las investigaciones [2] y [5].

- ♣ Wilhem Wendt, Marcus Aldén, and Willy Persson. “Application of Emission and Absorption Spectroscopy for Characterization of a Copper Converting Process”, Society of Applied Spectroscopy, Volume 2, Number 1, 1988.

Esta investigación corresponde a un estudio espectrométrico en el rango visible del proceso de conversión de cobre. Se trabajó con espectrometría de emisión y espectrometría de absorción utilizando la longitud de onda de los 380 [nm] para monitorizar la formación de SO_2 .

Si bien éste proceso no corresponde al proceso de fusión flash de concentrados de cobre igualmente fue importante para el desarrollo de la investigación ya que la teoría en la que se basó el estudio es la misma en la que se basa la presente investigación.

En la investigación se grabaron espectros de emisión obtenidos de la llama que se produce sobre la boca del convertidor (figura 1.1). Se averiguó que el espectro de emisión corresponde a una componente debido a la radiación de Planck y también a estructuras discretas super-impuestas en forma de líneas de emisión atómicas y bandas de emisión moleculares. Las bandas moleculares dominantes fueron la banda PbS para el proceso de escorificación y la banda PbO para el proceso de creación de cobre.

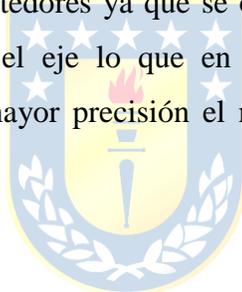
El proceso de conversión de cobre generalmente tiene lugar dentro de hornos de aproximadamente 10 metros de largo y 4 metros de diámetro. El proceso se realiza en dos etapas llamadas: la etapa de formación de escoria y la etapa de formación de cobre. En la etapa de formación de cobre, el azufre se encuentra unido principalmente a Fe, Zn y el Pb se encuentra oxidado. Luego el Fe reacciona para formar FeO y Fe_3O_4 . El Zn y Pb se eliminan con el SO_2 en la

fase gaseosa del proceso. La etapa de formación de escoria se completa cuando casi todo el FeS en el eje se ha oxidado, y luego Cu_2S ha comenzado a formar Cu metálico. La escoria contiene alrededor de 20% de peso en magnetita, la cual se elimina varias veces en la etapa de soplado de la escoria. El producto principal de esa etapa es Cu_2S líquido que contiene alrededor de 77% de cobre.

En la etapa de formación de cobre, el azufre restante es oxidado a SO_2 . El cobre no es oxidado apreciablemente hasta cuando está libre de azufre; por ello la producción de cobre blíster es baja tanto en azufre como en oxígeno.

En operaciones industriales el eje es agregado al convertidor en dos o más pasos. La escoria resultante es removida del convertidor luego de cada paso y nuevo eje es agregado. De esta manera el contenido de cobre en el convertidor gradualmente aumenta hasta lograr una cantidad suficiente para finalizar el proceso con un último paso más. El proceso de formación de cobre debe terminarse cuando el contenido de azufre es menor al 0.1% en el cobre líquido.

Es en la determinación del instante de término del proceso de formación de escorias donde el estudio logra sus resultados más prometedores ya que se observó que la relación PbO/PbS es un indicador del contenido de cobre en el eje lo que en estudios posteriores podría entregar la posibilidad de lograr determinar con mayor precisión el momento en el cuál se debe terminar el proceso de formación de escorias.



Set-up Experimental.

El set-up experimental para las mediciones del convertidor de cobre es mostrado esquemáticamente en la figura 1.1. Para el experimento del espectro de emisión, la información óptica proveniente de los gases de escape fue recibida por el espectrómetro Jarrel-Ash Modelo 1233 utilizando un lente colimador con una distancia focal de 20 cm ($f = 20$ cm). El espectrómetro fue equipado para tres resoluciones 150, 600 y 2400 grooves/mm. El detector utilizado consistió en un arreglo de cerca de 750 diodos intensificadores (cada uno de $25 \mu\text{m} \times 2.5\text{mm}$) y sensibilidad entre los 200-800 [nm]. El espectro fue desplegado en tiempo real en una consola PARC 1460 y guardado en discos flexibles.

Para el experimento de absorción se utilizó una lámpara de xenón de alta presión con brillo en la región ultravioleta. La fibra óptica usada poseía de un ancho de 600 [nm], de aproximadamente 30 metros de longitud, con protección para el daño mecánico. Para almacenar el espectro de absorción se utilizó el mismo método que el empleado para almacenar el espectro de emisión.

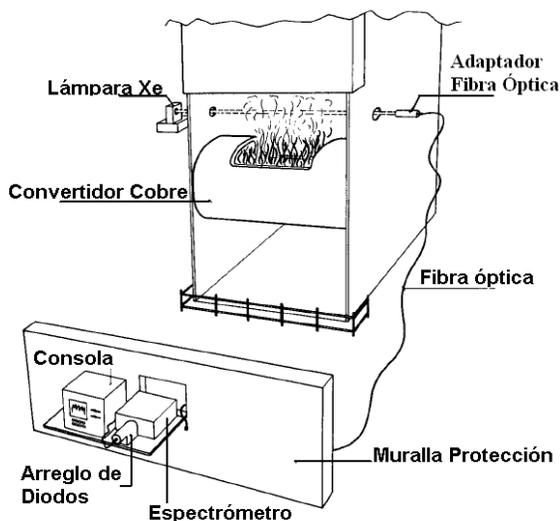


Figura 1.1. Set-Up para la Caracterización Espectral Convertidor de Cobre

La conclusión más relevante de este trabajo fue que es posible caracterizar el proceso de conversión de cobre utilizando espectroscopia de emisión. En particular se discute la posibilidad de realizar mediciones ópticas en tiempo real lo que sería de gran utilidad para a futuro lograr mejoras en el control del proceso, con implicaciones en eliminación de impurezas y lograr una correcta determinación del término del proceso de formación de escorias.

- ♣ K. L. Maxwell and M. K. Hudson. “Spectral Study of Metallic Molecular Bands in a Hybrid Rocket Plumes”, Journal of Pyrotechnics, Issue 21, Summer 2005.

Esta investigación tuvo por objetivo lograr identificar fallas originadas en el motor principal del transbordador espacial, en inglés: Space Shuttle Main Engine (SSME) basándose en que existe una relación lineal, o de otra forma reproducible, entre las especies atómicas presentes en la llama de escape del motor y la presencia de esas especies en la llama de escape en el caso de una falla.

Se realizó un estudio del espectro de emisión de la llama de escape de un cohete a escala construido en la Universidad de Arkansas que utilizó combustible HTBP dopado con distintas sales metálicas. En la investigación se utilizaron sales metálicas de magnesio (Mg), Calcio (Ca), Bario (Ba), Cobre (Cu), Estroncio (Sr), Manganeso (Mn) y Aluminio (Al).

La importancia de este trabajo radica en que sirve para identificar las bandas moleculares presentes en los espectros de emisión de concentrados de cobre. Particularmente, cuando en se dopó el combustible del cohete a escala con la sal metálica de cobre y con la sal de bario se observan las bandas moleculares en común que poseen los espectros de emisión de ambos experimentos. Se observará el gran parecido de los espectros obtenidos en la investigación [3] con los espectros de

emisión de concentrados de cobre (CC) obtenidos en la presente investigación y presentados en el capítulo 5. En particular es posible observar tres bandas moleculares debido a las siguientes moléculas de cobre CuOH y CuO. También se observaron bandas moleculares y líneas de emisión debido al bario, en efecto, se observaron bandas moleculares debido a la molécula BaOH, además de una línea de resonancia atómica ubicada en los 553.6 [nm].

A continuación se muestran los resultados obtenidos cuando se dopó el combustible con la sal de cobre $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y también cuando se dopó con sal de bario $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Nos referiremos solamente a estas dos secciones de la investigación [3] ya que los espectros de emisión obtenidos al dopar el combustible del cohete a escala con las otras sales metálicas no presenta similitudes con los espectros presentados en el capítulo 5.

Durante su combustión, se sabe que el cobre produce dos líneas de gran intensidad a los 324.7 y a los 327.4 [nm]. El compuesto CuH se ha identificado como el responsable de la banda a 428.0 [nm]. El monohidróxido de cobre (CuOH) produce la banda desde 535 a los 555 [nm] y la banda desde los 615 a los 625 [nm]. El sistema de bandas desde los 605 a los 615 [nm] se atribuye al óxido de cobre (CuO).

En el estudio se esperaba encontrar la línea de emisión de cobre de los 324.7 y también la de los 327.4 [nm]. Sin embargo ninguna de estas dos líneas fue identificada.

La banda de emisión molecular de cobre CuOH no es muy intensa. Las bandas moleculares debido a CuH son evidentes en la figura 1.2 a 428, 435 y 444 [nm]. La figura 1.3 muestra las bandas de emisión atribuidas a CuOH desde 535 a 555 [nm] y desde 615 a 625 [nm]. La banda de CuO aparece en los 605 a los 615 [nm].

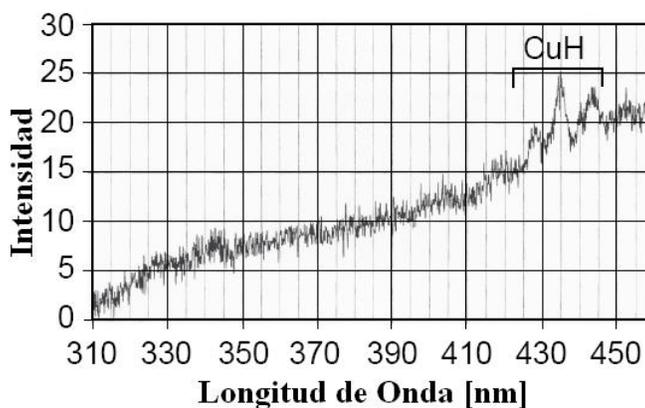


Figura 1.2. Espectro Emisión Llama Escape del Motor dopada con la sal metálica $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ entre los 310 a los 450 [nm].

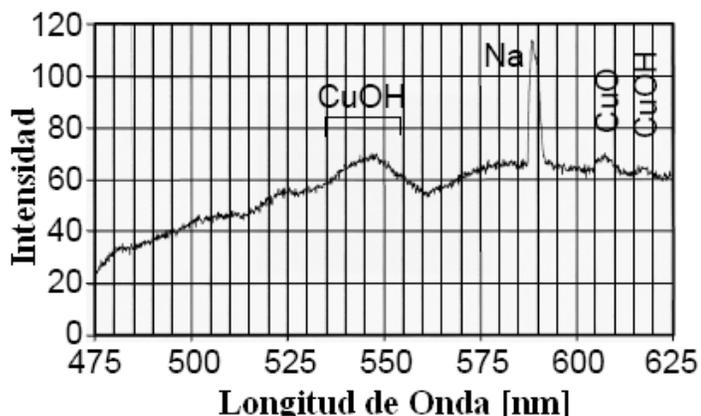


Figura 1.3. Espectro Emisión Llama Escape del Motor dopada con la sal metálica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entre los 475 a los 625 [nm].

Se observa un gran parecido que posee del espectro de emisión de la llama de combustible HTBP dopado con la sal de cobre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 1.3) con los espectros de emisión capturados en la presente investigación (capítulo 5). Principalmente se observan las bandas formadas por las moléculas de CuO y de CuOH.

En los espectros de emisión de concentrados de cobre capturados se observa también, aunque muy débilmente, la presencia de bandas de emisión y también de líneas de emisión atómicas debidos al bario.

Cuando el bario es ionizado, se genera una doble línea de emisión en los 455.4 y en los 493.4 [nm]. Se sabe también que el bario produce una línea de resonancia atómica que se ubica entre las bandas moleculares de la molécula BaO a los 553.6 [nm]. El monohidróxido de bario (BaOH) produce bandas moleculares no muy intensas a los 487, 515 y 527 [nm]. Bandas moleculares débiles de monóxido de bario (BaO) se distribuyen entre los 530 a los 630 [nm].

En los espectros de emisión de concentrados de cobre sólo se observaron las tres bandas moleculares generadas por la molécula BaOH y la línea atómica de resonancia ubicada en los 553.6 [nm], no fue posible observar las bandas moleculares de la molécula BaO ni tampoco las líneas dobles ubicadas en los 455.4 y los 493.4 [nm] (figura 1.4).

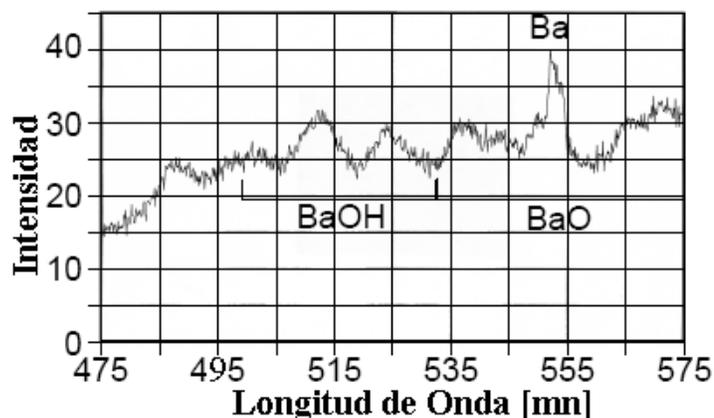


Figura 1.4. Espectro de Emisión de la Llama de Escape del Cohete dopada con la sal metálica $BaCl_2 * 2H_2O$ entre los 475 a los 575 [nm].

Set-up experimental.

El set-up experimental consistió en un lente de cuarzo de 100 [mm] de longitud focal, ubicado a 51 [cm] sobre el escape de la llama y ubicada a 15,2 [cm] de distancia a la llama. Se utilizó un tubo negro metálico para alojar el lente de cuarzo que dirige la entrada de la luz al espectrómetro SPEX 270M.

El espectrómetro utiliza una red de difracción capaz de separar la luz incidente de una ventana de 150 [nm] a un arreglo foto-detector de 1024 elementos de silicio. También se utilizó un computador personal para guardar los datos provenientes del espectrómetro.

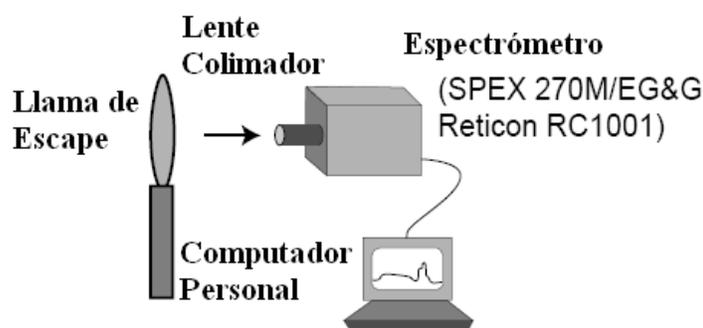


Figura 1.5. Set-Up experimental utilizado para capturar el espectro de emisión de la llama de escape dopada con sales metálicas.

- ♣ Frederic V. Mikulec, Joseph D. Kirtland, and Michael J. Sailor. “Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic Emission Spectroscopy”, *Adv. Mater.* 2002, 14, No. 1, January 4.

Este trabajo corresponde a una investigación sobre el uso de silicio poroso nano cristalino para experimentos de espectroscopia de emisión. Se estudia el uso de este material tanto como matriz y también como fuente de excitación gracias a la explosión que produce.

Se estudio la luz creada al explotar el silicio poroso dopado con distintos metales alcalinos. Para esto se utilizo una fibra óptica y un espectrómetro SD2000 de Ocean Optics. Se concluye que la explosión genera suficiente energía como para poder detectar los siguientes metales alcalinos: Sodio, Litio, Potasio, Rubidio y Cesio.

También se realizo una estimación de la temperatura de reacción utilizando una lámpara con una temperatura de color conocida. Se estimó una temperatura cercana a los 2000K para la explosión. Este estudio resultó relevante para el desarrollo de la investigación principalmente por dos motivos:

1. Los instrumentos utilizados en el experimento, tanto la fibra óptica, como el espectrómetro son muy similares a los utilizados para el estudio de los concentrados de cobre.
2. Sirve como una guía para identificar las líneas de emisión presentes en los concentrados pertenecientes a los metales alcalinos: Sodio, litio, Potasio y Rubidio.

En la figura 1.6 se observan los espectros de emisión capturados durante la explosión de silicio poroso nano-cristalino al ser tratado con metales alcalinos.

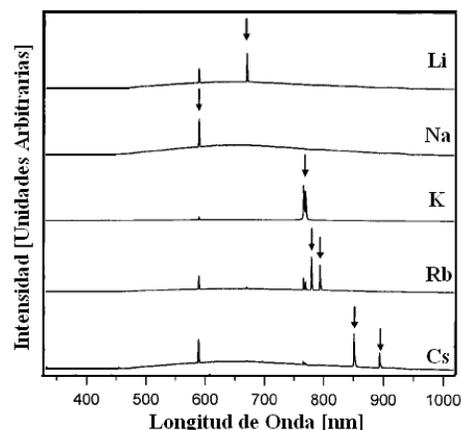


Figura 1.6. Espectros de Emisión silicio poroso nano cristalino al ser tratado con sales de metales alcalinos.

Como se dijo anteriormente los resultados de esta investigación fueron utilizados principalmente para lograr identificar las líneas de emisión de los espectros de emisión capturados.

Se observa que utilizando la figura 1.6 es posible lograr identificar la presencia de los metales alcalinos litio (Li), Sodio (Na), Potasio (K), Rubidio (Rb) y Cesio (Cs).

- ♣ Wilhem Wendt and Willy Persson. “Optical Spectroscopy for the Characterization of an Alloy Steel Converting Process”, Society of Applied Spectroscopy, Volume 44, Number 6, 1990.

En esta investigación se realizó un análisis espectrométrico de la luz emitida por los gases de escape de un convertidor de aleación de acero CLU (Creusot-Loire-Uddeholm). Las observaciones fueron hechas en tiempo real mediante una técnica óptica multicanal. En adición a la radiación térmica, se observó radiación de una gran cantidad de átomos y moléculas.

En todos los procesos de producción de acero inoxidable el contenido de carbono en el metal es reducido gracias a la influencia de oxígeno. El proceso de de-carburización se lleva a cabo en un convertidor. Generalmente el oxígeno es inyectado en forma gaseosa. El oxígeno reacciona con el carbono y otros elementos con alta afinidad al oxígeno como el Si, Cr, Mg y el P.

Los óxidos de carbono formados durante el proceso de de-carburización dejan el convertidor, mientras que otros óxidos, sólidos o líquidos forman la escoria en la superficie de la materia fundida. La escoria tiene un papel importante en el proceso ya que bajo ciertas circunstancias la escoria puede atraer contaminantes como el azufre y el fósforo.

El ciclo de conversión puede ser dividido en cuatro pasos:

1. El periodo de oxidación de Si.
2. El primer periodo de de-carburización, en el cual la tasa de de-carburización es determinada por el flujo de oxígeno.
3. El segundo periodo de de-carburización
4. EL paso de reducción.

Se utilizaron dos espectrómetros diferentes, ambos con una configuración Czerny-Turner. Uno fue un 0.25-m, Jarrel-Ash equipado con tres redes de difracción intercambiables; el otro fue un 0.5-m Spex. Los espectros fueron guardados con un detector lineal de diodos. La señal de salida del detector y su manipulación posterior fue realizada utilizando un sistema Analizador Multicanal Óptico, en inglés Optical Multichannel Analyzer (OMA).

En particular se realizó un estudio de la evolución en el tiempo del último paso del proceso, llamado paso de reducción. Se encontró una fuerte correlación entre la intensidad de luz emitida por MnO en los gases de escape y el progreso del proceso de reducción.

En base a las mediciones espectrales realizadas en esa investigación se concluyó que es posible monitorizar el proceso de reducción observando la emisión de MnO.

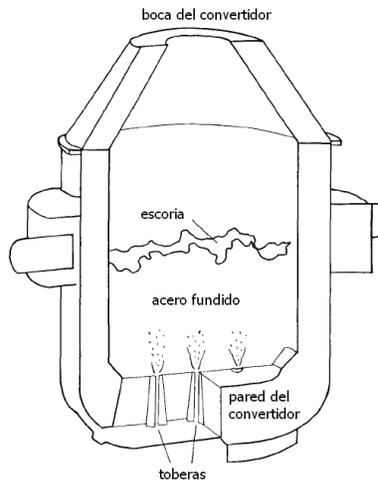


Figura 1.7. Esquema convertidor de acero inoxidable.

1.2.2 Temperatura

Existen pocos estudios disponibles dentro de la literatura especializada para temperatura de las partículas en el proceso de fusión flash. Sin embargo, la temperatura es un parámetro esencial en el proceso de fusión flash ya que la temperatura gobierna las reacciones químicas y físicas que ocurren dentro del horno.

- ♣ Toni Laurila, Risto Oikari, Timo Joutsenoja, Petteri Mikkola, Tiina Ranki-Kilpinen, Pekka Taskinen, and Rolf Hernberg. “Pyrometric Temperature and Size Measurements of Chalcopyrite Particles during Flash Oxidation in a Laminar Flow Reactor”, Metallurgical and material transactions B, Volume 36B, April 2005.

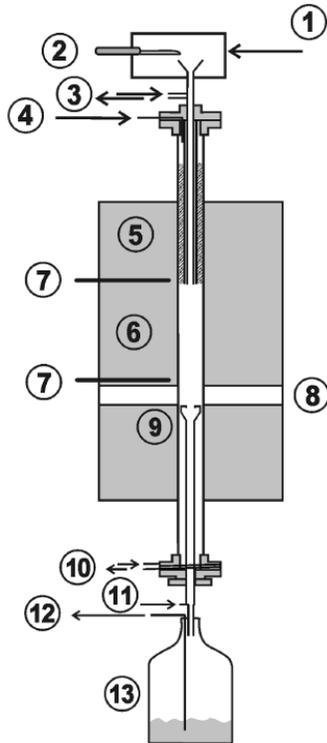
El objetivo de esta investigación fue construir un pirómetro de dos colores rápido y de buena sensibilidad para hacer mediciones simultáneas de temperatura y tamaño de partículas individuales de calcopirita (CuFeS_2) en el rango de tamaños de 20 a 200 [μm] y en el rango de temperaturas de 1300 a 2600 [K], moviéndose a velocidades de 0.5 a 3 [m/s] en un horno drop-tube eléctrico a escala de flujo laminar. El instrumento utiliza un método de pirometría de partícula que

se aplicó antes para medir la temperatura y el tamaño de partículas de combustible en una variedad de reactores de combustión.

Se realizaron mediciones para diferentes concentraciones de oxígeno, temperatura del gas dentro del horno y distancias de reacción utilizando dos fracciones de tamaño de partículas.

Set-Up experimental.

La radiación transmitida por la fibra principal es colimada con una lente, dividida en dos componentes espectrales con un espejo dicróico, filtrada con filtros de interferencia, y enfocada en el detector mediante lentes. Los tres lentes poseen el mismo baño antirreflejo. Además de evitar posibles interferencias espectrales, las propiedades del detector y la electrónica del detector son factores fundamentales durante el diseño del instrumento. En el pirómetro construido, las señales del detector son amplificadas en dos etapas. Primero, un pre-amplificador de trans-impedancia de bajo ruido basado en el diseño del amplificador operacional convencional es usado para amplificar la señal. La segunda etapa, de amplificación de voltaje, posee una ganancia ajustable entre 10 a 1000. La velocidad de la partícula y el diámetro del campo de visión determinan la respuesta temporal que el instrumento debe tener para lograr seguir a la partícula dentro de su viaje por el campo de visión del instrumento. Sin embargo, la velocidad de la respuesta temporal y la amplificación de la señal son, en general, cantidades inversamente proporcionales. Por ello, se elige la mayor ganancia posible aún compatible con la respuesta temporal. La punta de prueba óptica es una parte fundamental de un sistema de medición pirométrico. En pirometría de dos colores, la punta de prueba óptica debe ser acromática a las dos longitudes de onda en que se mide la radiación. Para recibir la radiación emitida por las partículas se utilizaron lentes acromáticos hechos a medida.



La figura 1.8 es un esquema del horno utilizado en el estudio. En ella se muestra el punto desde donde se obtuvo la información óptica y también se muestra el punto desde donde se tomaron las muestras.

Del desarrollo de esta investigación se concluyó que el parámetro que posee la mayor influencia en la temperatura medida de las partículas fue la concentración de oxígeno. Un incremento en la temperatura del gas dentro del horno se detectó como un correspondiente aumento en la temperatura de las partículas.

Figura 1.8. Reactor de flujo laminar: (1) entrada del gas, (2) alimentador vibratorio, (3) tubo alimentador enfriado por agua, (4) entrada de gas de reacción, (5) calentador gas de reacción, (6) tubo de reacción, (7) termocupla, (8) acceso óptico, (9) recolector de muestras, (10) agua de enfriamiento, (11) entrada de agua para enfriar muestras, (12) salida de gas, (13) contenedor de muestras.

- ♣ J.J. Wiemer and I. L. Singer. “Temperatures From Spectroscopic Studies of Hot Gas and Flame Fronts in a Railgun”, IEEE Transactions on plasma science.

En esta investigación se grabaron videos en alta velocidad (143 kframes/s) y se capturaron espectros de emisión (1 ms de integración 188-1100 [nm]) de la luz emitida cuando se dispara una railgun. La llama se caracterizó por emitir luz de mucha intensidad, humo y partículas brillantes viajando desde la salida del proyectil hacia atrás y durando cerca de 60 [ms]. El espectro tomado desde atrás durante el blow back tiene firmas espectrales de metales alcalinos AlO, y CuO (figura 1.10). Se estimó una temperatura estimada de radiación (T_{er}) ajustando la distribución de Planck a los datos espectrales capturados. En la parte trasera la T_{er} fue entre 3700 y 3000 [K] al inicio del viaje y menor (2500 [K]) a la salida del proyectil. Durante el blowback la temperatura es de entre 2400 a 4000 [K], la temperatura de combustión de partículas de aluminio. Algunos disparos mostraron T_{er} consistentemente cercana a los 3600 [K] durante todo el blowback. La figura 1.9 muestra las diferentes vistas utilizadas para capturar tanto los videos como los espectros de emisión. En la figura 1.9 el número 1 representa el punto de visión y el número 2 corresponde a un espejo.

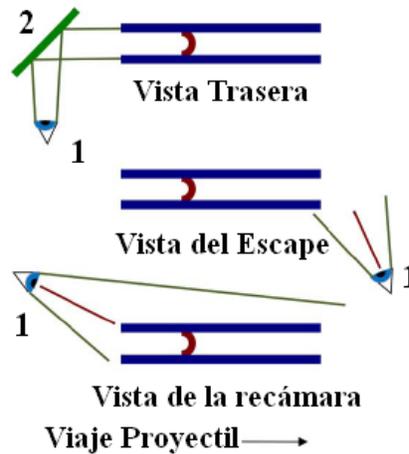


Figura 1.9. Diferentes vistas utilizadas para capturar el video y los espectros de Emisión.

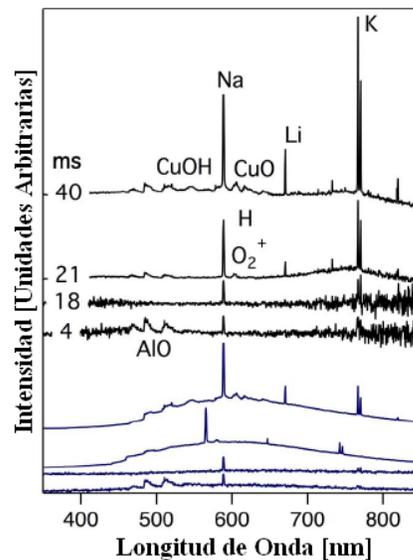


Figura 1.10. Espectros capturados desde la vista trasera.

- ♣ A. N. Magunov. "Spectral Pyrometry (Review)", Instruments and Experimental Techniques, Volume 52, 2009.

Este trabajo corresponde a una revisión de muchos estudios sobre pirometría óptica. En él se presenta y describe un método muy interesante para calcular la temperatura de cuerpos que posean emisividades desconocidas, el método se llama método de pirometría espectral (traducido literalmente del inglés). En la revisión se presentan resultados para experimentos realizados en medios condensados, plasmas, llamas, micro y nano-partículas.

En las investigaciones estudiadas se capturaron espectros de emisión utilizando principalmente espectrómetros con arreglos foto-detectores basados en semiconductores de silicio CCD sensibles en la región entre 200-1100 [nm] de las empresas Ocean Optics y Avantes.

El método de pirometría espectral consiste en llevar a otro plano de coordenadas los datos espectrales experimentales. En el nuevo plano de coordenadas la ecuación de Planck es representada por una línea recta en los ejes $x = C_2/\lambda$ e $y = \ln(\lambda^5 I)$. Si los datos experimentales se ajustan bien a una línea recta en el nuevo eje de coordenadas es posible obtener la temperatura como la pendiente de la recta de datos experimentales.

La pirometría espectral ha sido usada en mediciones en campos como la geofísica, física de altas presiones, plasmas, llamas y explosiones, reacciones químicas de productos sólidos. La posibilidad de realizar mediciones de temperatura de objetos en los cuales ningún método de termometría se ha aplicado antes una gran motivación para utilizar este método.

En el capítulo 6 del informe se empleó este método para obtener un estimado de la temperatura promedio de las partículas de concentrado de cobre que pasan por el campo de visión del lente colimador en un determinado instante de integración.

- ♣ Samuel Goroshin, David L. Frost and Jeffrey Levine. “Optical Pyrometry of Fireball of Metalized Explosives”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31, No. 3 (2006).

En esta investigación se desarrolló un sistema óptico de respuesta rápida (un espectrómetro y dos pirómetros de tres colores independientes de respuesta rápida) utilizado para grabar la radiación visible transiente emitida por la bola de fuego producida cuando un explosivo condensado es detonado. Se realizaron mediciones de la intensidad de radiación, a varias longitudes de onda, para estimar la temperatura de los productos condensados dentro de la bola de fuego creada por la explosión.

Al igual que en la presente investigación se utilizó el espectrómetro USB2000 de OceanOptics Inc. para grabar los espectros de emisión de las explosiones. De los espectros capturados se obtuvo valiosa información con la que fue posible elegir las longitudes de onda utilizadas para calcular la temperatura que generan las explosiones. Las longitudes de onda elegidas fueron: 450 [nm] (violeta), 568 [nm] (verde) y 690 [nm] (rojo). Se eligieron esas longitudes de onda ya que, de acuerdo a los espectros de emisión capturados, en estas longitudes de onda no se presentan líneas de emisión atómicas ni bandas de emisión moleculares que distorsionen la forma de la curva de radiación térmica, en otras palabras, las longitudes de onda seleccionadas representan solo valores de radiación continua (térmica) de la explosión.

Set-Up experimental

Espectrómetro

El estudio espectrométrico de las explosiones fue llevado a cabo utilizando un espectrómetro miniaturizado con fibra óptica (USB-2000, OceanOptics Inc.), el cual adquiere los espectros en un rango de longitudes de onda desde los 350 a los 1100 [nm] utilizando un elemento foto-detector lineal de 2048 elementos CCD. La imagen de la explosión fue capturada una cámara de alta velocidad posicionada a 60 metros de la explosión. La luz de la explosión fue transmitida al espectrómetro dentro de la muralla de protección mediante una fibra óptica de 50 [μm] de diámetro y 5 metros de largo insertada directamente al slit del espectrómetro. Para corregir la no-uniformidad del arreglo CCD, el sensor fue calibrado utilizando una lámpara de tungsteno halógena (LS-1-CAL, OceanOptics Inc.) con una distribución de radiación conocida.

Se capturaron espectros de emisión (utilizando un tiempo de integración de 50 [ms]) para cada una de las cargas probadas. Se encontró que las características generales de los espectros son bastante reproducibles y no dependen más que de la composición química de los explosivos, siendo independiente de por ejemplo las forma y tamaño de las cargas explosivas (se utilizaron cargas de formas esféricas y cilíndricas).

1.2.3 Discusión

De la revisión bibliográfica realizada se observó que existen muy pocos estudios que involucran la medición de variables espectrales realizados sobre la fusión flash de concentrados de cobre. La revisión bibliográfica realizada muestra que aún no se han realizado estudios en los cuales se hayan capturado espectros de emisión *amplios* en el rango visible de la combustión de partículas de concentrados de cobre. En este trabajo se capturarán espectros de emisión de seis tipos de concentrados de cobre, se analizarán los espectros obtenidos identificando sus líneas y bandas de emisión.

Los estudios realizados hasta la fecha corresponden en su mayoría a estudios de la temperatura de partículas utilizando el método de pirometría de dos colores. La instrumentación utilizada en esos estudios, pirómetros de dos longitudes de onda, no permite obtener un espectro de emisión amplio y por ello no es posible saber si las longitudes de onda utilizadas, para calcular la temperatura de las partículas, están afectadas por fenómenos de emisión o absorción de luz. Una de las aplicaciones de la presente investigación será que observando los espectros de emisión capturados, será posible, seleccionar longitudes de onda para realizar estimaciones de la temperatura

absoluta de las partículas de concentrados de cobre, es decir se podrá evitar utilizar longitudes de onda donde existan líneas/bandas de emisión/absorción.

Debido a que, hasta la fecha, no se han grabado espectros de emisión amplios no es posible identificar elementos presentes en los concentrados de cobre mediante sus líneas de emisión características.

Otro problema de los estudios realizados hasta la fecha, particularmente de la investigación [6], es que se realizan pruebas utilizando solamente partículas de calcopirita lo que no es una situación muy realista ya que los concentrados de cobre poseen otros minerales en su composición como por ejemplo pirita, calcocita, bornita, etc.

De acuerdo a nuestro conocimiento, la espectroscopia de emisión es utilizada por primera vez para caracterizar la combustión de concentrados de cobre en la presente investigación.

En este trabajo se grabará y analizará una sección amplia del espectro electromagnético comprendida por la zona visible, infrarroja cercana y ultravioleta cercana, de aproximadamente 750 [nm] de longitud, y se trabajará con concentrados de cobre que poseen otros minerales aparte de la calcopirita, como por ejemplo pirita, calcocita y sílice lo que corresponde a una situación mucho más realista que a la estudiada hasta el momento.

1.3 Hipótesis de Trabajo

- Existen características distinguibles en la radiación emitida por las partículas de concentrados de cobre en combustión, las cuales pueden ser registradas rápida y confiablemente por medios ópticos.
- Los cambios en esas características distinguibles, entregan información del proceso de combustión de los concentrados.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Realizar un estudio espectral de la luz emitida durante la combustión de concentrados de cobre. El estudio se basará en los espectros de emisión en el rango visible, infrarrojo cercano y ultravioleta cercano.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Obtener los espectros de emisión de concentrados de cobre en el rango visible, infrarrojo cercano y ultravioleta cercano.
- Identificar las líneas de emisión atómicas presentes en los espectros de emisión.
- Identificar las bandas de emisión moleculares presentes en los espectros de emisión.
- Obtener estimaciones de la temperatura promedio de las partículas de concentrado de cobre cuando son expuestas a la llama de gas natural.

1.5 Alcances y Limitaciones

Los alcances del presente proyecto son:

- Se capturarán los espectros de los concentrados de cobre utilizando como fuente de excitación un mechero bunsen alimentado con gas natural.
- Se caracterizarán los espectros obtenidos en base a sus líneas de emisión atómicas y bandas de emisión moleculares.

Las limitaciones del presente proyecto son:

- Se trabajará con la instrumentación descrita en el capítulo 3.
- Solo se utilizarán las muestras descritas en el anexo B.
- Todas las mediciones se realizaran en el Laboratorio de Mediciones Básicas del Departamento de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Concepción.
- La investigación a realizar posee un carácter estrictamente teórico, es decir, no se construirá ningún tipo de sensor.

1.6 Temario y Metodología

El desarrollo de la investigación tiene por objetivo ayudar a mejorar la comprensión del proceso de fusión flash así como también cimentar el camino para en un futuro desarrollar sensores basados en variables espectrales que permitan mejorar el control y la monitorización del proceso.

El informe de memoria de título está escrito en cinco capítulos sin contar los anexos donde se presenta información técnica del espectrómetro utilizado (USB2000), se describen las muestras de concentrados de cobre utilizados en el experimento y se explica la teoría en la que se fundamenta la investigación realizada.

El primer capítulo del informe es un capítulo introductorio. En él se hace principalmente la revisión bibliográfica.

El segundo capítulo es el capítulo donde se explica el proceso de fusión flash de concentrados de cobre.

En el tercer capítulo se detalla el experimento realizado. Se presentan diagramas del set-up y se muestran los instrumentos utilizados. Se hace énfasis en el radiómetro USB2000.

En el cuarto capítulo se presentan los espectros de emisión capturados, se identifican las líneas y bandas de emisión de los espectros de emisión capturados y también se discute la relación existente entre el color de la llama y los componentes que se están quemando.

En el quinto capítulo se interpreta la información de los espectros de emisión para obtener la temperatura promedio de las partículas de concentrado de cobre utilizando pirometría de dos colores y pirometría espectral a 440 longitudes de onda.

En el anexo A se entrega información técnica referente al espectrómetro USB2000.

En el anexo B se muestran fotografías de los concentrados de cobre estudiados utilizando un microscopio de luz polarizada.

El anexo C del informe de memoria de título es un anexo teórico. En él se explican los conceptos básicos de radiometría, se explica el efecto fotoeléctrico y también el funcionamiento de un sensor CCD.



CAPÍTULO 2 FUSIÓN FLASH CONCENTRADOS DE COBRE

2.1 Introducción

El proceso de fusión flash Outokumpu, desarrollado en Finlandia y adoptado para uso industrial en el año 1949, es una forma de fusión de minerales sulfurados en el cual las partículas son oxidadas rápidamente mientras bajan por el horno. El proceso puede alcanzar una operación autógena ya que se aprovecha la energía que se libera cuando el azufre y el oxígeno forman dióxido de azufre cuando las partículas de concentrado son quemadas dentro del horno. La principal motivación para desarrollar el proceso de fusión flash fue lograr un método más eficiente y económico para producir cobre, sin embargo, en la actualidad una de las principales ventajas del proceso es que es posible recuperar el dióxido de azufre de los gases de escape para luego en una planta de ácido obtener ácido sulfúrico y así lograr una reducción del impacto medioambiental ya que el dióxido de azufre no es liberado a la atmósfera. Hoy en día el proceso de fusión flash de concentrados de cobre es el principal método de producción de cobre a nivel mundial.

Desde su invención, el proceso de fusión flash ha sido continuamente mejorado para lograr mejorar su eficiencia y reducir su impacto ambiental. Para ayudar en su mejora, se han desarrollado modelos químicos y físicos con el objetivo de lograr describir muchos procesos que ocurren dentro del horno. Para la zona de reacción, se han creado modelos para describir las reacciones químicas y físicas, se han creado también modelos para describir la transferencia radiativa de calor. Sin embargo, existe un déficit en los datos experimentales necesarios como entrada para los modelos, y en particular, para la validación de los modelos.

En las versiones Outokumpu (para concentrados de cobre y níquel) y la Kivcet (para concentrados plomo-zinc), el concentrado, junto con polvo reciclado, combustible auxiliar y aire precalentado (el cual puede ser o no enriquecido en oxígeno), es introducido en la parte superior del horno. En el horno ocurre la ignición y es donde se libera el calor y el dióxido de azufre. Las partículas de concentrado se derriten y en el asentador se forman dos fases, el eje y la escoria. Generalmente la escoria es sometida a algún proceso de limpieza antes de eliminarla. Los gases dejan el horno por el escape y pasan por el intercambiador de calor, en inglés se le llama waste heat boiler (WHB), y el precipitador electrostático, en inglés electrostatic precipitator (ESP), antes de pasar a la planta de ácido. El gas proveniente del asentador aún contiene algunas partículas en suspensión, las

cuales son depositadas en el WHB y en el ESP. La figura 2.1 es un esquema del horno de Kalgoorlie, en la que se muestran los principales elementos de un horno de fusión flash moderno.

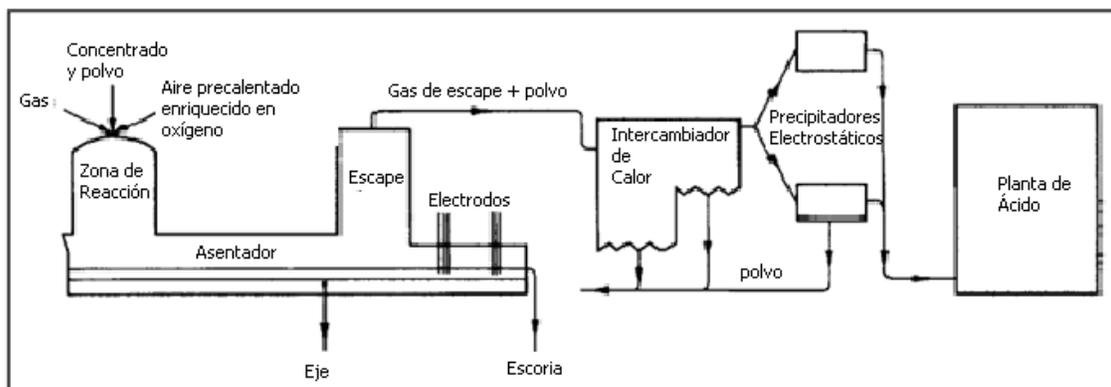


Figura 2.1. Esquema Horno Fusión Flash.

La combustión de concentrados sulfurados es un proceso altamente exotérmico. Debido a una creciente tendencia en aumentar el porcentaje de oxígeno dentro de la atmósfera del horno, muchos hornos de fusión flash se acercan a una operación autógena. Sin embargo aún en esas condiciones, se utiliza algo de combustible auxiliar para propósitos de control y para mantener la temperatura del horno durante periodos de espera. Los combustibles auxiliares más utilizados son: carbón pulverizado (ya sea mezclado con los concentrados o introducido separadamente), aceite, y gas. El corazón de una planta de fusión flash es la combinación quemador/horno ya que es en esa región donde se produce la mayoría remoción de azufre y también de la oxidación de hierro. En estos aspectos el quemador del horno de fusión flash cumple las siguientes funciones:

- Introduce los reactivos al horno.
- Mezcla los reactivos
- Dispersa los reactivos para optimizar el uso del volumen del horno
- Facilita la ignición

El conocimiento actual de las reacciones y los flujos de gas y partículas dentro del horno de fusión flash ha sido desarrollado gracias a estudios de laboratorio, modelación física y matemática y a mediciones y toma de muestras en plantas. Sin embargo el proceso continúa en evolución desde su creación con el objetivo de siempre mejorar su eficiencia y reducir su impacto ambiental.

2.2. Desarrollo de la Fusión Flash a nivel mundial [11]

Outokumpu construyó en Harjavalta el primer horno de fusión flash, el cual entro en operación el 20 de abril de 1949. Esta campaña de fusión flash duró menos de dos meses, debido a un serio desgaste de las paredes refractarias internas del horno. Debido a este problema Harjavalta operó con dos hornos durante el primer año de fusión flash. Sin embargo debido a este problema se intensificó el trabajo realizado para lograr mejorar el enfriamiento del horno y en 1959 Outokumpu logró solucionar ese problema.

Furukawa, los primeros en utilizar la tecnología de fusión después de Outokumpu, encontraron la tecnología cuando sus ingenieros leyeron el primer ejemplar de Radex Rundschau, lo que los llevó a contactar Outokumpu a los inicios de los 1950's. Luego de visitar el horno de Harjavalta, Furukawa entendió, que esa sería la manera de reducir las emisiones sin perder su competitividad.

El tiempo que tomaron otras compañías en adoptar la nueva tecnología fue bastante largo. Ya en 1952 Mitsubishi visitó Harjavalta con Furukawa. Como es bien sabido ellos decidieron continuar con la operación del horno de reverbero. En 1963 la minera Dowa de concentrados con alto grado de zinc y plomo probaron el horno de Ashio utilizando sus concentrados. Ellos instalaron un horno de fusión flash a su horno Kosaka, que inicio operaciones en 1967, obviamente con una planta de ácido. En la actualidad Kosaka es el único horno de fusión flash en Japón que trabaja con concentrados complejos.

Luego del inicio de operaciones del horno de Kosaka comenzó el “boom” de la fusión flash en Japón con: Saganoseki #1 (Nippon Mining Co Ltd. '70), Toyo (Sumitomo Metal Mining Co Ltd. '71), Tamano (Hibi Kyodo Smelting Co Ltd. '72), Hitachi (Nippon Mining Co Ltd '72) y Saganoseki #2 (Nippon Mining Co Ltd. '73).

Durante las décadas de los 70 y los 80 la mejora tecnológica más importante hecha al proceso de fusión flash fue la utilización de aire enriquecido en oxígeno. Esta mejora permitió producir gases de escape con un mayor contenido de dióxido de azufre y también fue posible incrementar la capacidad de uso.

Durante la década de los 90 iniciaron operaciones siete nuevos hornos de fusión flash. En cada uno de esos proyectos el tema medioambiental fue uno de los asuntos más importantes.

El horno de La disputada de Chagres está ubicado en el valle de Aconcagua aproximadamente 100 km al norte de Santiago, donde concentrados de cobre se han fundido desde principios del siglo 20. La Disputada respondió a los desafíos medioambientales haciendo de ésta la

operación de fundición de cobre más limpia de Chile. Esta motivación unida con la decisión de la compañía de convertirse en una productora de cobre altamente competitiva produjo un proyecto de expansión a finales de los 80 con lo que se reemplazo el viejo horno de reverbero por un horno de fusión flash en 1994.

En Kennecott Utah Copper el viejo horno no podía cumplir con las normas medioambientales del Departamento de Calidad de Aire de Utah relativas a la emisión de dióxido de azufre. Luego de evaluar un buen número de opciones la elección final fue utilizar el proceso de fusión flash Outokumpu, junto con el nuevo convertidor flash Kennecott-Outokumpu. Las instalaciones fueron diseñadas e instaladas para tratar 1.1 millones de toneladas de concentrado de cobre y el nuevo horno fue puesto en funcionamiento en 1995. El horno convertidor flash Kennecott-Outokumpu ha logrado excelentes resultados por más de 10 años.

Una clara tendencia en los nuevos proyectos de fusión flash ha sido utilizar la tecnología de fusión flash para producir directamente cobre blíster. La conversión flash o la eliminación completa de la etapa de conversión ayudan a capturar más eficientemente el dióxido de azufre y otras emisiones contaminantes desde el horno.

2.3. Aspectos Técnicos Del Proceso [12]

2.3.1. Calentamiento hasta la ignición

Las partículas de concentrado de cobre ingresan por la parte superior del horno de fusión flash junto con aire precalentado y enriquecido en oxígeno. Para calentar el aire que entra al horno se utiliza el calor de los gases los que son recirculados desde el fondo del horno y también se utiliza el calor entregado por la combustión de combustibles auxiliaries. Bajo condiciones de operación normales la tasa de calentamiento de las partículas de concentrado es extremadamente rápida (cercana a 10.000°C/s).

La figura 2.2 muestra la evolución de temperatura para partículas de diferente tamaño que son expuestas a aire caliente a 550°C . El gráfico muestra que las partículas con tamaños menores a 20 mm alcanzan el 95% de la temperatura del gas en menos de 6 [ms]. Partículas mayores, 100 [mm], requieren tiempos considerablemente mayores (cercano a los 100 [ms]). Se espera que la ignición sea alcanzada primero por partículas de tamaños pequeños, de la combustión de ellas, se libera calor el cual aumenta la temperatura del gas y disminuye el tiempo de ignición de partículas

de tamaños mayores. Es también aparente que partículas con tamaños mayores a 200 μm podrían alcanzar la temperatura final de gas extremadamente a una velocidad extremadamente lenta.

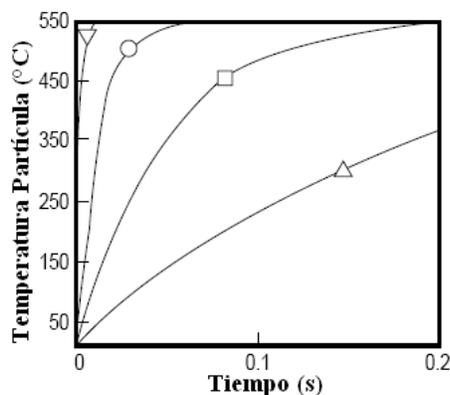


Figura 2.2. La temperatura calculada vs el tiempo de residencia de pequeñas partículas introducidas repentinamente a gas caliente a 550 °C. ∇ -20, O-50, \square -100, Δ -200 μm [12].

2.3.2 Temperaturas de ignición

Estudios experimentales han tenido por objetivo determinar la temperatura de ignición y los mecanismos de reacción. Se han realizado estudios utilizando hornos tipo drop-tube donde se puede controlar la composición de la atmósfera y la temperatura de las paredes del horno con mucha exactitud. Se han utilizado técnicas como pirometría de dos colores, estudios de imágenes a altas velocidades para obtener información acerca de la temperatura y la fragmentación de partículas fundidas mientras viajan dentro del horno [6].

El mineral de cobre de mayor importancia económica es la calcopirita (CuFeS_2). Los primeros estudios apuntaron a éste mineral y también a la pirita (FeS_2), el segundo mineral más común presente en la mayoría de los concentrados sulfurados obtenidos por flotación.

Estudios han mostrado que la calcopirita ignita a alrededor de los 480 °C y su ignición es activada por la descomposición a una etapa intermedia de solución sólida, la cual libera azufre y produce una superficie porosa abierta a la cual ingresa el oxígeno.



Cuando una partícula de calcopirita entra al horno, el metal sulfurado comienza a descomponerse. El azufre atómico reacciona con oxígeno, liberando calor, y dióxido de azufre volátil (SO_2) a la fase gaseosa. A medida que la temperatura en las partículas aumenta, las reacciones químicas se aceleran. Se libera más azufre y el hierro y el cobre son oxidados. El óxido de hierro forma una capa sólida que rodea la partícula de metales sulfurados. Los metales sulfurados

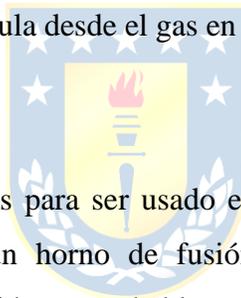
continúan sus reacciones con oxígeno formando dióxido de azufre dentro de la partícula resultando finalmente en la fragmentación de la partícula. Los fragmentos de partícula se oxidan rápidamente y una vez que todo el azufre es consumido, la reacción se detiene y la partícula rápidamente se enfría a la temperatura del gas dentro del horno. Toda esta reacción es extremadamente rápida, tomando a penas una fracción de segundo (dependiendo de la forma y tamaño de la partícula, la temperatura del gas, y la concentración de oxígeno) [6].

La pirita sufre una descomposición similar a pirrotita, la pirita ignita a alrededor de 530 °C.



2.3.3 Tasas de reacción

A pesar de que los procesos de descomposición antes de la ignición son endotérmicos, después de la ignición, las reacciones producto de la combustión son extremadamente exotérmicas. En ese momento, la temperatura de la partícula aumenta rápidamente, con energía para sobrepasar la temperatura de sus alrededores. La partícula se funde a una tasa de reacción que es limitada por la cantidad de oxígeno que llega a la partícula desde el gas en que está inmersa (figura 2.6).



2.3.4 Tamaño de las partículas

El valor de tamaño de partículas para ser usado en la modelación matemática es incierto. Toda la carga sólida introducida a un horno de fusión flash no se distribuye como granos individuales del mismo tamaño. También es probable que el número de partículas y su tamaño promedio cambien durante el viaje dentro del horno. No todas las partículas son dispersadas dentro de horno como partículas individuales de hecho se producen aglomeraciones de partículas que entran al horno. Los aglomerados se ven sometidos a reducciones de tamaño a medida que reaccionan químicamente. Simultáneamente, puede ocurrir aumento de tamaño cuando partículas fundidas colisionan entre ellas o con otras partículas sin fundir. Material de tamaño muy pequeño juega un papel importante en el proceso de aglomeración ya que se adhiere a la superficie de partículas más grandes y actúa como cemento uniendo las partículas aglomeradas. Es posible encontrar aglomerados de tamaños de cientos de micrómetros. Los aglomerados poseen una mucho más reducida relación superficie-volumen en comparación con granos más pequeños y también demoran mucho más en calentarse. Es posible que algunos de los aglomerados más grandes no tengan tiempo de llegar a la ignición antes de caer a la zona fundida en la base del horno de fusión flash.

La reducción de la cantidad de partículas que contribuyen a la formación de polvo posee una importancia económica de gran interés en la fusión flash.

Si el polvo recirculante pudiera ser reducido, se ahorraría debido a que sería necesario una menor cantidad de combustible, se podría aumentar la cantidad de concentrado dentro del horno, y disminuir costos por mantenimiento y manejo, mejorando la transferencia de calor dentro del WHB y reduciendo la formación de suciedad en el escape.

2.4. Modelos matemáticos

Los modelos matemáticos que se han desarrollado pueden ser clasificados de acuerdo a su complejidad. Algunos de los modelos matemáticos desarrollados previamente sobre la fusión flash han sido modelados como combustión de partículas individuales o asumen que la llama posee un flujo unidimensional o un flujo libre en dos dimensiones. Investigaciones matemáticas más complejas del proceso de fusión flash asumen el flujo principal como un flujo bidimensional confinado un flujo único tridimensional, o múltiples flujos tridimensionales. El proceso de conversión flash también ha sido modelado con modelos matemáticos de dos dimensiones.

Los modelos matemáticos han mejorado nuestro entendimiento de los aspectos del movimiento de flujos en la fusión flash. Se pueden manejar las complicaciones del flujo de dos fases de partículas y gas junto con las reacciones químicas, y considerar también las transferencias de masa y calor, turbulencias y radiación y las consecuencias de la alta temperatura. Para crear modelos que representen el quemador y el tubo de reacción, se deben desarrollar submodelos de las reacciones de combustión y luego integrarlos en paquetes comerciales (como PHOENICS, CFX, FIDAP, O FLUENT), los cuales son usualmente utilizados para modelar flujos de fluidos. Debido a la incertidumbre sobre el tamaño real de las partículas de concentrados, y algunas propiedades físicas, las predicciones del modelo deben ser validadas con información obtenida de modelos físicos y mediciones en plantas.

Los modelos matemáticos son utilizados tanto para control así como también para diseño e investigación. En caso de la investigación, el costo es el principal incentivo para desarrollar esos modelos. Es más barato investigar los cambios en el modelo matemático que en una planta. Situaciones que serían muy difíciles o casi imposibles de investigar experimentalmente o en una planta pueden ser investigadas con relativa facilidad.

2.4.1. Combustión de Concentrados Sulfurados

Para lograr describir las reacciones de combustión que ocurren dentro del horno, es necesario crear submodelos que consideren tanto la combustión de los concentrados como también la combustión de los combustibles auxiliares. Por ejemplo el siguiente modelo fue desarrollado para describir la combustión de la mezcla de concentrados de níquel y carbón. La carga sólida introducida al horno es una mezcla formada por granos individuales y granos compuestos de varios minerales y también aglomerados que pueden contener uno o todos los componentes de la carga. Para simplificar y modelar esta situación, se desarrollo el concepto hipotético de “partícula compuesta” la que contiene todos los componentes de la carga, en la proporción de sus tasas de alimentación individuales. La figura 2.3 representa la composición de la partícula utilizada para modelar las reacciones en el horno de fusión flash de níquel en Kalgoorlie cuando se utiliza carbón como combustible auxiliar.

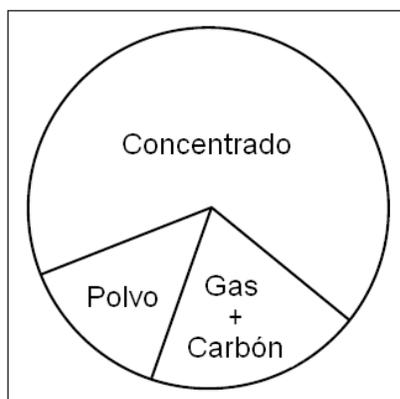


Figura 2.3. Composición partícula compuesta [12].

En este modelo simplificado, se asume que la ignición de las partículas compuestas ocurre a 500°C. Se asumió que las partículas compuestas eran inertes mientras eran calentadas hasta la temperatura de ignición. Una vez que alcanzaban la temperatura de ignición, la tasa de reacción era controlada por la difusión de oxígeno a la superficie de la partícula como se observa en la figura 2.4.

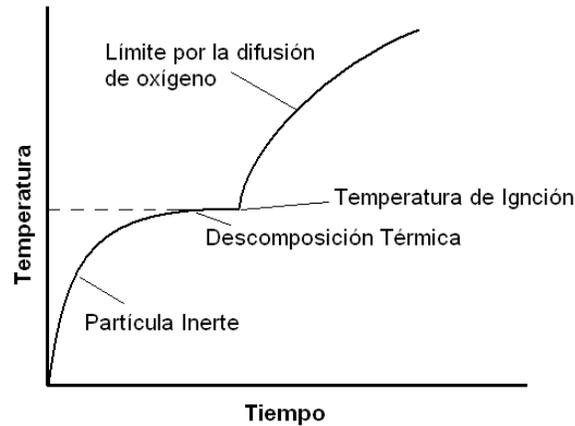


Figura 2.4. Evolución de la temperatura antes y después de la ignición [12].

2.4.2. Combustión auxiliar de carbón

En el modelo simplificado, cuando el carbón es utilizado como combustible auxiliar, la combustión de carbón es incorporada al sub-modelo de combustión de concentrados. Las reacciones de carbón y azufre en la partícula compuesta se asume que proceden de manera tal que las respectivas fracciones de son las mismas en cualquier tiempo.

2.4.3. Combustión auxiliar de gas natural

Debido a que el gas natural es mayoritariamente metano, la combustión de gas natural es modelada por la siguiente ecuación química:



El sub-modelo de combustión de gas natural ha sido desarrollado pensando en que las reacciones del gas y la partícula puedan ocurrir simultánea e independientemente. La tasa de reacción del gas es determinada por la cinética química.

Todo el calor de la reacción es liberado dentro del horno por convección y radiación. El combustible se asume que se transforma completamente en CO_2 y en H_2O .

2.4.4 Combustión auxiliar de aceite

Cuando el aceite se quema, las gotas de aceite usualmente entran al horno mediante inyectores de aceite en la salida de los quemadores o bien por entradas auxiliares de aceite adyacentes al quemador de concentrados. Las gotas de aceite son típicamente de 80 μm de diámetro.

En el modelo, las partículas de concentrado y las gotas de aceite se queman de forma independiente. Durante la reacción,



El submodelo de combustión de aceite ha sido desarrollado para que el aceite y las partículas de concentrado reaccionen simultáneamente. Especial cuidado se ha tenido al incorporar la evaporación de gotas de aceite debido al calor inicial por convección y radiación y la subsecuente combustión del aceite vaporizado en la fase gaseosa. La combustión del vapor de aceite es modelada de forma similar a la combustión de gas natural. El sub-modelo de combustión de aceite ha sido validado en términos de la longitud de llama predicha y tamaños de gotas de aceite en el horno de fusión flash Olympic Dam.

2.5 Conclusión

Nuestro entendimiento de la fusión flash de concentrados sulfurados ha sido desarrollado gracias a estudios en laboratorios, mediciones en plantas, y modelación matemática y física. Estudios en laboratorio han medido la temperatura de ignición de las partículas de concentrados, mediciones de tasas de reacción, e investigaciones sobre los efectos del tamaño de las partículas. La modelación matemática y la modelación física han contribuido a comprender los flujos de partículas, reacciones, formación de polvo y en los hornos de fusión flash.

Pese a todos los avances en la comprensión de los fenómenos que ocurren dentro de un horno de fusión flash aún existe un déficit de información experimental, la cual es necesaria como entrada para los modelos y para comprobar si los resultados que entregan los modelos matemáticos concuerdan con las mediciones hechas en laboratorios o plantas.

Motivados por la búsqueda de mejorar la eficiencia, continúa el interés por intensificar las reacciones, reducir las emisiones contaminantes y maximizar el uso del volumen de combustión del horno.

CAPÍTULO 3 DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO

3.1 Introducción

El presente capítulo tiene por objetivo describir y documentar todo lo relativo al trabajo experimental que se realizó para llevar a cabo la investigación. En él se detallan todos los aspectos técnicos referentes al armado del set-up e instrumentos utilizados. Se describen aspectos importantes del proyecto como, por ejemplo, la configuración del software de adquisición de datos espectrales OOIBase32 así como también se describe la experiencia de obtención de datos propiamente tal, en otras palabras, se presentan y describen los pasos que se siguieron para realizar las mediciones espectrales.

La sección 3.2 del capítulo corresponde a una sección teórica que entrega conceptos de combustión de llamas de hidrocarburos con principal énfasis en la combustión del gas natural (metano) ya que fue esta la elección como combustible utilizado para generar la llama utilizada como fuente de excitación para quemar los concentrados de cobre.

En la sección 3.3 se muestran los espectros de la llama de gas natural y también el espectro de la iluminación con la que se capturaron los espectros de emisión de los concentrados de cobre. De la información expuesta en la sección 3.3 se concluye que no existe contaminación lumínica externa y que las características espectrales de la llama de gas natural no interfieren con las características espectrales presentes en los espectros de emisión de concentrados de cobre.

Posteriormente en la sección 3.4.1, se presenta una detallada descripción del set-up utilizado para obtener los espectros de emisión. Se entregan las características técnicas principales de los instrumentos utilizados en el trabajo.

En la sección 3.4.2 se describe la experiencia realizada para lograr obtener la información espectral de los concentrados de cobre. En esta sección se explican todos los pasos involucrados en el armado del set-up y en la configuración del software utilizado para la adquisición de la información espectral.

3.2 Conceptos de Combustión

En vista de que para obtener los espectros emisión de los concentrados de cobre se utilizó como fuente de excitación la llama de gas natural de un mechero bunsen, se cree es necesario hacer una revisión de los principales conceptos físicos y químicos que tiene que ver con la combustión de hidrocarburos, especialmente de la combustión de metano (gas natural).

3.2.1 Proceso de Combustión [17]

La llama es la región en un medio gaseoso donde ocurre la combustión. La combustión se define como un proceso en el que la rápida oxidación de un combustible resulta en la liberación de calor y luz.

Los fenómenos de combustión son fenómenos bien conocidos y explicados en la literatura. Este proceso incluye tanto cambios químicos como físicos. En la combustión, el oxígeno O_2 del aire reacciona con el combustible para liberar la energía acumulada en sus enlaces moleculares. El combustible puede ser sólido (como pellets o carbón), líquido (como petróleo o gasolina) o gaseoso (como el gas natural). El oxidante O_2 , puede ser usado puro, o diluido en gases inertes (N_2, CO_2, H_2O). El aire es claramente el agente oxidante más común (20% aproximadamente de O_2 y un 80% de N_2).

En los procesos de combustión, no todas las mezclas aire combustible son quemadas, la llama puede propagarse a través de mezclas aire combustibles sólo dentro de ciertos rangos de composición: una mezcla pobre en combustible o una mezcla rica en combustible. La riqueza de la mezcla es definida como sigue:

1. La relación aire/combustible (AFR) o la relación combustible/aire (f):

$$AFR = \frac{M_a}{M_c} = \frac{1}{f} \quad (3.1)$$

Donde \dot{M}_a y \dot{M}_c representan la cantidad de masa, tanto de aire como de combustible, que es utilizada por unidad de tiempo (flujo másico).

2. El factor de aire Lambda (λ):

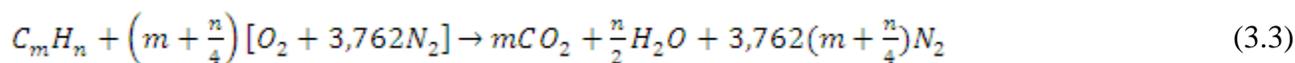
$$\lambda = \frac{M_a/M_c}{(M_a/M_c)_{esteq}} = (1 + e) = \frac{1}{\phi} \quad (3.2)$$

Donde la razón de subíndice “esteq” representa la condición de estequiometría. Esta condición corresponde a aquella en que la combustión es completa, vale decir, aquella en la cual la

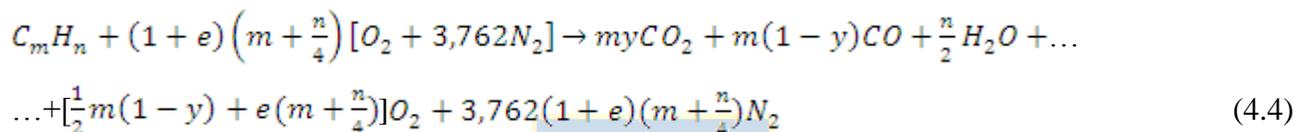
composición de los productos dada por la mezcla combustible y oxidante es completa. El factor lambda da una idea de cuánto se está alejado de la estequiometria

De la conservación de las especies durante la reacción se puede deducir la composición de los productos. A continuación se detalla el proceso de reacción química dada la combustión de un hidrocarburo de la forma $C_m H_n$:

a) Combustión completa o estequiométrica:



b) Combustión con exceso de aire:



Donde y es la fracción de m que participa en la reacción de formación de CO_2 ($(1 - y)$ pasa a formar CO), en el caso de una combustión con déficit de aire se considera $e < 0$.

3.3. Espectros Llama Gas Natural y Luces del Laboratorio

Como es de suponer los espectros capturados en el experimento descrito en la sección 3.4 corresponderán a la suma de tres espectros diferentes:

1. El espectro de emisión de los concentrados de cobre.
2. El espectro de emisión de la llama de gas natural.
3. El espectro de la luz del laboratorio.

Para lograr cuantificar la contribución de la luz del laboratorio a los espectros mostrados en el capítulo 4 se capturó la luz que entra al espectrómetro utilizando las mismas condiciones de iluminación del laboratorio utilizadas al momento de quemar los concentrados de cobre.

También se capturaron espectros de emisión de la llama de gas natural con el objetivo de poder estimar la contribución de ella al espectro de emisión de los concentrados de cobre.

El espectro de la luz del laboratorio se muestra en la sección 3.3.1.

El espectro de la llama de gas natural se muestra en la sección 3.3.2.

3.3.1 Espectro luz laboratorio

Todas las mediciones fueron tomadas en el laboratorio en condiciones de oscuridad. Se apagaron las luces del laboratorio y se protegió el experimento de toda interferencia luminosa externa. Se restringió la entrada de luz total del instrumento sólo a la luz de la llama de gas natural y la luz que emiten los concentrados de cobre con el objetivo de evitar contaminar los espectros de emisión con luz de iluminación interior.

Para capturar el espectro de la luz que entra al instrumento se utilizó un tiempo de integración de 50 [ms] y se no se habilitó la opción “Correct for Electrical Dark” del software OOIBase32. La opción “Correct for Electrical Dark” resta el ruido térmico que se produce en el arreglo foto-detector al espectro capturado que se muestra en la interfaz. El espectro de luz ambiente obtenido corresponde al promedio de 5 espectros.

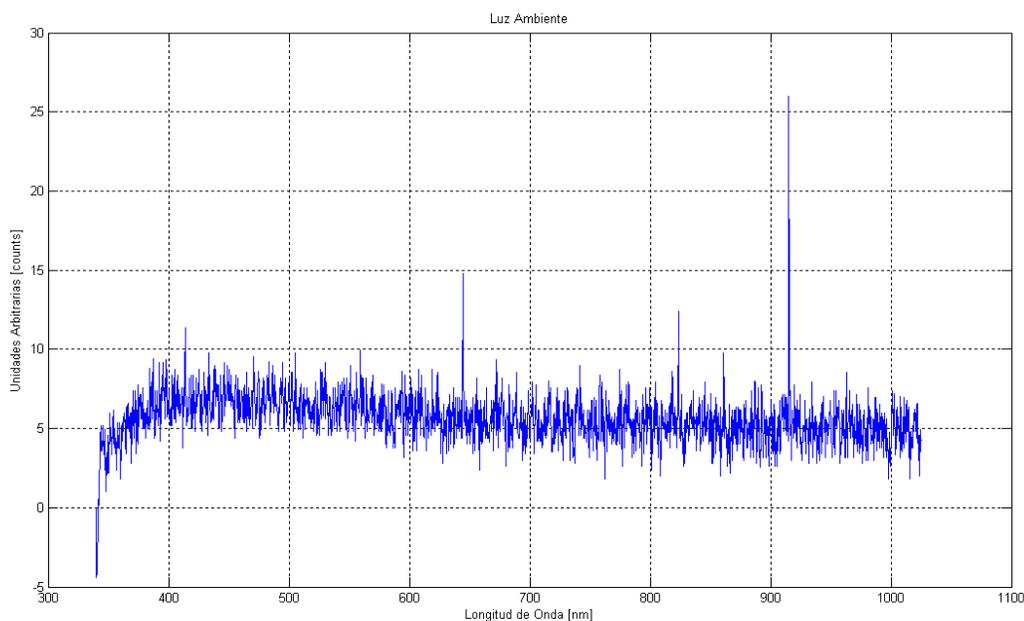


Figura 4.1. Espectro Luz que entra al USB2000.

Se observa que las longitudes de onda de los 644.5, 823.4 y 915.2 [nm] poseen valores comparativamente más altos que el promedio. Se concluye que esto se produce por un error del instrumento ya que el espectro capturado al tapar completamente la entrada del espectrómetro también posee intensidades de radiación más altas a esas longitudes de onda.

Es posible concluir de la figura 4.1 que no existe contaminación de ningún tipo de fuente luminosa externa al experimento.

4.3.2 Espectro Llama Gas Natural.

Para capturar el espectro de emisión de la llama de gas natural se utilizó un tiempo de integración de 50 [ms] y no se habilitó la opción “Correct for Electrical Dark” del software OOIBase32. El espectro obtenido (figura 3.2) corresponde al promedio de seis espectros.

Se utilizó la misma relación aire combustible que la utilizada para quemar los concentrados de cobre (exceso de aire).

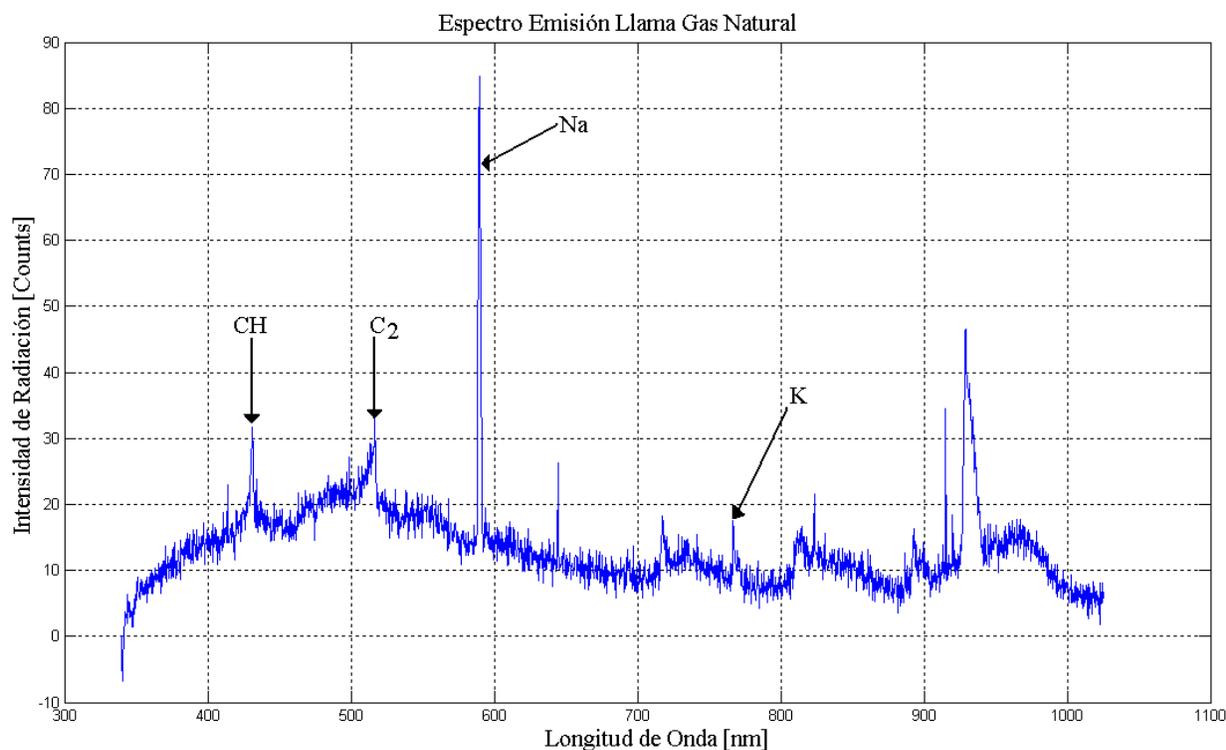


Figura 3.2. Espectro Emisión Llama Gas Natural.

En la figura 3.2 se observan claramente la banda de CH centrada en los 430 [nm], la banda del C₂ centrada en los 516 [nm], las líneas dobles de emisión del sodio a los 589.0 y 589.6 [nm] y también se observan aunque débilmente las líneas dobles de emisión del potasio a los 767 y 769 [nm].

De la figura 3.2 se observa que las características espectrales observadas en el espectro de emisión de la llama de gas natural no interfieren con las características de los espectros de emisión mostrados en el capítulo 4, ya que la ubicación de los radicales CH y C₂ no coincide con ninguna de las líneas ni bandas de emisión identificadas en el capítulo 4.

3.4 Set-Up Experimental

En la sección 3.4.1 se describe el set-up experimental utilizado para recolectar la información espectral de la combustión de partículas de concentrado de cobre.

En la sección 3.4.2 se describe la experiencia de recolección de información espectral propiamente tal. Se detallan las variables de adquisición configuradas en el software OOIBase32, por ejemplo: el tiempo de integración utilizado, corrección de ruido térmico y las opciones de adquisición automática de espectros.

El anexo A presenta información técnica del espectrómetro utilizado en el experimento.

3.4.1 Set-up Experimental

Para lograr capturar los espectros de emisión de los concentrados de cobre se montó el set-up experimental mostrado en la figura 3.3.

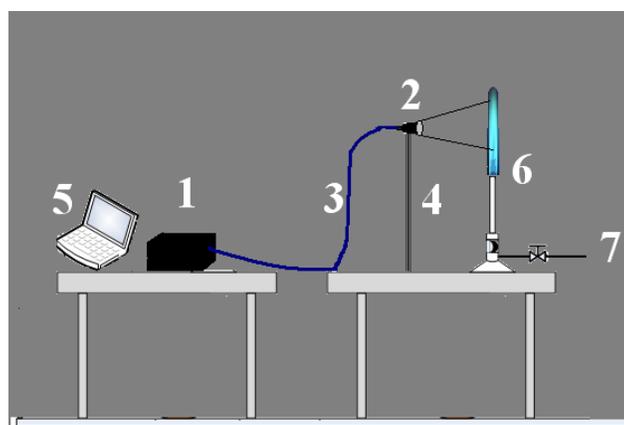


Figura 3.3 Set-up experimento

1. Espectrómetro USB2000 de Ocean Optics.
2. Lente colimador 74 uv-vis.
3. Fibra óptica QP-400 uv-vis de Ocean Optics.
4. Soporte lente colimador
5. PC con el software OOIBase32.
6. Mechero Bunsen.
7. Línea de gas natural.

Espectrómetro USB2000 de Ocean Optics.

Para realizar las mediciones espectrales de la llama de concentrados de cobre se utilizó el espectrómetro USB2000 de OceanOptics Inc. Este instrumento es un espectrómetro que utiliza como elementos foto-detectores un arreglo lineal de 2048 elementos semiconductores de silicio con tecnología CCD.

En el apéndice A, se entregan más características técnicas de este instrumento. Por el momento se muestra un esquema del espectrómetro y una tabla que donde se describen sus principales sus componentes.

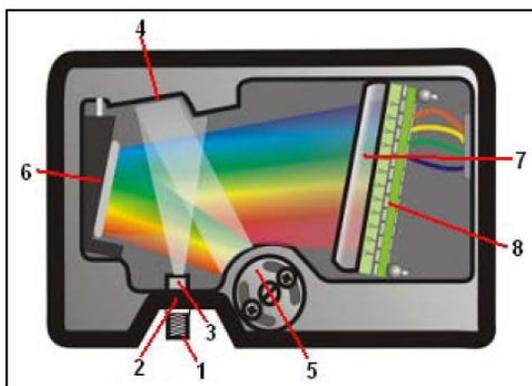


Figura 3.4. Vista esquemática espectrómetro USB2000 de Ocean Optics Inc. [29].

A continuación, en la tabla 3.1, se describen las partes fundamentales del espectrómetro USB2000 Ocean Optics Inc.

Tabla 3.1 Descripción elementos USB2000.

Ítem	Nombre	Descripción
1	Conector SMA	El conector SMA sirve para conectar la fibra óptica al instrumento
2	Slit	El Slit es la una pieza rectangular que sirve para restringir la cantidad de luz que entra al instrumento.
3	Filtro	El filtro es utilizado para restringir el paso de luz para ciertas longitudes de onda.
4	Espejo Colimador	El espejo colimador tiene por función dirigir la luz a la rejilla de difracción para que sea descompuesta en las longitudes de onda constituyentes.
5	Rejilla Difracción	La rejilla de difracción descompone la luz que entra al instrumento en sus longitudes de onda constituyentes.
6	Espejo de enfoque	El espejo de enfoque dirige la luz descompuesta por la rejilla de difracción al detector CCD.
7	Detector L2	El detector L2 es un artículo opcional que mejora la eficiencia del instrumento en aplicaciones en que se trabaja con luz de poca intensidad.
8	Detector CCD	El detector CCD colecta la luz enfocada por el espejo colimador. Cada pixel del detector corresponde a una longitud de onda de luz.

Fibra óptica QP-400 uv-vis.

La fibra óptica tiene por función transmitir la luz desde la fuente, en este caso, la llama de concentrados de cobre al detector (USB2000).

La fibra óptica utilizada corresponde a la QP400 uv-vis de Ocean Optics. La fibra óptica posee una curva de atenuación característica, la cual es mostrada en la figura 3.5.

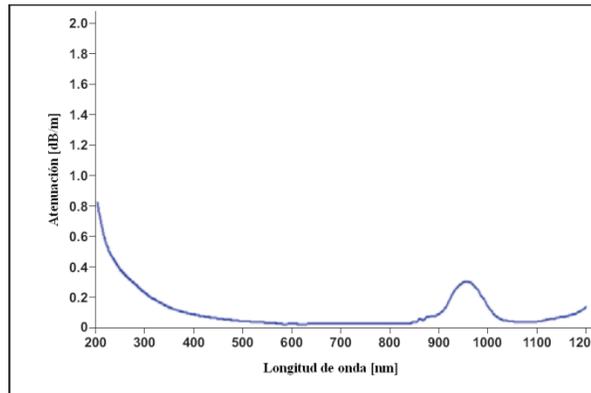


Figura 3.5 Curva de atenuación fibra óptica QP-400 [31].

Lente Colimador uv-vis.

El lente colimador tiene por función recolectar la luz y ordenar los rayos divergentes de la fuente de emisión a rayos de luz paralelos. El lente colimador utilizado fue el 74-UV el cual posee una buena transmisión de los 200 a los 2000 [nm].

Software OOIBase32.

Para la adquisición de datos se utilizó el software OOIBase32 de la empresa Ocean Optics. Corresponde a un software que en tiempo real adquiere, despliega y procesa datos espectrales, opera el espectrómetro y los accesorios, y controla los parámetros del sistema. Este software está diseñado para poder realizar funciones de procesos de señales en experimentos de absorción, transmisión, reflexión y emisión.

El software cuenta con varias opciones para controlar condiciones de adquisición como por ejemplo la selección del tiempo de integración y opciones de disparo. En el aspecto de procesado de la señal tiene opciones de promedio de señal, corrección de altas desviaciones, disminución de señales eléctricas desconocidas, así como funciones de despliegue de la información en pantalla en tiempo real de la señal. Otras de las funciones son el uso de corrección de señal de ruido eléctrico, corrección de luz, corrección no linealidad, promedio de señales y boxcar smoothing (filtro de suavizado). Las funciones de control del trigger (disparador) pueden ser: externo, por software, y/o ninguno. Puede procesar hasta 8 canales simultáneamente y procesarlos en una misma pantalla o en varias individualmente.

3.4.2 Descripción de la experiencia

En esta sección se explica cómo se tomaron las mediciones. Se explica cómo se armó el set-up; también se explican los pasos involucrados en la recolección de datos espectrales.

Para armar el set-up experimental se siguieron los siguientes pasos:

1. Se conectó el mechero a la línea de gas natural del laboratorio.
2. Se ajustó el lente colimador a la fibra óptica. Se fijó el lente colimador al soporte a una distancia aproximada de 6[cm] del centro de la llama.
3. Se conectó la fibra óptica al espectrómetro USB2000 y posteriormente se conectó el USB2000 al PC utilizando la conexión USB.
4. Se configuraron los parámetros de adquisición del software OOIBase32 (tiempo de integración, corrección de ruido térmico y opciones de guardado automático de espectros).

Se trabajó con una llama con exceso de aire con el fin de no generar la componente de radiación continua proveniente de las partículas de hollín que existe en el espectro de emisión de una llama de metano con exceso de combustible. Si no se trabajara con una llama de mezcla rica en aire la radiación continua generada por las partículas de hollín interferiría con la radiación generada por las partículas de concentrado de cobre.

Para la adquisición de los espectros se utilizó el software OOIBase32, un tiempo de integración de 50 [ms] y también se configuró la adquisición automática de datos dejando un pequeño tiempo de 2 segundos de desfase entre el momento en que se da inicio la adquisición de datos y el momento en el que software comienza a guardar los espectros con el fin de crear una ventana de tiempo para lograr situar la cucharilla con los concentrados de cobre sobre la llama. Cada prueba duró en total 6 segundos de los cuales 2 corresponden al desfase programado inicial y los restantes 4 segundos corresponden al tiempo en que se capturaron los espectros de emisión.

Para obtener los espectros de emisión de los concentrados de cobre se procedió a dejar caer pequeñas cantidades de concentrado de cobre directamente a la llama de gas natural. Se utilizó una cucharilla de laboratorio para tomar los concentrados y un par de pinzas empujarlos desde la cucharilla y dejarlos caer a la llama.

Es importante destacar que antes de capturar los espectros se capturó el espectro de la llama de metano para cada una de las mediciones realizadas con el objetivo de cuantificar la contribución de pequeñas muestras de concentrados de cobre presentes en el mechero antes de realizar los experimentos.

CAPÍTULO 4 PRESENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROS DE EMISIÓN CONCENTRADOS DE COBRE

4.1 Introducción

En este capítulo se presenta toda la información espectral, en forma de espectros de emisión, obtenida experimentalmente de la forma descrita en el capítulo 3.

Se caracterizan los espectros de emisión de los concentrados de cobre en base las líneas de emisión atómicas y las bandas de emisión moleculares presentes en ellos.

La sección 4.2.1 del capítulo tiene por objetivo dar una explicación del concepto de línea de emisión atómica y como éste puede ser utilizado para identificar la presencia de elementos químicos en sustancias complejas. Luego, en las secciones 4.2.2 a la 4.2.4, se recopilan las líneas de emisión atómicas de los elementos químicos: Cobre, Hierro y Azufre desde la base de datos del NIST. Se recopilan dichas líneas de emisión ya que el cobre, el hierro y el azufre son los elementos más abundantes presentes en los concentrados de cobre.

En las secciones 4.2.5 a la 4.2.9 se concluye que las líneas de emisión observadas en los espectros corresponden a la presencia de Sodio, Litio, Potasio, Rubidio y Bario. También se presentan las líneas de emisión atómicas del Sodio, Litio, Potasio, Rubidio y Bario con mayor intensidad relativa recopiladas de la base de datos del NIST. Se recopilaron sólo las líneas de emisión que están dentro del rango espectral del instrumento.

En la sección 4.3 se caracterizan las bandas de emisión moleculares presentes en los espectros capturados. En esta sección se lograron identificar las bandas moleculares causadas por la presencia de las siguientes moléculas de cobre: CuO , CuOH y CuH . Además se lograron identificar tres bandas moleculares causadas por el monohidróxido de bario (BaOH).

En la sección 4.5 del capítulo se discute la relación entre la información espectral obtenida con el espectrómetro USB2000 y la información que se puede obtener a simple vista observando el color de la llama, relacionada con los componentes que se están quemando.

Gracias a la información obtenida con el espectrómetro es posible identificar inequívocamente que especies presentes en los concentrados de cobre entregan coloración a la llama.

4.2 Líneas de Emisión Atómicas presentes en los Espectros de Emisión de los concentrados de cobre

5.2.1 Líneas de Emisión [18]

En espectroscopia se sabe que cada elemento posee líneas de emisión características. En esta sección se explica brevemente a que se debe que cada elemento químico posea un espectro de emisión propio y único.

La radiación electromagnética es emitida o absorbida cuando un átomo o molécula se mueve desde un nivel energético a otro nivel energético. Si la energía del átomo disminuye por una cantidad ΔE , el átomo emite, o irradia, un cuanto de radiación electromagnética, llamado *fotón*, cuya frecuencia ν está dada por la ecuación:

$$\Delta E = h\nu \quad (4.1)$$

Donde h es la constante de Planck: $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ [Js]. Similarmente, si un átomo recibe o absorbe un fotón de una frecuencia ν , su energía se incrementa $\Delta E = h\nu$.

El modelo clásico describe un átomo como un núcleo rodeado por una nube de electrones. El núcleo está formado por Z protones, cada uno con una carga eléctrica $+e$ y N neutrones eléctricamente neutros; Z es el número de carga de un átomo y $A = Z + N$ es su número de masa. Un átomo neutral posee tantos electrones (carga $-e$) como protones.

Un nivel energético de un átomo, usualmente se refiere a un nivel de energía de sus electrones. La energía E de un electrón no puede tomar valores arbitrarios; sólo ciertos valores de energía son permitidos: los niveles energéticos son *cuantizados*. Un átomo puede emitir o absorber radiación solo a ciertas frecuencias ν_{if} correspondientes a diferencias de energía de un estado inicial y final i y f : $|E_i - E_f| = h\nu_{if}$. Esto genera el espectro de emisión, específico para cada elemento.

En base a lo expuesto, principalmente en el párrafo anterior, se observa que es posible identificar la presencia de elementos químicos en sustancias mediante sus líneas de emisión.

Se sabe que los principales elementos presentes en los concentrados de cobre son Cobre (Cu), Hierro (Fe) y Azufre (S). Por este motivo, previamente a la captura de los espectros en el laboratorio, se realizó una recopilación de las líneas de emisión características de cada uno de los tres elementos: Cu, Fe, S en el rango espectral de los 400 a los 1000 [nm] desde la base de datos del NIST.

Sin embargo en las pruebas experimentales realizadas no fue posible identificar ninguna línea de emisión ni del cobre, ni del hierro ni del azufre.

Las líneas de emisión encontradas en los espectros de emisión de concentrados de cobre capturados corresponden a los metales alcalinos: sodio, litio, potasio, rubidio, además del metal alcalinotérreo bario. Estos elementos son muy comunes en experimentos de espectroscopia a la llama (los metales alcalinos principalmente) debido a que no se necesitan temperaturas muy altas para excitar sus electrones a niveles de energía superiores ya poseen energías de ionización bajas lo que los hace ser elementos fácilmente identificables en experimentos de espectroscopia de emisión utilizando llamas de temperaturas bajas.

Para lograr identificar las líneas de emisión atómicas observadas en los espectros capturados se realizó una búsqueda en la literatura científica relacionada a estudios de espectroscopia de emisión. Se logró identificar cada una de las líneas de emisión encontradas como consecuencia de la presencia de los elementos: Sodio, Litio, Potasio, Rubidio y Bario.

Para identificar cuáles son los elementos causantes de las líneas de emisión observadas en los espectros se utilizaron primero las siguientes referencias [4] y [7]. Estos estudios fueron importantes en la identificación ya que en ellos se utilizó el mismo espectrómetro que se utiliza en este estudio el USB2000 de OceanOptics. La referencia [3] se utilizó para identificar la línea de resonancia atómica del bario ubicada a los 553.6 [nm]. También se utilizó la referencia [19] para la identificación de Rubidio ya que en ese estudio también se utilizó una llama de metano como fuente de excitación.

Se utilizó la base de datos del NIST [20], National Institute of Standards and Technology, para confirmar la identificación de los elementos alcalinos en base a sus líneas de emisión.

A continuación, en las secciones 4.2.2 a la 4.2.4, se muestran las principales líneas de emisión atómicas del Cobre, Hierro y del Azufre, obtenidas de la base de datos del NIST.

4.2.2 Líneas de emisión Cobre

Se realizó una búsqueda de las líneas de emisión del cobre en la base de datos del NIST. En total se encontraron 20 líneas de emisión, comprendidas entre los 400 y los 1000 [nm]. La línea de emisión con mayor intensidad relativa posee una intensidad de 2500. Se encontraron en total diez líneas de emisión de cobre con una intensidad de radiación relativa mayor o igual a 1500. Dichas líneas de emisión se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Líneas de Emisión Cobre entre los 400-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
406.264	2000
465.112	2000
510.554	1500
515.324	2000
521.820	2500
529.252	1650
570.024	1500
578.213	1500
793.313	1500
809.263	2000

Al realizar una búsqueda entre los 300 y los 400 [nm] se encontraron 22 líneas de emisión. De las líneas encontradas en esta región espectral, las de mayor intensidad poseen una intensidad relativa de 10000. Estas líneas están ubicadas en los 324.7 y 327.4 [nm]. Todas las demás líneas de emisión poseen una intensidad relativa mayor a 1400 y de ellas seis poseen una intensidad mayor o igual a 2000.

Tabla 4.2. Líneas de Emisión Cobre entre los 300-400 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
301.084	2000
303.610	2500
306.341	2500
310.860	2000
324.754	10000
327.396	10000
330.795	2500
353.038	2000

En la referencia [21] se realizó un estudio de fotometría a la llama para calcular la concentración de Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr y Al en agua utilizando una llama de una mezcla de oxígeno-hidrógeno como fuente de excitación. En ese estudio se utilizó la línea de emisión de los 342.7 [nm] para calcular la concentración de cobre en el agua, sin embargo, en la presente investigación no fue posible distinguir esa línea de emisión para el espectro de emisión de los concentrados de cobre estudiados.

Se cree que la mejor posibilidad de detectar la presencia de cobre por sus líneas de emisión sería utilizando la línea de los 324.754 o la de los 327.396 [nm], pero utilizando un instrumento con una mayor sensibilidad espectral en esa sección de la región ultravioleta.

5.2.3 Líneas de Emisión Hierro

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Hierro en la base de datos del NIST. Se encontraron en total 2922 líneas de emisión, comprendidas entre los 400 y los 1000 [nm]. La línea de emisión con mayor intensidad relativa posee una intensidad de 1020000. En total se encontraron once líneas de emisión con una intensidad relativa mayor o igual a 500000.

Tabla 4.3. Líneas de Emisión Hierro entre los 400-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
404.58122	1000000
406.35939	830000
407.17377	710000
427.17602	630000
430.79020	630000
432.57616	830000
440.47501	810000
516.74881	760000
526.95370	1020000
532.80383	740000
649.49800	870000

Al realizar una búsqueda entre los 300 y los 400 [nm] se encontraron 1864 líneas de emisión. De las líneas encontradas en esta región espectral, las de mayor intensidad poseen una intensidad relativa de 2510000. Se encontraron en total 18 líneas de emisión con una intensidad relativa mayor o igual a 1000000.

Tabla 4.4. Líneas de Emisión Hierro entre los 300-400 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
344.06057	1350000
344.09885	1290000
347.54500	1200000
349.05738	1320000
363.14629	1150000
370.55658	1290000
372.25627	1290000
373.33173	1000000
374.55610	2510000
374.58993	1100000
374.82619	1910000
374.94851	1150000
382.44435	1000000
385.63713	1100000
387.85730	1290000
389.97071	1070000
392.29115	1000000
393.02964	1150000

En la referencia [21] se utilizó la longitud de onda de los 372 [nm] para calcular la concentración de hierro en el agua. Nuevamente, como en el caso del cobre, para lograr identificar la presencia de hierro mediante los espectros de emisión sería necesario mejorar la sensibilidad del set-up en la región ultravioleta.

5.2.4 Líneas de Emisión Azufre

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Azufre en la base de datos del NIST. Se encontraron en total 195 líneas de emisión, comprendidas entre los 300 y los 1000 [nm]. La línea de emisión con mayor intensidad relativa posee una intensidad relativa de 1500. Del total de líneas de emisión encontradas sólo seis poseen una intensidad relativa mayor o igual a 200.

Tabla 4.5. Líneas de Emisión Azufre entre los 300-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
921.2865	1500
922.8092	1050
923.7538	810
941.3460	200
942.1930	200
943.7110	200

En los espectros de emisión capturados no fue posible encontrar líneas de emisión ni del cobre ni del hierro ni del azufre.

Se cree que existen principalmente dos motivos por los cuales no fue posible observar las líneas de emisión del cobre, hierro o del azufre:

1. Principalmente debido a que la temperatura de la llama de gas natural no es tan alta como para lograr excitar los electrones del cobre, hierro o del azufre a niveles de energía superiores.
2. La segunda razón se cree que es debido a la sensibilidad espectral del conjunto espectrómetro-fibra óptica es baja en torno a las longitudes de onda menores que 400 [nm] y mayores a 900 [nm]. Se cree que es necesaria una mayor sensibilidad espectral en la zona de los 300 a los 400 [nm] para lograr observar las líneas de emisión del cobre y del hierro y para el caso del azufre se cree que es necesario mejorar la sensibilidad en la zona del infrarrojo cercano, entre los 900 a los 1000 [nm] para lograr observar las líneas de emisión mostradas en la tabla 4.5.

En las secciones 4.2.5 hasta la 4.2.9 se identifican las líneas de emisión atómicas presentes en los espectros de emisión de los concentrados de cobre ubicadas a los 553.6 [nm], 589.0 [nm], 589.6 [nm], 670.8 [nm], 767.0 [nm], 769.0 [nm], 780.0 [nm] y 794.8 [nm] (figura 4.1).

4.2.5 Líneas de Emisión del Sodio

En espectroscopia se sabe que el átomo de sodio emite luz a los 589.0 y los 589.6 [nm]. Estas líneas son muy conocidas en experimentos de espectrometría de emisión, particularmente en espectrometría de emisión a la llama ya que no se requiere de temperaturas muy altas para excitar el átomo de sodio. Estas líneas de emisión son las llamadas líneas D1 de Fraunhofer, ubicada a los 589.6 [nm], y la línea D2 de Fraunhofer, ubicada a los 589.0 [nm]. Las líneas D1 y D2 de Fraunhofer se pueden observar claramente como líneas de absorción en el espectro solar.

En los espectros de emisión obtenidos experimentalmente las líneas de emisión de sodio no pueden resolverse claramente como dos líneas de emisión individuales debido a la poca resolución del instrumento.

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Sodio en la base de datos del NIST. Se encontraron en total 180 líneas de emisión, comprendidas entre los 400 y los 1000 [nm]. Las líneas de emisión con mayor intensidad relativa poseen una intensidad de 80000 y 40000, correspondientes a las líneas de emisión de los 589.0 y los 589.6 [nm]. Del total de líneas de emisión encontradas, sin contar las líneas D1 y D2, solo tres poseen una intensidad relativa mayor a 100.

Tabla 4.6. Líneas de Emisión Sodio entre los 400-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
418.55	150
443.23	310
507.12	270
589.0	80000
589.6	40000

La presencia de sodio en pruebas a la llama es revelada por la coloración amarilla que éste entrega al ser quemado [22].

4.2.6 Líneas de Emisión del Litio

La presencia de litio en los concentrados de cobre se delata debido al hecho de que en los 670.8 [nm] se observa una línea de emisión característica de dicho elemento. De los cuatro elementos identificados por sus líneas de emisión, el litio es el que posee la línea de emisión más débil.

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Litio en la base de datos de NIST. Se encontraron en total 90 líneas de emisión, comprendidas entre los 300 y los 1000 [nm]. Las líneas de emisión con mayor intensidad relativa poseen una intensidad de 3600. Del total de líneas de emisión encontradas sólo cuatro poseen una intensidad relativa mayor a 320. Todas las demás líneas de emisión encontradas tienen una intensidad relativa menor a 50.

Tabla 4.7. Líneas de Emisión Litio entre los 300-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
610.354	320
610.365	320
670.776	3600
670.791	3600

Al observar detenidamente los espectros de emisión capturados y de la información entregada en la tabla 5.7 se concluye que la línea de emisión observada a los 670.8 [nm] en los gráficos corresponde en realidad a dos líneas de emisión del litio ubicadas en los 670.776 y 670.791 [nm].

En pruebas a la llama la presencia de litio es delatada porque entrega una coloración carmesí a la llama [22]. Sin embargo, en los espectros capturados, se observó que las líneas de emisión de litio poseen una intensidad de radiación muy pequeña por sobre la componente continua de radiación por lo que no debería entregar una coloración apreciable a la llama.

4.2.7 Líneas de Emisión del Potasio

Las líneas de emisión observadas en los 767 y 769 [nm] corresponden a dos líneas de emisión características del potasio. Es posible separar las dos líneas de emisión en espectros en los cuales la intensidad de las líneas no es muy alta. Cuando la intensidad de dichas líneas de emisión es muy grande como por ejemplo en la figura 1 no es posible resolver claramente ambas líneas como dos líneas de emisión individuales.

Estas líneas de emisión, como en el caso de las líneas D1 y D2 de sodio son muy comunes en experimentos de espectroscopia de emisión.

Las líneas de emisión de potasio junto con las líneas de emisión D1 y D2 de sodio son las líneas que poseen la mayor intensidad en los espectros capturados.

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Potasio en la base de datos del NIST. Se encontraron en total 115 líneas de emisión, comprendidas entre los 400 y los 1000 [nm]. Las líneas de emisión con mayor intensidad relativa poseen una intensidad de 25 y 24 correspondientes a las líneas de emisión de los 767 y 769 [nm] respectivamente. Del total de líneas de emisión se encontraron diez líneas de emisión que poseen una intensidad relativa mayor o igual a 15.

Tabla 4.8. Líneas de Emisión Potasio entre los 300-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
404.4136	18
404.7208	17
578.2384	16
580.1752	17
581.2148	15
583.1887	17
691.1084	19
693.8767	20
766.4899	25
769.8964	24
959.5700	15

En pruebas a la llama la presencia de potasio en la mezcla analizada es delatada porque este elemento químico entrega una coloración violeta pálido a la llama [22].

4.2.8 Líneas de Emisión del Rubidio

Las líneas de emisión de los 780 y los 794.8 [nm] son causadas por la presencia de rubidio [4]. Las líneas de emisión del rubidio de los 780 y 794.8 [nm], al estar un poco más lejos del límite rojo del espectro visible, no aportan una significativa coloración a la llama.

En la referencia [19] se utilizó una llama de metano para detectar la presencia de Rubidio en muestras de agua mineral y de muestras de agua de pozo por espectroscopia de emisión. En ese estudio se observó que la mejor línea de emisión para detectar la presencia de éste elemento era la línea de los 780 [nm]. Este resultado también se observa en nuestro experimento ya que de las dos líneas de emisión atómica de Rubidio observadas la línea de 780 [nm] posee la mayor intensidad.

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión de Rubidio en la base de datos de NIST. Se encontraron en total 77 líneas de emisión, comprendidas entre los 300 y los 1000 [nm]. La línea de

emisión con mayor intensidad relativa posee una intensidad de 90000. Del total de líneas de emisión encontradas sólo cuatro poseen una intensidad relativa mayor a 500.

Tabla 4.9. Líneas de Emisión Rubidio entre los 300-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
420.18	1000
421.55	500
780.02	90000
794.76	45000

En el experimento realizado en [4] se observaron estas líneas de emisión, sin embargo, al quemar los concentrados de cobre sólo se observaron las líneas de emisión de los 780.02 y los 794.76 [nm].

Al realizar pruebas a la llama el rubidio entrega una tonalidad violeta pálido a la llama [22]. Se cree que esto se debe a las luz emitida a las longitudes de onda de los 420.18 y los 421.55 [nm] ya que las longitudes de onda de los 780.02 y 794.76 caen fuera del espectro visible situándose en el infrarrojo cercano y por ello no deberían entregar coloración a la llama.

4.2.9 Líneas de Emisión del Bario

En los espectros de emisión capturados fue posible observar tres bandas moleculares ubicadas en los 494 [nm], 510 [nm] y 524 [nm] generadas por la molécula BaOH [3]. Debido a que en los espectros de emisión se observan bandas de emisión del bario, se procedió a buscar con mayor cuidado líneas de emisión atómicas del bario. Utilizando la referencia [3] y también la base de datos del NIST se logró identificar sólo una línea de emisión (de una intensidad muy débil) presente en los espectros de emisión ubicada en los 553.5 [nm], la cual se sabe es causada por la presencia de bario.

Se realizó una búsqueda de líneas de emisión del Bario en la base de datos del NIST. Se encontraron en total 206 líneas de emisión. Del total de líneas de emisión encontradas, la mayor posee una intensidad relativa 1830 y está ubicada en los 553.6 [nm]. La ubicación de esta línea de emisión indica que el cambio sutil observado en los espectros de emisión en los 553.6 [nm] puede deberse a la presencia de bario.

A continuación en la tabla 5.10 se recopilan las líneas de emisión con intensidad relativa igual o mayor a 800. De las 206 líneas de emisión encontradas nueve poseen una intensidad relativa mayor a 800.

En pruebas a la llama el bario entrega una coloración verde amarillenta [22].

Tabla 4.10. Líneas de Emisión Bario entre los 300-1000 [nm] [20].

Longitud de Onda [nm]	Intensidad Relativa
350.11	860
553.54	1830
606.31	840
611.07	880
634.16	900
648.29	1770
649.87	1060
652.73	890
728.02	1280

4.3 Bandas de Emisión Moleculares presentes en los Espectros de Emisión de los Concentrados de Cobre

En los espectros de emisión capturados se han identificado estructuras espectrales discretas que se superponen a la componente continua de los espectros de emisión. Dichas estructuras discretas se han identificado como bandas de emisión moleculares creadas por las moléculas de cobre: CuH, CuOH y CuO así como también por la molécula de bario BaOH. En las dos secciones siguientes (4.3.1 y 4.3.2) se identifican dichas bandas de emisión moleculares.

4.3.1 Bandas de Emisión Moleculares del Cobre [3]

En estudios previos y particularmente en la investigación [3] se ha identificado a la molécula CuH como la responsable de las bandas moleculares centradas en los 428, 435 y 444 [nm]. Sin embargo en la presente investigación sólo se ha logrado observar la banda centrada en los 428 [nm]. Esta banda molecular posee una intensidad de radiación muy pequeña.

El monohidróxido de cobre CuOH es responsable del sistema de bandas que van desde los 535 a los 555 [nm] y 615 a los 625 [nm] [3]. Es interesante observar la gran cantidad de radiación emitida por el sistema de los 535-555 [nm], ubicado en la zona verde del espectro visible. Todas las demás bandas moleculares encontradas poseen intensidades de radiación muy inferiores a ella.

En la referencia [23] también se observa el sistema de bandas causados por la molécula CuOH y la banda molecular de CuH centrada en los 428 [nm].

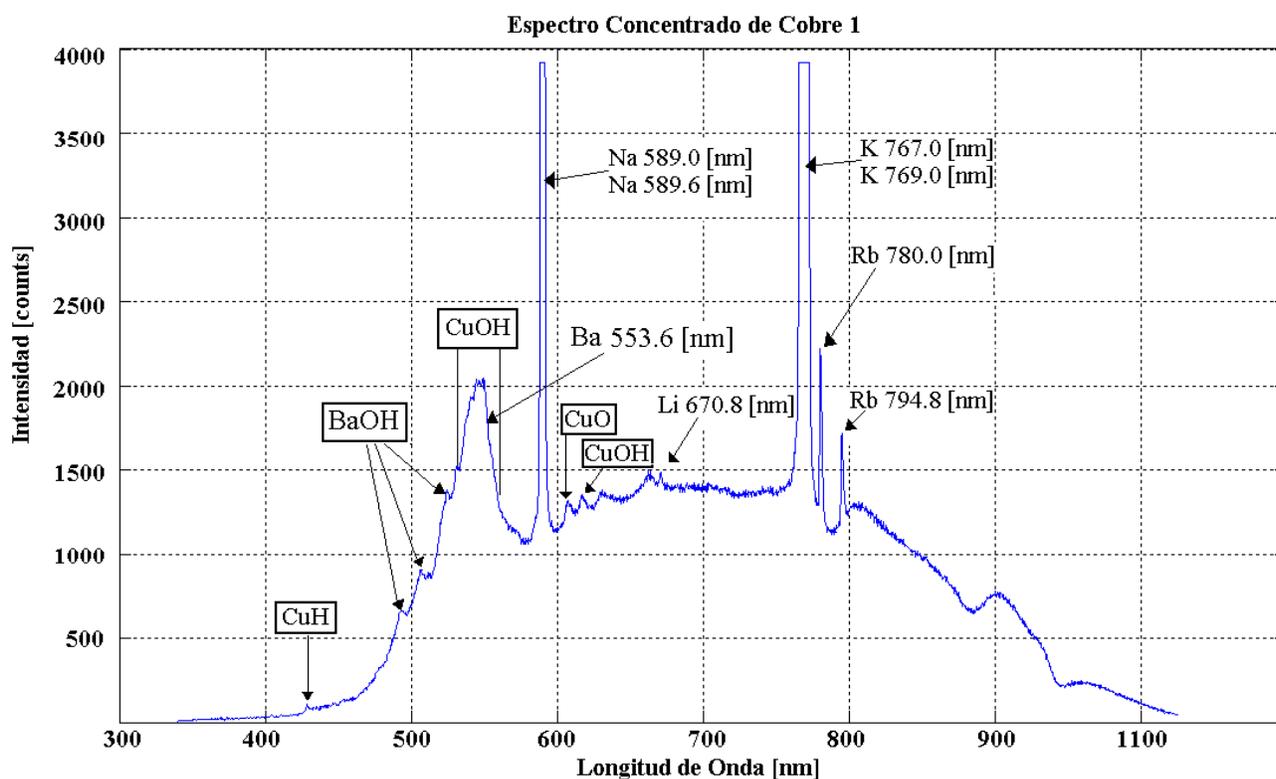
El sistema de bandas moleculares que va desde el 605 a los 615 [nm] se sabe es causado por el monóxido de cobre CuO [3].

4.3.2 Bandas de Emisión Moleculares del Bario [3]

Utilizando la referencia [3] es posible identificar las tres bandas moleculares centradas en los 494 [nm], 510 [nm] y en los 524 [nm]. Estas bandas de emisión, así como todas las demás bandas y líneas de emisión identificadas, existen en los espectros de emisión de los seis concentrados de cobre estudiados.

La existencia de bario en las muestras de concentrados de cobre no debería ser delatada por un cambio de coloración apreciable a la llama debido a que las intensidades relativas de sus líneas y bandas de emisión son muy pequeñas en comparación con otras especies como por ejemplo el sodio y el cobre.

En la figura 4.1 se presenta un espectro de emisión correspondiente al concentrado de cobre 1. En ella se identifican todas las características comentadas en las secciones anteriores. Las bandas de emisión aparecen encerradas en rectángulos para diferenciarlas de las líneas de emisión.



4.4 Espectros de Emisión Concentrados de Cobre

En esta sección del informe se presentan los espectros de emisión capturados para las seis muestras estudiadas. En los gráficos es posible observar que las líneas de emisión atómicas y las bandas de emisión moleculares descritas en las secciones 4.2 y 4.3 son características comunes a todos los espectros de emisión capturados. Cada figura corresponde a un gráfico 3d en el que se grafican 10 espectros de emisión capturados utilizando un tiempo de integración de 50 [ms].

Espectros Concentrado Cobre 1 cada 50 ms

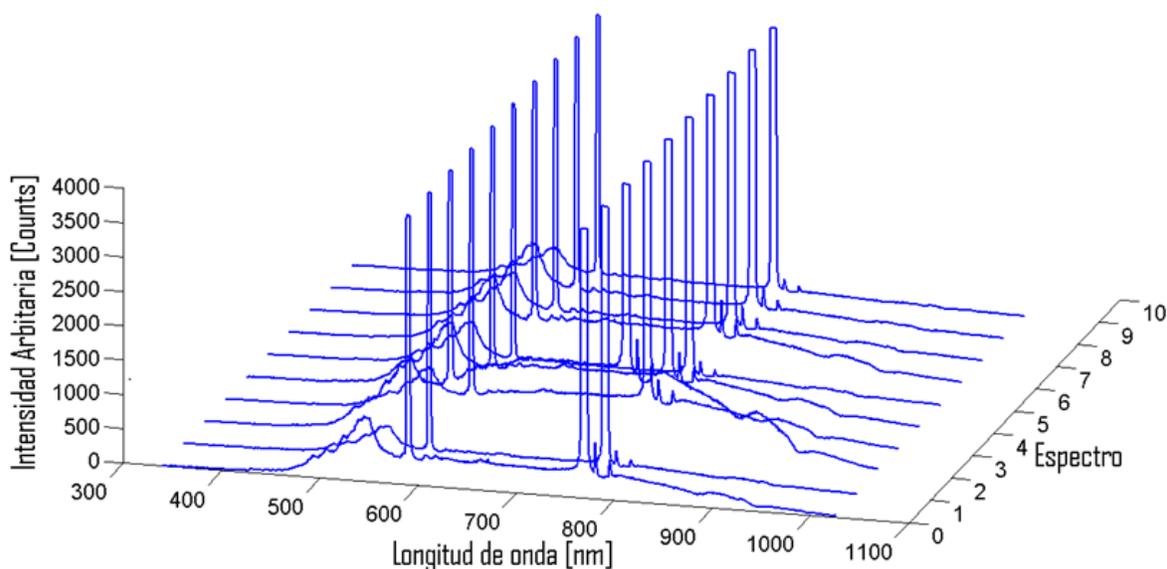


Figura 4.2. Espectros de Concentrado de Cobre 1 obtenidos cada 50 [ms].

Espectros Concentrado Cobre 3 cada 50 ms

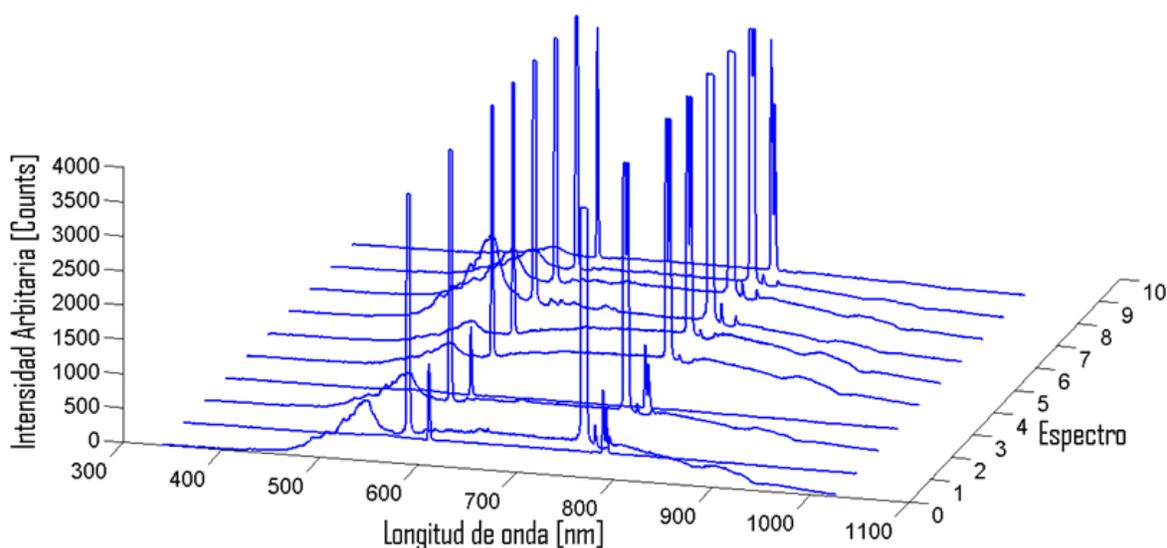


Figura 4.3. Espectros de Concentrado de Cobre 3 adquiridos cada 50 [ms].

Espectros Concentrado Cobre 6 cada 50 ms

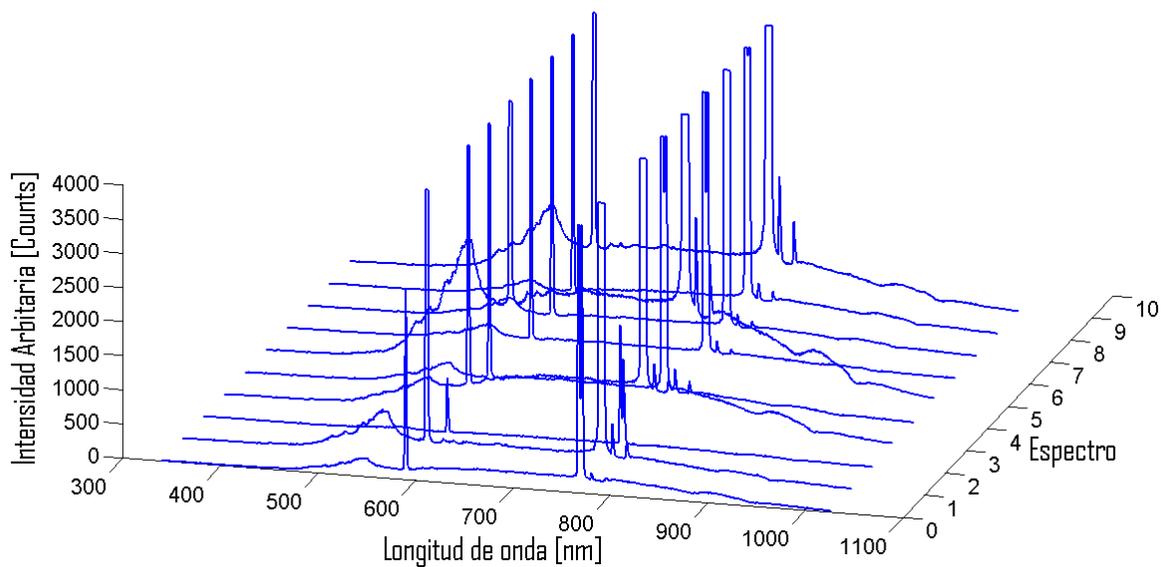


Figura 4.4. Espectros de Concentrado de Cobre 6 adquiridos cada 50 [ms].

Espectros Concentrado Cobre 8 cada 50 ms

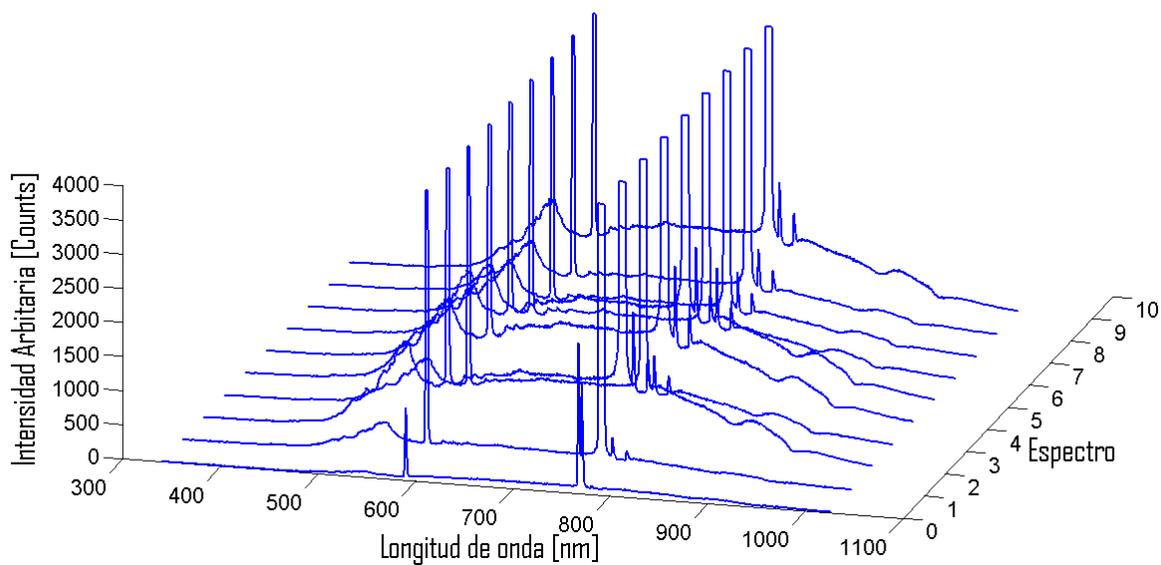
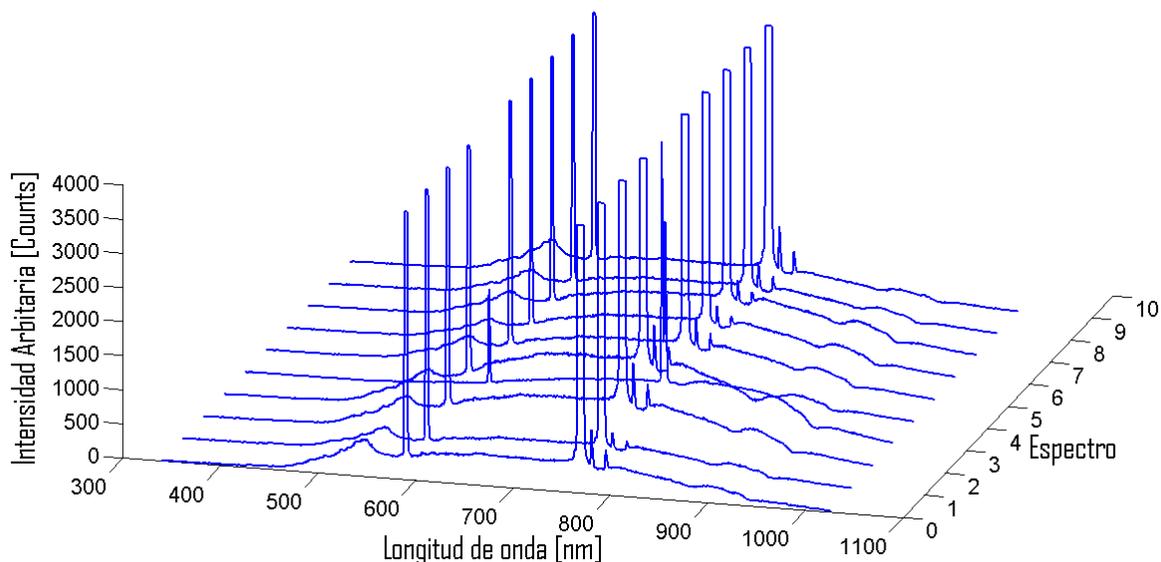
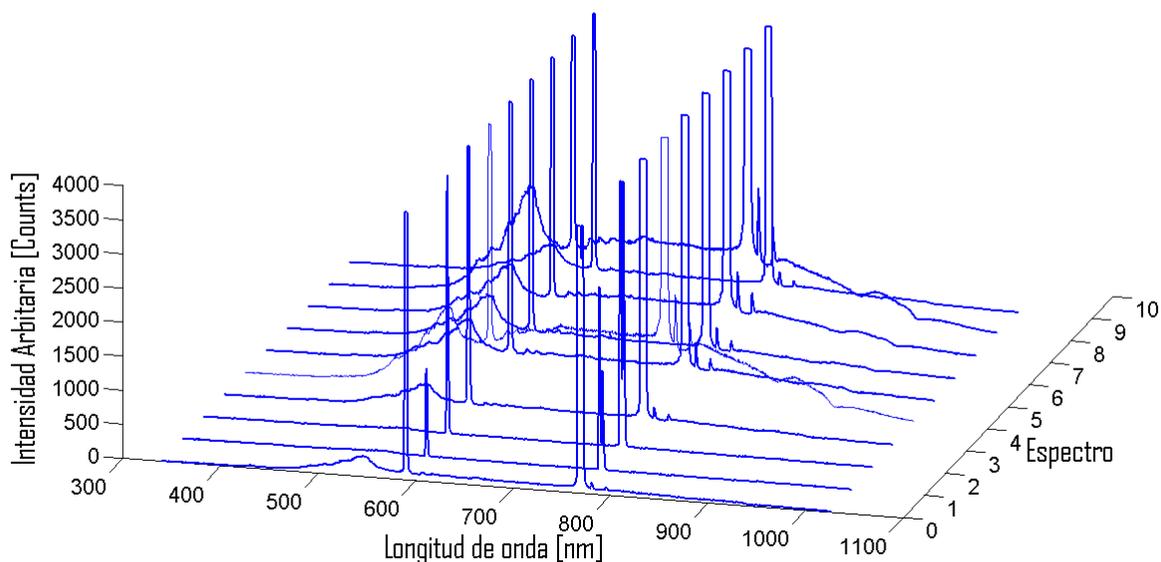


Figura 4.5. Espectros de Concentrado de Cobre 8 adquiridos cada 50 [ms].

Espectros Concentrado Cobre 9 cada 50 ms

**Figura 4.6. Espectros de Concentrado de Cobre 9 adquiridos cada 50 [ms].**

Espectros Concentrado Cobre 10 cada 50 ms

**Figura 4.7. Espectros de Concentrado de Cobre 10 adquiridos a 50 [ms].**

De la información mostrada en las figuras 4.1 a la 4.7, expuesta en las páginas anteriores, se concluye que todos los concentrados de cobre poseen un espectro de emisión que es la suma de tres tipos de radiación:

1. La radiación emitida por las líneas de emisión atómicas (Na, K, Li, Rb, Ba).
2. La radiación emitida por las bandas moleculares (CuOH, CuO y CuCl, BaOH).
3. La radiación continua emitida por las partículas incandescentes de concentrado de cobre.

Como se explicó previamente, los seis concentrados de cobre estudiados poseen las mismas características espectrales. En otras palabras no es posible identificar los distintos concentrados de cobre en base a la presencia o ausencia de alguna línea de emisión atómica o banda de emisión molecular.

Experimentalmente se observó que la forma de los espectros de emisión capturados depende en gran medida de la cantidad de partículas presentes en el campo de visión del lente colimador al momento de capturar la luz emitida por las partículas. Por ejemplo si la cantidad de partículas es baja no es posible observar la componente de radiación continua y sólo es posible observar las líneas de emisión del sodio y del potasio las que se observan claramente (sin saturarse). En cambio cuando existe una gran cantidad de partículas en el campo de visión del lente colimador, el espectro de emisión capturado posee una forma como la observada en la figura 4.1 donde se aprecia claramente la contribución de la radiación continua y se observa también como las líneas de emisión de sodio y potasio saturan el foto-detector. Es posible pensar que existe una relación de proporcionalidad directa entre la cantidad de partículas observadas y la cantidad de radiación que recibe el espectrómetro. Basándonos en esta observación, se cree que en estudios posteriores, se podría desarrollar algún método de cálculo de flujo de partículas de concentrado de cobre en base a mediciones de radiación térmica.

Todos los espectros de emisión fueron capturados como se indicó en el capítulo 3. Los gráficos fueron realizados utilizando MathLab. Los espectros mostrados no han sido corregidos para la no-uniformidad espectral del conjunto espectrómetro-fibra óptica. Para la adquisición se utilizó un tiempo de integración de 50 [ms], no se utilizó ninguna opción de procesado ni de filtrado de los espectros; sólo se utilizó la opción de corrección de ruido térmico.

Lamentablemente no es posible promediar y luego comparar los espectros entre sí para luego obtener conclusiones ya que la amplitud de los picos de emisión y la forma en general de los espectros está fuertemente influenciada por la cantidad de partículas presentes en el campo de visión del lente colimador al momento de capturar la radiación emitida por las partículas de concentrado de cobre. Por ello si se quisiera obtener más información de las muestras de concentrado en base a la amplitud relativa de los picos de emisión, sería necesario generar una tasa de alimentación constante y trabajar con concentrados que posean características granulométricas muy similares.

4.5 El Color de la Llama de Concentrados de Cobre

4.5.1 Introducción

Esta sección se realiza un breve análisis cualitativo basado en el cambio de color que ocurre en la llama de gas natural cuando se están quemando partículas de concentrado de cobre.

Se capturaron videos de la combustión de concentrados de cobre utilizando una cámara digital con sensor CCD Nikon CoolPix14. El análisis cualitativo es realizado observando los videos grabados con esta cámara.

A partir del color de la llama es posible obtener mucha información sobre a los componentes que se están quemando. Sin embargo, debido a que la llama fue observada a simple vista no es posible realizar un análisis muy profundo. Por ello en esta sección solamente se hacen suposiciones acerca de la presencia de especies en los concentrados de cobre debido al cambio de color que éstas provocan en la llama de gas natural.

En el experimento se grabaron videos de la combustión de los concentrados para cada una de las muestras seis muestras con las que se trabajó. La figura 4.8 muestra 4 imágenes pertenecientes a una prueba realizada con el concentrado de cobre 1.

A simple vista no fue posible apreciar diferencias significativas en la llama de los concentrados estudiados, entre sí, ni en color ni en brillo, o dicho de otra manera, las llamas de los diferentes concentrados no presentan características propias que las diferencien entre sí a simple vista.

En vista del hecho expuesto en el párrafo anterior todas las observaciones realizadas para el color de la llama del concentrado 1 son aplicables también a los otros cinco concentrados de cobre.

Se cree que para lograr diferenciar los concentrados de cobre en base al color de su llama se debería utilizar un experimento con una tasa de alimentación constante y técnicas de procesamiento digital de imágenes en conjunto con alguna técnica de reconocimiento de patrones como la PCA (análisis de componentes principales).

4.6 Análisis Cualitativo del Color de la Llama

La figura 4.8 corresponde a una secuencia de imágenes obtenidas a partir de un video que se grabó cuando se quemaba una muestra del concentrado de cobre 1. En esta sección se analiza el color de cada una de las cuatro imágenes y también se analizan los espectros de emisión que se capturaron al momento de grabar el video. En particular se discute e identifican cuales son las especies presentes en los concentrados de cobre encargadas de entregar coloración a la llama.

En la figura 4.8 1 es posible observar una imagen correspondiente a una llama de gas natural. La imagen de la llama posee de un color azul predominante lo que es concordante con el hecho de que se trabajo con una mezcla rica en aire. Al momento de capturar esta imagen aún no se quemaban concentrados.

La figura 4.8 2 es una imagen del instante en el cual los concentrados de cobre caen en la llama de gas natural. Se observa que la llama cambia de una llama con un color azul predominante (5.8 1) a una llama que ahora posee tonalidades de otros colores como el amarillo y el anaranjado, también es posible observar, aunque más débilmente, un color verde en la zona superior derecha de la llama. Se observa que algunas partículas de concentrado de cobre al ser excitadas por la temperatura de la llama de metano adquieren un color rojo intenso.

En la figura 4.8 3 se observa que la llama posee un color completamente diferente a la llama de gas natural inicial (4.8 1). Ahora la llama presenta es un color muy intenso entre amarillo y anaranjado, de hecho, su luminosidad es tan intensa que logra iluminar el fondo del biombo negro construido para proteger el experimento interferencias de luz externa.

En la figura 4.8 4 se observa que la llama ahora posee un brillo bastante menor que la figura 4.8 3 también se aprecia un cambio en la coloración, ya que ahora, la llama es más verdosa que antes.

La presencia de los distintos colores observados en la llama es un indicador de que deben existir especies en los concentrados de cobre que emitan tanto en la parte verde como en las partes amarilla y anaranjada del espectro visible.

La tabla 4.11 presenta una equivalencia entre rangos de longitud de onda y los colores del espectro visible [24]. Basándonos la información entregada en esta tabla y también en los colores presentes en la llama de concentrados de cobre es de esperar que el espectro de emisión de los concentrados de cobre posea contribuciones significativas de líneas y bandas de emisión en los rangos 495-570 [nm] (verde) y el rango 570-620 [nm] (amarillo y anaranjado).

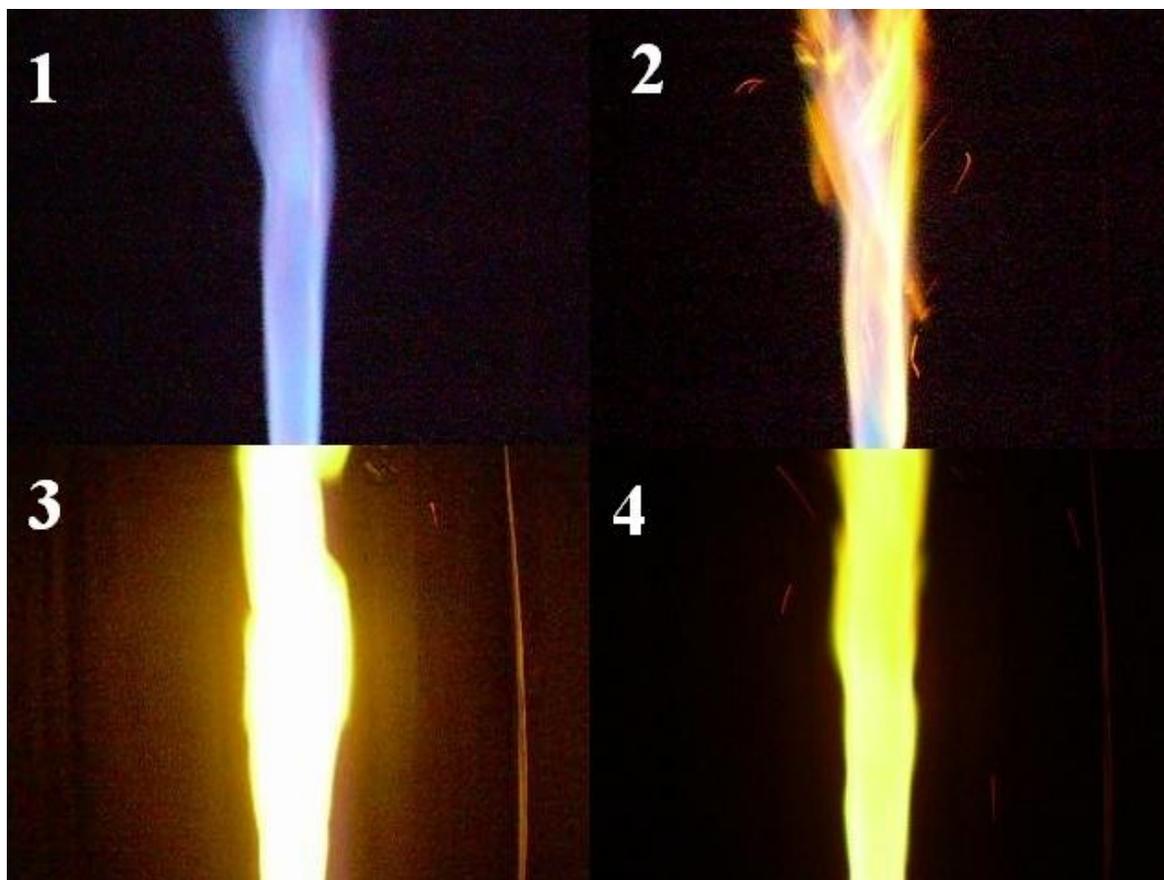


Figura 4.8. Secuencia imágenes de la llama de gas natural quemando los concentrados de cobre.

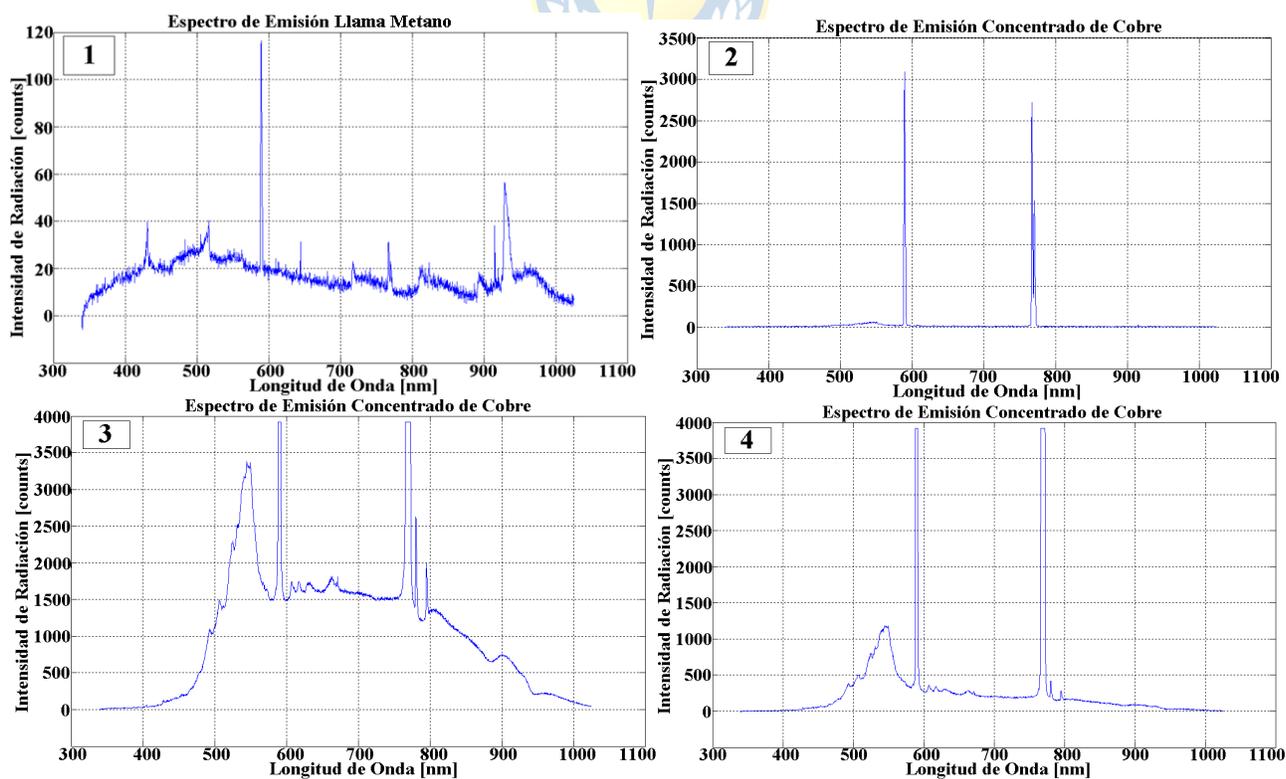


Figura 4.9. Secuencia de Espectros de Emisión Concentrado de Cobre.

Tabla 4.11. Colores y longitudes de onda del espectro visible

Color	Rango [nm]
Violeta	380-450 [nm]
Azul	450-495 [nm]
Verde	495-570 [nm]
Amarillo	570-590 [nm]
Anaranjado	590-620 [nm]
Rojo	620-750 [nm]

En la figura 4.9 1 se observa el espectro de emisión correspondiente a la imagen 4.8 1. Es posible observar que este espectro corresponde a al espectro clásico de la llama de gas natural donde claramente es posible observar los radicales CH y C₂.

En la figura 4.9 2 se observa que ahora el espectro posee los dos picos dobles de emisión para el sodio a los 586.0 y 589.6 [nm] y para el potasio a los 767 y 769 [nm]. También es posible observar una pequeña banda molecular que empieza en los 535 [nm] y termina cerca de los 555 [nm]. Esta banda molecular fue identificada utilizando la referencia [3] y es asociada a la molécula CuOH. Se observa que los picos de emisión del sodio y del potasio poseen una gran amplitud relativa. No es posible observar la componente continua del espectro de emisión. Según la tabla 4.11 los picos dobles del sodio están ubicados, prácticamente, entre la zona amarilla y la zona anaranjada del espectro visible. Por ello se cree que los estos picos dobles de sodio son los encargados de entregar la coloración amarilla-anaranjada a la llama. Las líneas dobles del potasio caen fuera del espectro visible, por ello, no deberían entregar coloración apreciable a la llama.

En la figura 4.9 3 se observa que el espectro de emisión posee todos los picos y bandas de emisión identificadas en las secciones anteriores. Se observa ahora que el espectro posee una componente continua con una amplitud relativa bastante importante. Llama la atención la gran amplitud que alcanza la banda molecular de CuOH ubicada en la zona verde (tabla 5.11) del espectro. Es posible observar que la llama es mucho más brillante que en las otras tres imágenes capturadas, lo que se piensa, es debido a que ahora existen más partículas de concentrado de cobre emitiendo luz en la llama. Se observó, experimentalmente, que aumenta la componente continua del espectro de emisión cuando existen más partículas de concentrado de cobre emitiendo luz. En el capítulo 6, en la sección de trabajo futuro, se discute la posibilidad de lograr realizar mediciones de flujo de partículas en base a mediciones de la componente continua del espectro de emisión como lo desarrollado en la investigación [30].

La figura 4.9 4 posee una tonalidad más verdosa y un brillo menor al brillo que posee la llama en la figura 4.9 3. Se cree que la tonalidad más verdosa se debe a que la amplitud de la banda de emisión molecular de CuOH (ubicada desde 535 [nm] a los 555 [nm]) ahora posee una amplitud comparativamente mayor a las otras componentes discretas del espectro de emisión. De acuerdo a la tabla 4.10, la banda de emisión molecular CuOH ubicada entre los 535 y los 555 [nm] está ubicada en la zona verde del espectro visible. En base a la información contenida en los espectros de emisión y utilizando la tabla 4.10, es posible concluir que el color verde de la llama se debe a la presencia de esta banda molecular.

4.6.1 Especies que entregan Coloración a la Llama de Concentrados de Cobre

En las secciones 4.6.1.1 y la sección 4.6.1.2 se habla un poco más de las especies presentes en los concentrados de cobre que son las responsables de entregar coloración a la llama cuando los concentrados son quemados en la llama de gas natural. Para escribir esta sección del informe se recurrió principalmente a literatura científica de fuegos artificiales.

Se estudian las especies que se cree dan las tonalidades verdes, amarillas y las anaranjas a la llama. Luego de una intensa búsqueda de información sobre especies utilizadas para dar coloración a los fuegos artificiales y basados en el hecho de que estamos trabajando con concentrados de cobre se llegó a la suposición de que el cobre debería ser el responsable de entregar el color verde a la llama y el sodio es el encargado de entregar la tonalidad amarilla-anaranjada ya que se sabe que el sodio, aún presente en pequeñas cantidades, entrega una fuerte tonalidad amarilla-anaranjada.

La validez de la suposición hecha en el párrafo anterior, se comprobó, gracias a las mediciones realizadas con el espectrómetro USB2000.

5.6.1.1 El Color Verde de la Llama

Como se explicó en la sección 4.6.1 en este estudio se atribuye el color verde de la llama de concentrados de cobre a la presencia de cobre, en particular, debido a la molécula CuOH. A continuación se muestran los distintos espectros de emisión que se producen a partir del cobre bajo diferentes condiciones experimentales [25].

La banda CuCl aparece en una llama que es rica en Cl o HCl, y entrega a la llama un color azul violeta. La banda CuCl parece descomponerse a alta temperatura, por ello, es difícil producir llamar azules con esta banda a altas temperaturas.

La banda CuOH aparece en llamas que no contienen ni Cl ni HCl. El color causado por esta banda molecular es verde claro.

La banda CuO emite un color rojo y aparece cuando se tiene una cantidad excesiva de oxígeno. Generalmente esta banda es muy débil y su color es difícil de detectar.

La banda Cu₂ no está disponible para llamas de fuegos artificiales pero se puede observar como una chispa verde brillante entre dos cables conductores de cobre, como por ejemplo en los tranvías.

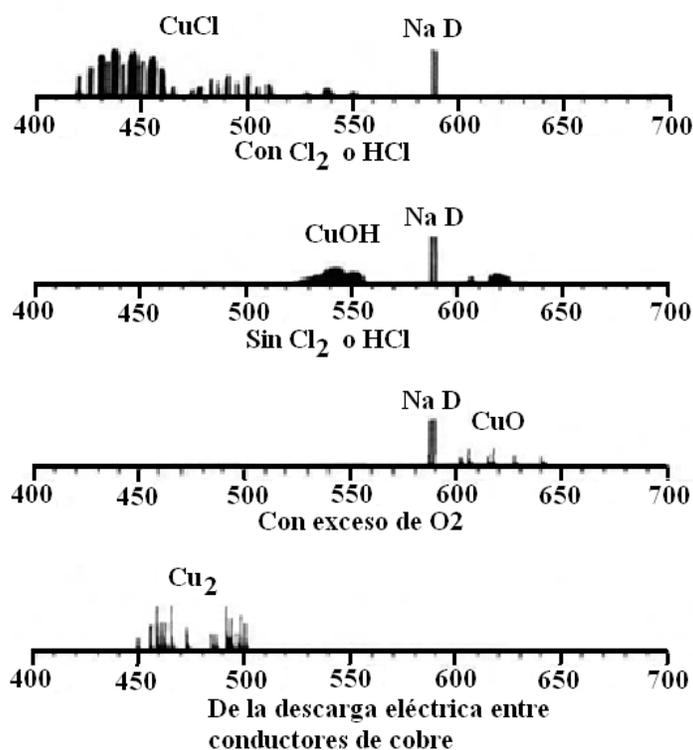


Figura 4.10. Espectros de Emisión Cobre.

Se observa de la figura 4.10 que el segundo espectro de emisión, debido a la molécula CuOH, también aparece en los espectros de emisión capturados utilizando el espectrómetro USB2000. Dicha banda molecular (CuOH) se observa claramente en la figura 4.1.

4.6.1.2 El Color Amarillo-Anaranjado de la Llama [25]

Debido a que las muestras quemadas en la llama de gas natural son muestras de concentrados de cobre, se sabe que sus componentes mayoritarios son: Cu, Fe y S. Por ello sería lógico, a priori, atribuir a alguno de estos elementos el color amarillo-anaranjado intenso que se observa en la llama. Sin embargo, en este estudio se ha atribuido la coloración amarillo-anaranjado de la llama a la presencia de sodio en las muestras de concentrados de cobre. A continuación se muestran dos espectros de emisión del sodio para diferentes condiciones experimentales de concentración de sodio y temperatura de la llama.

La característica más común e importante del espectro atómico del sodio son las líneas de emisión D; 589,6 y 589,0 [nm]. Estas líneas aparecen claramente en llamas con temperaturas relativamente bajas y que posean una pequeña concentración de sodio. Por el contrario, a altas temperaturas y a una relativamente alta proporción de sales de sodio, un espectro continuo muy fuerte aparece a ambos lados de las líneas D, donde ahora las líneas D pasan a ser líneas de absorción. Este espectro continuo es muy intenso y se utiliza como iluminación en lámparas de vapor de sodio.



Figura 4.11. Espectro de Emisión Sodio.

Tabla 4.12. Principales Especies utilizadas para coloración a fuegos artificiales [26].

Elemento	Color	Especie que genera el color	Longitud de onda aproximada [nm]
Estroncio	Rojo	SrCl	630
	Rojo Anaranjado	SrOH	610
Bario	Verde	BaCl	520
	Verde	BaOH	Débil
Cobre	Violeta Azul	CuCl	450
	Verde Amarillento	CuOH	540
Calcio	Anaranjado	CaOH	600
	Rojo Anaranjado	CaCl	610
Sodio	Amarillo	Na	589

En la tabla 4.12 se observa que a excepción del sodio los elementos químicos por si solos no son los que entregan la coloración a la llama, sino que deben formar moléculas con Cl o OH.

Se observa en la tabla 4.12 que el color verde en la llama podría deberse solamente a la presencia de bario en las muestras, ya que el bario entrega coloración verde a la llama [26]. Es por ello que para identificar las especies responsables de dar coloración a una llama no es posible sólo hacer un estudio a simple vista. En la investigación fue necesario contar con la información entregada por el espectrómetro USB2000 para poder identificar correctamente las especies presentes en el espectro de emisión ya que como se ha visto en las referencias utilizadas, principalmente en esta sección del capítulo, existen muchas sustancias que entregan colores muy similares al ser quemadas y no es recomendable ni práctico identificarlas a simple vista.

CAPÍTULO 5 MEDICIÓN DE TEMPERATURA DE LAS PARTÍCULAS DE CONCENTRADO DE COBRE

5.1 Introducción

La temperatura de las partículas dentro del horno es uno de los parámetros más importantes en la fusión flash de concentrados de cobre, sin embargo, no existen muchos estudios relacionados con el tema.

En la actualidad, la pirometría óptica ha ganado nuevas posibilidades debido a la aparición de espectrómetros basados en arreglos foto-detectores CCD cada vez de menor tamaño y precios más accesibles.

El instrumento utilizado en la presente investigación, el USB2000 de OceanOptics, posee una serie de características técnicas que lo hacen ser un instrumento muy atractivo para calcular temperatura a partir del espectro de emisión. Estas características son principalmente:

- a. Permite grabar los espectros muy rápidamente cercano a los 5 [ms] por espectro, cuando la cantidad de luz emitida es lo suficientemente brillante.
- b. Permite grabar zonas amplias del espectro electromagnético, ya que se cubre todo el espectro visible, cubre parte el NIR y también cubre parte del NUV.

Gracias a estas características los investigadores que utilicen éste instrumento pueden observar el espectro de emisión en tiempo real y posteriormente comparar el espectro obtenido con la curva de radiación de cuerpo negro de Planck para cada uno de los experimentos realizados por lo que es posible encontrar rápidamente las regiones donde ambos espectros son similares y en base a ello obtener la temperatura como el parámetro que mejor ajusta los datos experimentales a la distribución de Planck.

El advenimiento de esta variable en la pirometría óptica (PO) ha extendido sustancialmente el campo de aplicación de la PO porque generalmente en las investigaciones es necesario medir la temperatura de un objeto en ausencia de datos referentes a la emisividad del material.

En este capítulo se calcula la temperatura de las partículas de concentrado de cobre quemadas en la llama de gas natural utilizando dos métodos distintos pero muy similares ya que ambos se deducen de la distribución de radiación de cuerpo negro de Planck.

El primer método utilizado es el conocido método de pirometría de dos colores [6], [10], [28]. Debido a que el espectrómetro USB2000 captura la radiación en muchas longitudes de onda,

2048 para ser exactos, se utiliza el método de pirometría de dos colores utilizando 8 longitudes de onda distintas con lo que en total se pueden realizar 28 mediciones de temperatura diferentes. La temperatura obtenida por este método corresponde al promedio de las 28 temperaturas calculadas.

Finalmente se utiliza el método de pirometría espectral para calcular la temperatura promedio de las partículas de concentrado de cobre dentro del campo de visión del instrumento, utilizando una sección amplia del espectro. De hecho, para el método de pirometría espectral, se utilizaron 440 longitudes de onda.

Al final del capítulo se discuten los resultados y se explica la naturaleza promediada de las mediciones de temperatura realizadas.

5.2 Principales problemas de la pirometría óptica [8]

El espectro de emisión de un objeto real generalmente difiere del espectro de un cuerpo negro; la diferencia se expresa mediante la inclusión de una función adicional $\epsilon(\lambda, T) \leq 1$ llamada emisividad. En algunos casos, la dependencia puede ser calculada, pero, como es más frecuente, es medida experimentalmente; es por ello, que para medir la emisividad, es necesario contar con un método independiente para medir la temperatura del cuerpo.

En pirometría óptica (PO), la intensidad de radiación usualmente es medida a una o dos longitudes de onda (llamada pirometría de uno o dos colores respectivamente). Para el caso en el que la intensidad de radiación se mida a una longitud de onda es necesario conocer la emisividad a esa longitud de onda, para el segundo caso es necesario conocer el cociente de las emisividades para ambas longitudes de onda. Estos métodos de PO permiten determinar con mucha precisión la temperatura de los cuerpos para los cuales sus características ópticas y su espectro de emisión son conocidos. Por varias décadas equipos de investigadores han trabajado determinando la emisividad de los materiales más utilizados en aplicaciones tecnológicas.

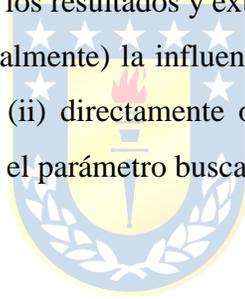
Pese a todos los esfuerzos, aún existe un gran déficit en la información sobre la emisividad de una gran cantidad de materiales usados en ingeniería y tecnología. Una amplia clase de objetos con complejas o muy poco estudiadas características ópticas crece rápidamente. Es imposible estudiar sistemáticamente las propiedades de emisión de una gran cantidad de objetos como por ejemplo mezclas de muchos componentes, materiales compuestos, películas finas y estructuras multicapa, varias estructuras semiconductoras, superficies con propiedades heterogéneas (la superficie de un circuito integrado consiste de conductores metálicos, elementos semiconductores, y aislaciones eléctricas). Es muy complicado conocer cómo cambia la emisividad en procesos en los cuales

cambia constantemente la composición química, y la micro-estructura de los cuerpos estudiados; la evolución de la emisividad en procesos complejos generalmente es desconocida. Objetos transparentes ópticamente, cuerpos semitransparentes con temperaturas no-uniformes, cuerpos de geometría compleja y superficies rugosas son tradicionalmente objetos difíciles para la pirometría. Para estos objetos, es difícil o imposible obtener datos confiables sobre su temperatura al tratar con métodos de pirometría de una o dos bandas.

Existen problemas en la PO que limitan su campo de aplicación a pesar de la versatilidad del principio físico del que se basa:

- a) Para determinar la temperatura, es necesario estudiar preliminarmente las propiedades ópticas del material en las longitudes de onda en las cuales se medirá la intensidad de radiación.
- b) No deben existir signos que indiquen la presencia de radiación no equilibrada (líneas o bandas de emisión).

Para aumentar la certidumbre de los resultados y extender el rango de aplicación de la PO, es necesario (i) excluir (o reducir sustancialmente) la influencia de la incertidumbre de la emisividad en los resultados de las mediciones y (ii) directamente observar la distribución de radiación en equilibrio, para la cual la temperatura es el parámetro buscado.



5.3 Características de la Medición (Rangos de Temperatura) [8]

Temperaturas mayores a 1000-1200K pueden ser medidas con arreglos CCD de silicio con sensibilidad espectral entre las longitudes de onda de los 300 a los 850 [nm]. A temperaturas menores a los 1000 [K], el espectro de radiación se desvía a longitudes de onda mayores las que caen fuera del rango de detección de los aparatos basados en arreglos foto-detectores de silicio. En este caso, aumentar el tiempo de integración de una señal tan débil también aumentaría demasiado la señal de ruido lo que torna ineficientes a los fotodetectores de silicio para temperaturas menores a los 1000 [K].

Cuando la sensibilidad del arreglo foto-detector es extendida a rangos de longitudes de onda hasta los $\lambda = 1100$ [nm], es posible llegar a medir temperaturas tan bajas como los 700 [K] aproximadamente. Para temperaturas menores aun, cercanas a los 500 [K], es posible utilizar foto-detectores CCD basados en dispositivos semiconductores de germanio, en los cuales, la sensibilidad espectral puede llegar a incluir longitudes de onda cercanas a los $\lambda = 1.6$ [μm]. Para lograr medir temperaturas ambientales es necesario utilizar foto-detectores enfriados para bajar la generación de ruido térmico y que lleguen a tener sensibilidad espectral hasta los $\lambda = 3$ [μm].

El límite mayor de medición de temperaturas utilizando la PO es mayor a varias decenas de cientos de grados kelvin. Para estimar esta barrera, consideremos que la temperatura puede ser determinada desde un espectro si las mayores longitudes de onda caen dentro del límite entre la zona de transición y la región de Ray-leig-Jeans. Por ello, la temperatura máxima medible para un espectrómetro con una sensibilidad, para su extremo de longitudes de onda largas, que llega a cerca de las longitudes de onda $\lambda = 1$ [μm] es cercana a los 140.000 [K].

5.4 Calibración Espectrómetro USB2000

Debido a que los métodos utilizados para medir temperatura en la presente investigación se deducen de la ley de cuerpo negro de Planck es necesario calibrar el espectrómetro para lograr corregir el espectro obtenido. Los errores en el espectro sin corregir se deben a que tanto el espectrómetro como la fibra óptica no son elementos ideales y por ello su sensibilidad espectral cambia para distintas longitudes de onda.

Para calibrar el set-up se debe utilizar una lámpara de calibración con una distribución de radiación conocida. En este trabajo se utilizó la lámpara de calibración HL-2000-CAL de la empresa OceanOptics Inc.

Al calibrar adecuadamente el instrumento se encuentran los coeficientes de calibración. Estos coeficientes representan correcciones para los errores presentes en la fibra óptica y la red de difracción del espectrómetro para cada una de las longitudes de onda del instrumento.

Como los coeficientes de calibración representan correcciones para los defectos de la fibra óptica y del espectrómetro para cada longitud de onda, se podría pensar que es posible obtener el espectro corregido al multiplicar el espectro sin corregir por los coeficientes de calibración.

La siguiente ecuación, obtenida del manual de Spectra Suite [27], representa lo estipulado en el párrafo anterior. Se observa que no basta con multiplicar directamente el espectro sin corregir por los coeficientes de calibración para obtener el espectro corregido ya que se deben incluir variables de adquisición como por ejemplo el tiempo de integración y el espectro de oscuridad D_p . El espectro corregido posee unidades de longitud de onda en [nm] vs Irradiancia espectral en [$\mu W/cm^2/nm$].

$$I_p = (S_p - D_p) * C_p / (T * A * dL_p) \quad (5.1)$$

Donde:

I_p : Corresponde a la irradiancia absoluta

S_p : Corresponde al espectro sin corregir

D_p : Corresponde al espectro de oscuridad (utilizado para restar el ruido térmico).

C_p : Corresponde a los coeficientes de calibración (Joule/Counts).

T : Tiempo de integración en segundos.

A : Área de recolección (representada en centímetros cuadrados y corresponde al área de la fibra óptica).

dL_p : Amplitud de la longitud de onda.

En las figuras 5.1 a la 5.6 se muestran tanto el espectro de emisión sin corregir, a la izquierda, como también el espectro de emisión corregido, a la derecha. Se observa que la forma de un espectro corregido es bastante diferente al espectro sin corregir.

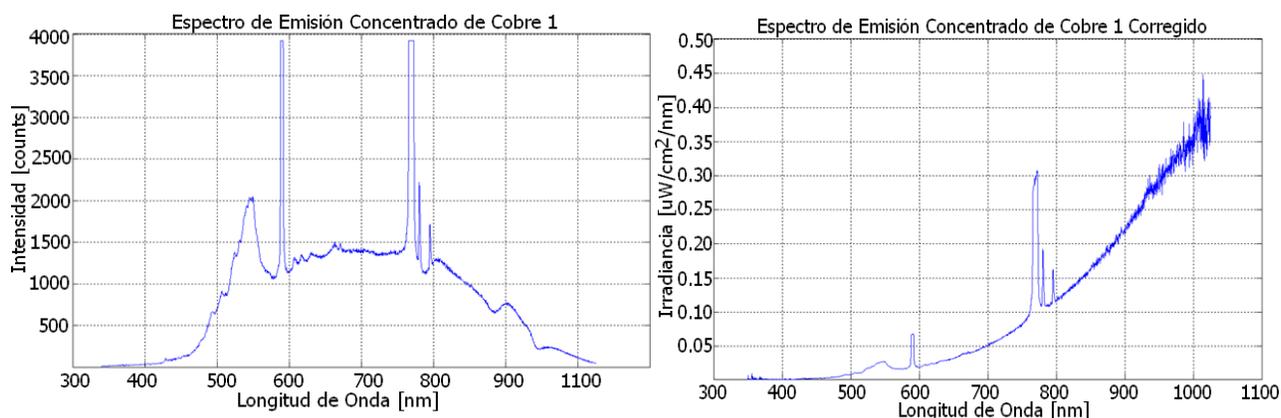


Figura 5.1. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 1.

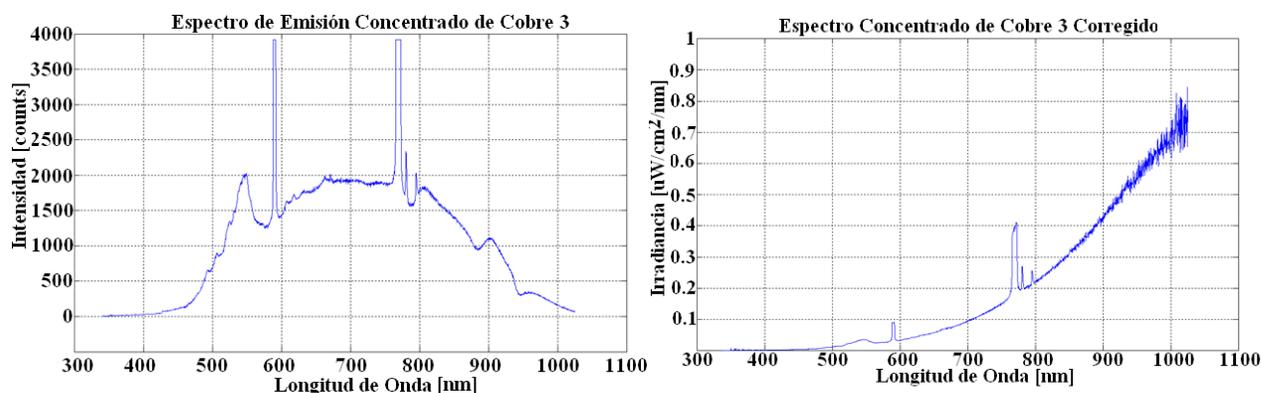


Figura 5.2. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 3.

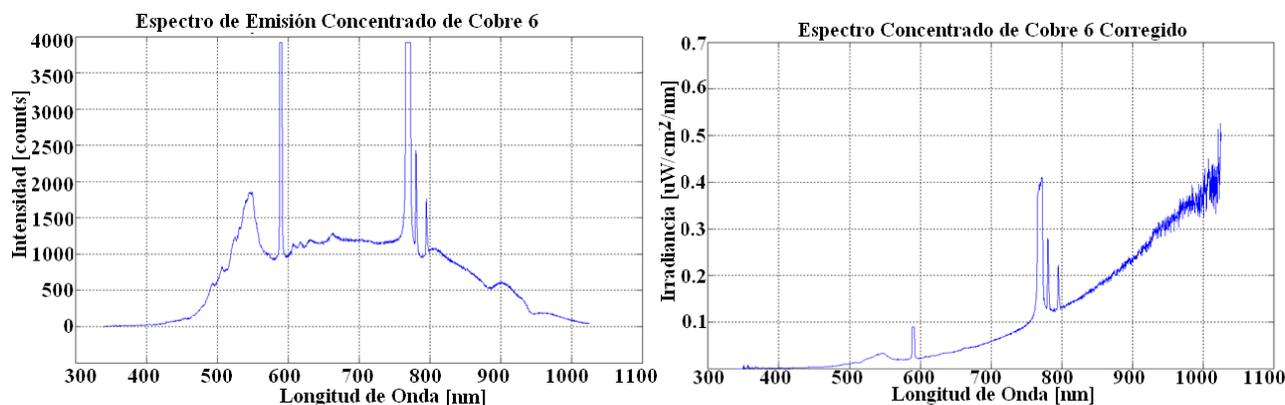


Figura 5.3. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 6.

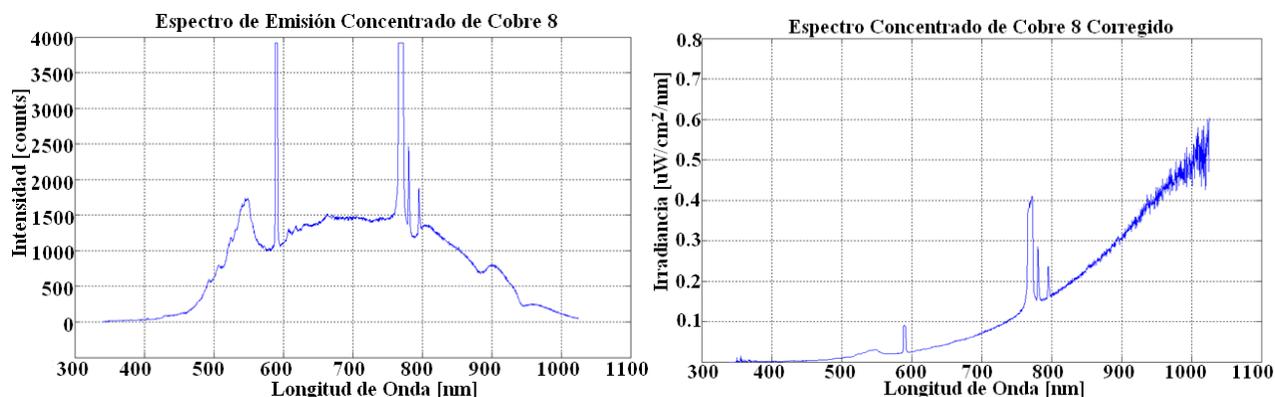


Figura 5.4. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 8.

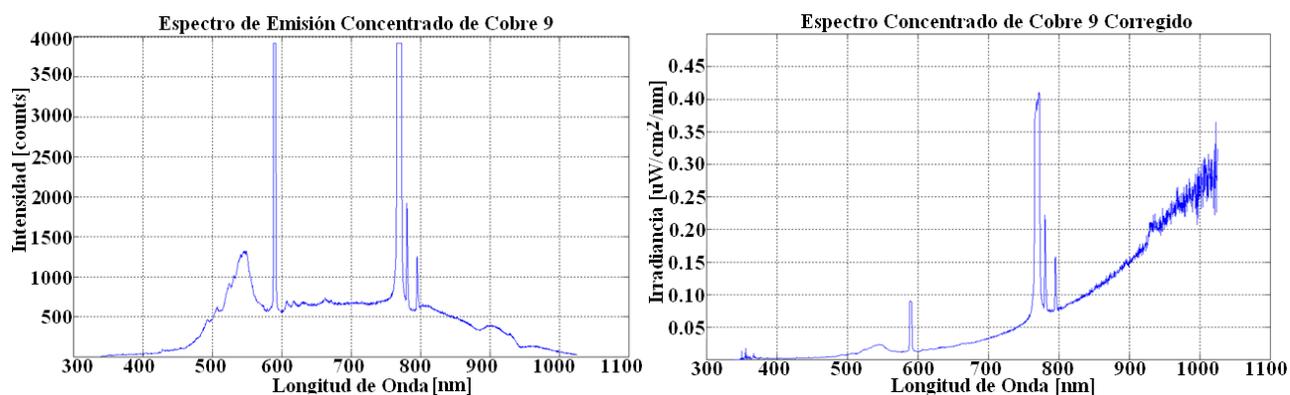


Figura 5.5. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 9.

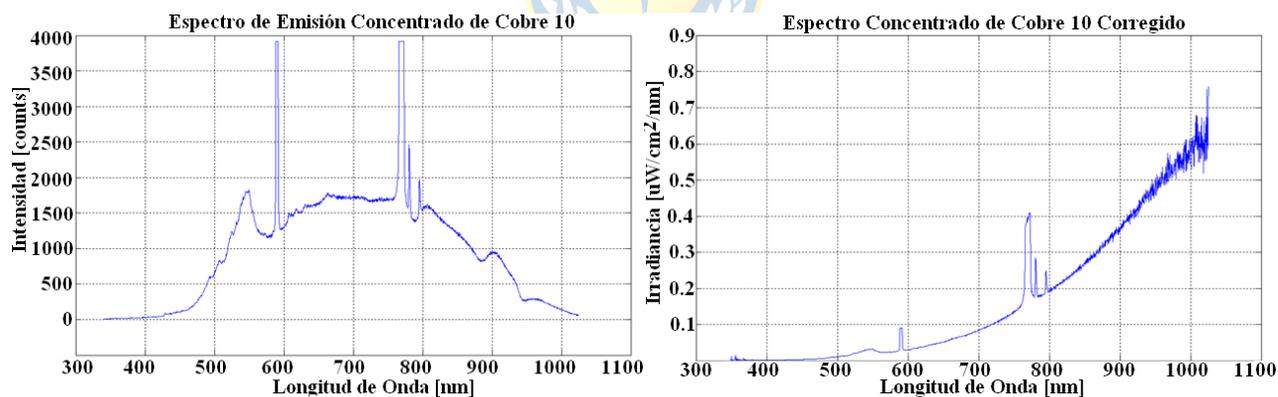


Figura 5.6. Espectro de emisión sin corregir y corregido del concentrado de cobre 10.

De los espectros de emisión corregidos es posible observar que en la región entre los 600-750 [nm] la curva es muy similar a la distribución de radiación de cuerpo negro de Planck. Se eligen longitudes de onda de esa región espectral para realizar los cálculos de temperatura, ya que esta región presenta una gran similitud con la distribución de cuerpo negro de Planck así como también debido a que en esa región espectral el espectrómetro posee la mayor sensibilidad espectral [31].

5.5 Pirometría de dos colores [28]

La pirometría óptica es una técnica de termometría que se basa en la detección de radiación electromagnética emitida por un objeto. Para radiación de cuerpo negro, la conocida ley de Planck describe la distribución de energía como una función de la temperatura del objeto y la longitud de onda de emisión. Sin embargo, objetos reales, no exhiben las características ideales de la radiación de cuerpo negro, ya que la emisividad siempre es menor que uno y puede depender de la longitud de onda, temperatura, dirección y también de las condiciones de la superficie del cuerpo. Los pirómetros ópticos que operan a dos o más longitudes de onda proveen al menos compensación parcial a esas variables.

La pirometría de dos colores es una técnica que tiene por objetivo obtener la temperatura del cuerpo emisor sin tener que conocer el valor de su emisividad. Sin embargo para que el método entregue un resultado correcto es necesario que el cuerpo emisor se comporte como un cuerpo “gris” ya que de lo contrario la temperatura obtenida diferirá de la temperatura real del objeto.

Un cuerpo gris es un cuerpo emisor que posee una emisividad constante para todas las longitudes de onda en las que emite radiación.

La pirometría de dos colores sólo entrega resultados confiables cuando el cuerpo emisor se comporta como un cuerpo gris y también cuando las longitudes de onda seleccionadas no se presentan radiación no equilibrada como por ejemplo las líneas de emisión o absorción atómicas.

En este capítulo se observa como aumenta la certidumbre de las mediciones al utilizar una mayor cantidad de longitudes de onda para medir la temperatura.

Para obtener la expresión que entrega la temperatura del cuerpo emisor se parte utilizando la conocida distribución de cuerpo negro de Planck:

$$I = \frac{\varepsilon(\lambda, T) C_1 \lambda^{-5}}{\left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1\right)} \quad (5.2)$$

Para obtener la expresión se realizan las siguientes suposiciones:

1. Se asume emisividad constante (cuerpo gris).
2. Se asume que las longitudes de onda seleccionadas no presentan radiación no equilibrada, ya sea, en forma de líneas de emisión o de absorción.
3. Se asume que el que se cumple la condición $\frac{C_2}{\lambda T} \gg 1$.

Cuando se cumplen estas suposiciones es posible aproximar la ecuación 5.2 a la siguiente forma simplificada:

$$I = \frac{\varepsilon C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}}} \quad (5.3)$$

La expresión anterior se conoce como la simplificación para la región de Wien. La simplificación de Wien es válida con mucha precisión para longitudes de onda de 3 a 4 veces menores que $\lambda = C_2/T$.

Al medir la intensidad de radiación a dos longitudes de onda distintas y tomar el cociente de ambas expresiones:

$$I_1 = \frac{\varepsilon C_1 \lambda_1^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda_1 T}}} \quad (5.4a) \quad I_2 = \frac{\varepsilon C_1 \lambda_2^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda_2 T}}} \quad (5.4b)$$

Se obtiene a la siguiente expresión:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1^{-5} \lambda_2^5}{e^{\left(\frac{C_2}{\lambda_1 T}\right)} e^{-\left(\frac{C_2}{\lambda_2 T}\right)}} \quad (5.5)$$

Luego de aplicar logaritmo natural y realizar algunas manipulaciones algebraicas simples a la expresión 5.5 se llega a la conocida ecuación de pirometría de dos longitudes de onda (colores):

$$T = C_2 \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \ln \left(\frac{I_2 \lambda_2^5}{I_1 \lambda_1^5} \right) \quad (5.6)$$

Una de las principales debilidades del método es que como se realizan sólo dos mediciones de temperatura no es posible realizar estimaciones del error. Otra debilidad importante es que si en las longitudes de onda seleccionadas (λ_1 y λ_2 de la ecuación 5.2) existen líneas de emisión o de absorción la medición de temperatura entregaría una medición errónea.

Al incrementar la cantidad de longitudes de onda con las que se trabaja es posible realizar una mayor cantidad de cálculos de temperatura con lo cual es posible calcular la media y luego la desviación estándar de la distribución de temperaturas calculadas.

En el presente trabajo se muestra como va disminuyendo la incertidumbre de las mediciones al calcular varias temperaturas utilizando más de dos longitudes de onda distintas.

Por ejemplo primero se utilizaron sólo 2 longitudes de onda distintas con lo que se obtiene directamente un sólo valor de temperatura (ecuación 5.6). Las longitudes de onda elegidas fueron 600 y 605 [nm] ya que en ellas no se presentan líneas de emisión atómicas.

Luego, para aumentar la cantidad de mediciones de temperatura, se utilizan 8 longitudes de onda y se calculan 28 valores de temperatura. Las longitudes de onda escogidas fueron: 600, 605, 610, 650, 670, 700, 710, y 730 [nm]. Esta vez la temperatura corresponde a la media de las 28 temperaturas calculadas. Se calcula la desviación estándar de las mediciones para estimar en cuanto se alejan de la temperatura media las 28 mediciones realizadas.

Finalmente, en la sección 5.6, se utilizan 440 longitudes de onda diferentes utilizando el método de pirometría espectral. La región espectral seleccionada corresponde a la región donde la sensibilidad del arreglo fotodetector es la mayor y también es una región espectral donde no existen grandes interferencias por líneas de emisión, ya que la única línea de emisión identificada, la línea de emisión del litio, posee una intensidad muy pequeña por sobre el espectro continuo.

5.5.1 Resultados Pirometría de dos Colores.

A continuación se entregan las temperaturas calculadas con el método de pirometría de dos colores para cada uno de los seis espectros presentados en la sección 5.4. En la tabla 5.1 se muestran los valores de temperatura obtenidos al utilizar la ecuación 5.6.

Tabla 5.1 Resultados Pirometría de dos Colores.

Número Concentrado	Concentrado 1	Concentrado 3	Concentrado 6	Concentrado 8	Concentrado 9	Concentrado 10
Intensidad 1 [$\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$]	0.02638	0.03266	0.02229	0.02519	0.01232	0.03012
Intensidad 2 [$\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$]	0.02767	0.03476	0.02353	0.02729	0.01314	0.03129
Longitud de onda 1 [nm]	600	600	600	600	600	600
Longitud de onda 2 [nm]	605	605	605	605	605	605
Temperatura Calculada [K]	2.229,8	1.909,0	2.072,3	1.630,2	1.870,8	2.489,6

Las figuras 5.7 a la 5.12 son histogramas de los 28 valores de temperatura (ecuación 5.6) obtenidos utilizando las 8 longitudes de onda y sus respectivas 8 intensidades de radiación. Se observa que al utilizar más longitudes de onda es posible realizar más mediciones, lo que ayuda a realizar estimaciones del error en la medición de temperatura.

Luego en la tabla 5.2 se muestra la temperatura promedio calculada como el promedio simple de las 28 temperaturas calculadas, para cada espectro de emisión mostrado en la sección 5.4.

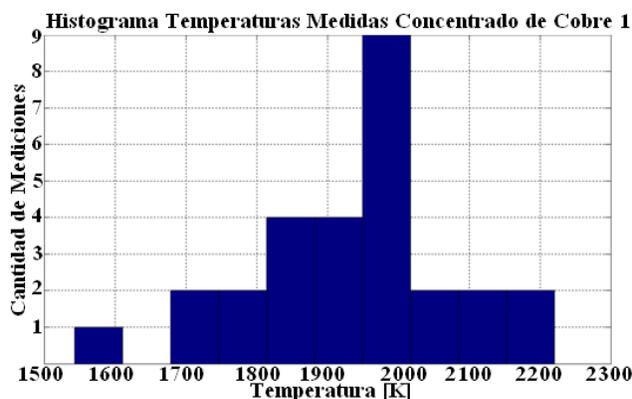


Figura 5.7 Histograma Temperaturas CC 1

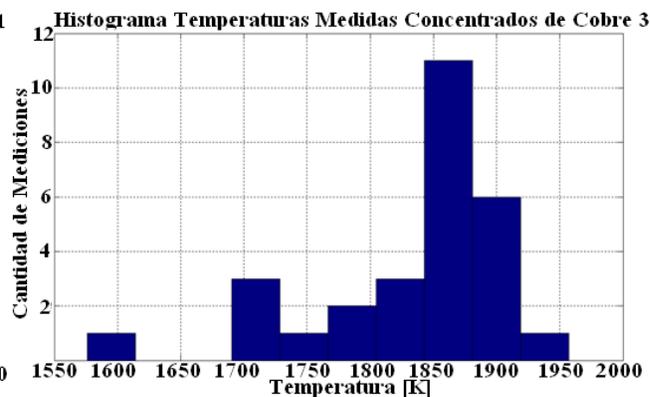


Figura 5.8 Histograma Temperaturas CC 3

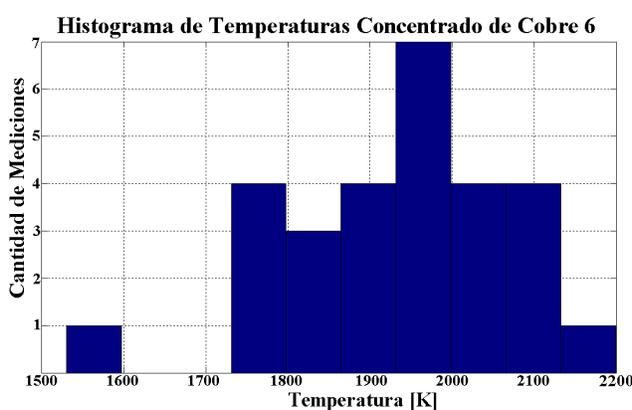


Figura 5.9 Histograma Temperaturas CC 6

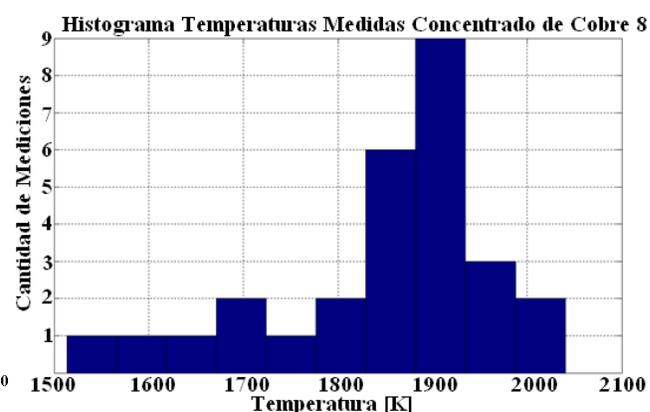


Figura 5.10 Histograma Temperaturas CC 8

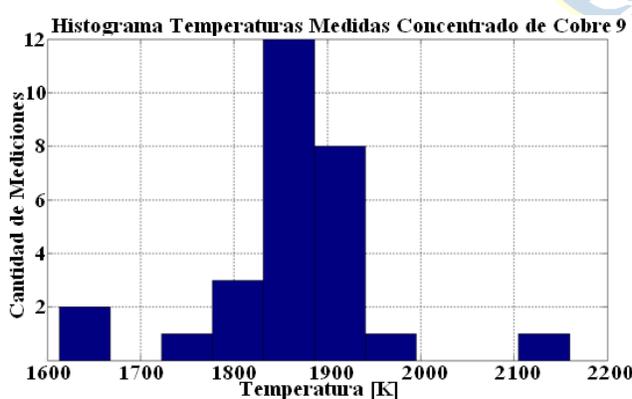


Figura 5.11 Histograma Temperaturas CC 9

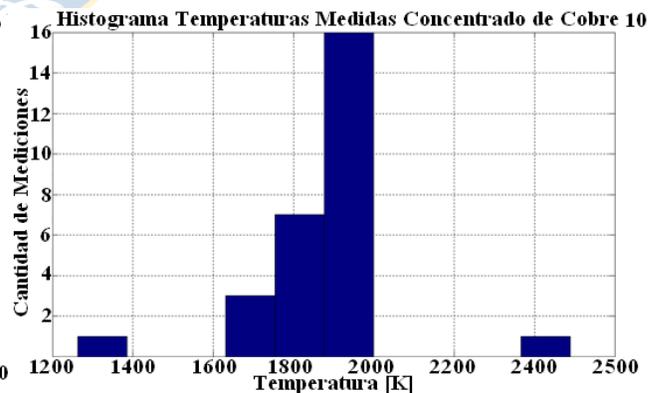


Figura 5.12 Histograma Temperaturas CC 10

El valor de la temperatura obtenida para cada uno de los seis concentrados de cobre, mostrado en la tabla 5.2, corresponde al promedio de las 28 temperaturas calculadas utilizando pirometría de dos colores. También se calculó la desviación estándar para estimar como se distribuyen las temperaturas calculadas alrededor de la temperatura media.

La siguiente tabla presenta un resumen de la información obtenida al aplicar la pirometría de dos colores a los seis espectros de los seis concentrados de cobre diferentes. Como se seleccionaron 8 longitudes de onda es posible realizar 28 estimaciones de temperatura.

Tabla 5.2 Resultados Pirometría de dos colores utilizando 8 longitudes de onda (28 mediciones).

CC de Cobre	Temperatura Mínima [K]	Temperatura Máxima [K]	Temperatura Media [K]	Desviación Estándar [K]	Desviación Estándar %	Rango [K]
1	1543	2221	1931	145,70	7,54	677,7
3	1576	1957	1833	80,64	4,40	380,9
6	1530	2200	1928	137,40	7,13	669,8
8	1513	2040	1847	124,70	6,75	526,8
9	1613	2159	1859	95,68	5,15	546,4
10	1263	2490	1869	184,50	9,87	1227,0

Se observa, de los valores de las desviaciones estándar, que las mediciones obtenidas no se alejan más de un 10% de la temperatura promedio lo que entrega una distribución de temperaturas muy cercanas al valor de temperatura media para cada uno de los espectros de los seis concentrados.

La principal ventaja de tomar más mediciones radica en la posibilidad de hacer estimaciones del error de la medición basándonos en el hecho de que se cuenta con más información que al utilizar solo dos longitudes de onda.



5.6 Pirometría Espectral [8]

Para determinar la temperatura, es común utilizar pequeños espectrómetros dotados de arreglos unidimensionales de foto-detectores con tecnología CCD. Con estos instrumentos es posible cubrir rangos de operación que van desde el ultravioleta cercano (NUV), visible hasta el infrarrojo cercano (NIR). Estos espectrómetros pueden capturar espectros con una gran cantidad de longitudes de onda (el espectrómetro USB2000 de Ocean Optics posee 2048 elementos foto-detectores) por lo que el espectro capturado es virtualmente “continuo”. Gracias a estas características es posible chequear las similitudes del espectro obtenido experimentalmente con el espectro de Planck para cada experimento.

La intensidad espectral de radiación de un *cuerpo gris* es descrita mediante la fórmula de Planck y una emisividad constante de la siguiente forma:

$$I = \varepsilon C_1 \lambda^{-5} / [\exp(C_2 / \lambda T) - 1] \quad (5.7)$$

Donde $C_1 = 374,177107 * 10^{20} \frac{[\mu W \text{ nm}^4]}{[cm^2]}$, $C_2 = 1,4387752 * 10^7 [nmK]$, la longitud de onda es en nanómetros, y la intensidad es en $\mu W / (cm^2 nm)$.

Luego de algunas manipulaciones algebraicas y suponiendo que se cumple la siguiente condición: $C_2/\lambda T \gg 1$,

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\epsilon C_1) = -C_2/(\lambda T) \quad (5.8)$$

Para el caso de un cuerpo “gris”, es decir, cuando su emisividad es constante, la fórmula 5.8 describe una línea recta en las coordenadas $x = C_2/\lambda$ e $y = \ln(\lambda^5 I)$.

Luego la temperatura queda determinada por la pendiente de la línea recta como es de esperar al comparar la transformación de coordenadas con la clásica ecuación de la recta.

Expresar el espectro experimental en los ejes x e y recién dados permite determinar la temperatura del objeto sin utilizar ninguna hipótesis acerca del valor concreto de la emisividad. Se observa que la influencia de la emisividad en los ejes x e y se representa mediante una traslación de la recta en el eje y sin afectar de ninguna forma la pendiente de la recta.

El método de pirometría espectral de múltiples longitudes de onda se puede descomponer en la siguiente serie de pasos:

- i. Grabar y corregir el espectro de emisión;
- ii. Representar los datos en el plano de coordenadas en el cual la región Wien de la curva de Planck es linealizada;
- iii. Determinar la temperatura de las partículas como la pendiente de la recta; para este propósito se puede ajustar la curva a un modelo lineal por mínimos cuadrados.

La necesidad de corregir el espectro inicial es debido al hecho de su forma está distorsionada por la no uniformidad el arreglo foto-detector posee en cuanto a su menor sensibilidad especialmente en las longitudes de onda inferiores y superiores, así como también a que la fibra óptica no posee la misma atenuación para todas las longitudes de onda (figura 4.3). La sensibilidad espectral del set-up experimental completo, tanto del espectrómetro como de la fibra óptica utilizada, es determinada utilizando una fuente de luz con una distribución de intensidad de radiación conocida.

A continuación se muestran los gráficos obtenidos al pasar los datos a los ejes $X = C_2/\lambda$ e $Y = \ln(I\lambda^5)$ para cada uno de los seis espectros de emisión de concentrados de cobre mostrados en la sección 5.4.

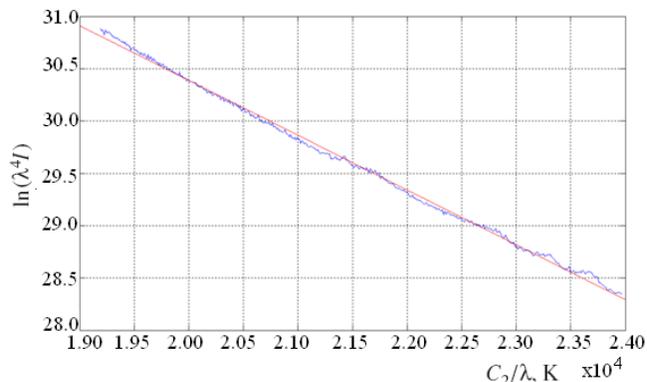


Figura 5.13 Linealización Espectro CC 1

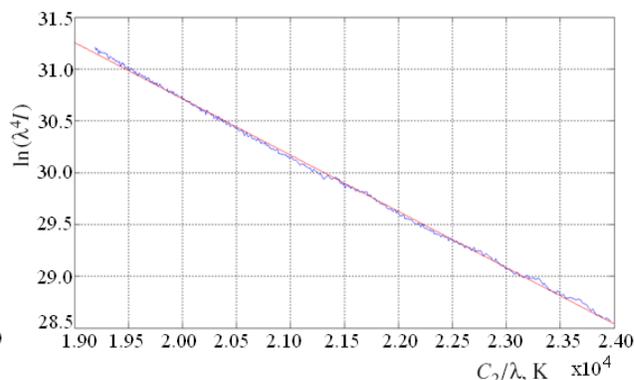


Figura 5.14 Linealización Espectro CC 3

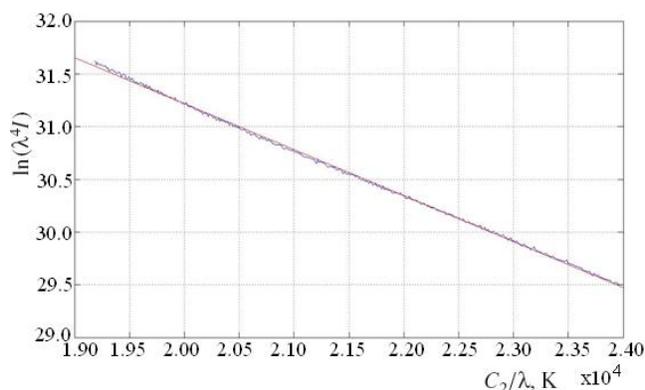


Figura 5.15 Linealización Espectro CC 6

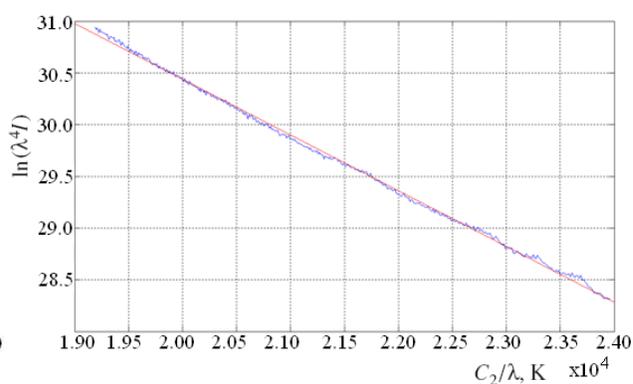


Figura 5.16 Linealización Espectro CC 8

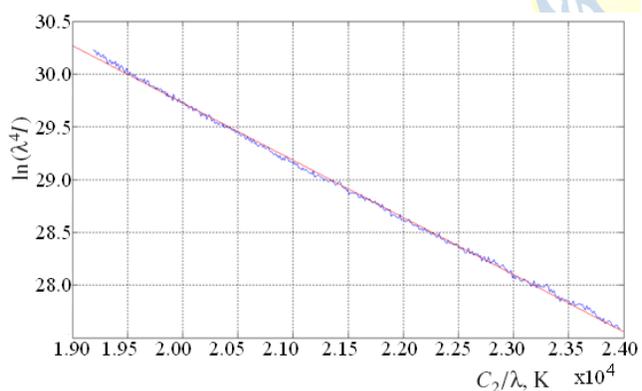


Figura 5.17 Linealización Espectro CC 9

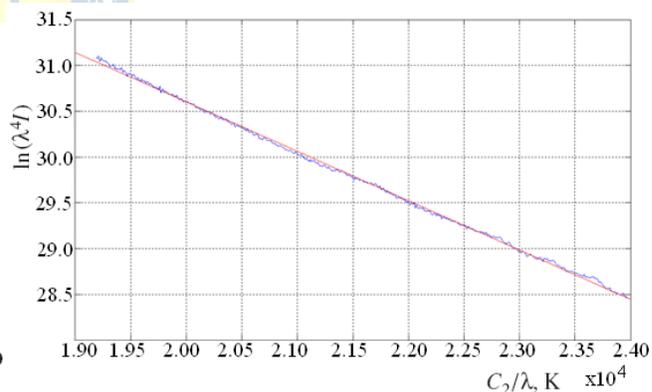


Figura 5.18 Linealización Espectro CC 10

Al observar detalladamente todas las figuras se observa que los datos en la región espectral seleccionada para realizar la medición de temperatura se aproximan mucho a la línea recta obtenida por mínimos cuadrados utilizando Matlab. Este hecho implica que en esa región espectral los datos experimentales se asemejan a la distribución de radiación de cuerpo negro de Planck y por ello las temperaturas promedio de las partículas de concentrados de cobre pueden ser calculadas utilizando el método de pirometría espectral.

Se observa que las normas de los residuos mostradas en la tabla 5.3 son muy pequeñas, lo que indica, que los datos experimentales se ajustan muy bien a la línea recta. Este hecho corrobora matemáticamente la observación hecha en el párrafo anterior.

La tabla 5.3 resume la información obtenida al aplicar el método de pirometría espectral en 440 longitudes de ondas.

Tabla 5.3 Temperaturas obtenidas con el método de Pirometría Espectral

Concentrado de Cobre	Concentrado 1	Concentrado 3	Concentrado 6	Concentrado 8	Concentrado 9	Concentrado 10
Temperatura [K]	1.910,2	1.840,6	1.929,9	1.856,1	1.843,1	1.855,0
Norma de los residuos	0.72308	0.50801	0.73202	0.59708	0.54233	0.51700

Observaciones.

De las tablas 5.2 y la 5.3 se observa que las temperaturas calculadas utilizando el método de pirometría en dos longitudes de onda y el método de pirometría espectral se obtienen resultados muy similares. Se cree que esto se debe a la similitud que presentan los espectros de emisión corregidos con la distribución de cuerpo negro de Planck.

En ambos métodos, pirometría de dos colores y pirometría espectral, es crucial la correcta elección tanto de longitudes de onda utilizadas como de la región espectral a utilizar. Ambos métodos fallan si las longitudes de onda seleccionadas para medir la temperatura presentan radiación no equilibrada como líneas o bandas de emisión.

Una de las mayores virtudes de los espectrómetros CCD como el USB2000 es precisamente la capacidad de poder comparar visualmente el espectro obtenido con la distribución de Planck y así saber si es factible determinar la temperatura como se hizo en este capítulo.

Debido a que se cuenta con muchos elementos foto-detectores en el espectrómetro utilizado se puede utilizar una región amplia del espectro visible para determinar la temperatura, lo que disminuye la incertidumbre sobre el valor de la temperatura obtenido.

5.7 La naturaleza promediada de los cálculos de temperatura

En este punto se explicará la naturaleza exacta de las mediciones de la temperatura de las partículas de concentrado de cobre. Como se observa en la figura 5.19 los espectros de emisión de concentrados de cobre son capturados dentro de un volumen, por ello, la señal que captura el instrumento corresponde a la radiación emitida por cada una de las partículas dentro del campo de visión del detector.

Debido a que es muy difícil que todas las partículas observadas tengan exactamente la misma temperatura, la temperatura calculada no corresponde a la temperatura de las partículas en cualquier posición del campo de visión del detector. En su lugar, la temperatura calculada es un promedio ponderado de la temperatura individual de todas las partículas detectadas. La temperatura calculada no corresponde a un promedio con la misma ponderación; en su lugar, es mucho más influenciado por las partículas de mayor temperatura presentes. Se demostrará esta afirmación utilizando un ejemplo. La figura 5.20 muestra el espectro de radiación de cuerpo negro para 1800, 1900 y 2000 [K]. Se eligieron estas temperaturas ya que corresponden a temperaturas cercanas a las calculadas previamente para los concentrados de cobre.

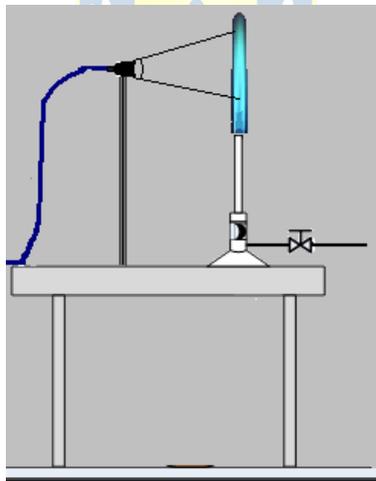


Figura 5.19. Vista esquemática del experimento que ilustra el hecho de que la temperatura calculada corresponde al promedio de las partículas dentro del campo de visión del lente colimador.

Partículas a mayor temperatura emiten mucha más radiación que partículas a temperaturas menores como es demostrado al utilizar la ley de Stefan-Boltzmann. La mayor cantidad de radiación emitida por las partículas de temperaturas mayores le da a las partículas más calientes una ponderación mayor, por ello la temperatura obtenida ponderando los valores de temperatura de

acuerdo a la radiación que emiten es mayor a la temperatura calculada aplicando un promedio simple.

Por ejemplo si se detectan cinco partículas con temperatura igual a 1800 [K], cinco con 1900 [K] y otras cinco con 2000 [K] la temperatura promedio debería ser igual a 1900 [K]. Sin embargo si se construye el espectro de cuerpo negro a partir de la suma de los espectros individuales de cada una de las partículas detectadas la temperatura tendrá un valor superior a 1900 [K]. Al aplicar el método de pirometría espectral al espectro total que se obtiene de la suma de los espectros de las quince partículas detectadas, se obtiene una temperatura igual a 1943 [K].

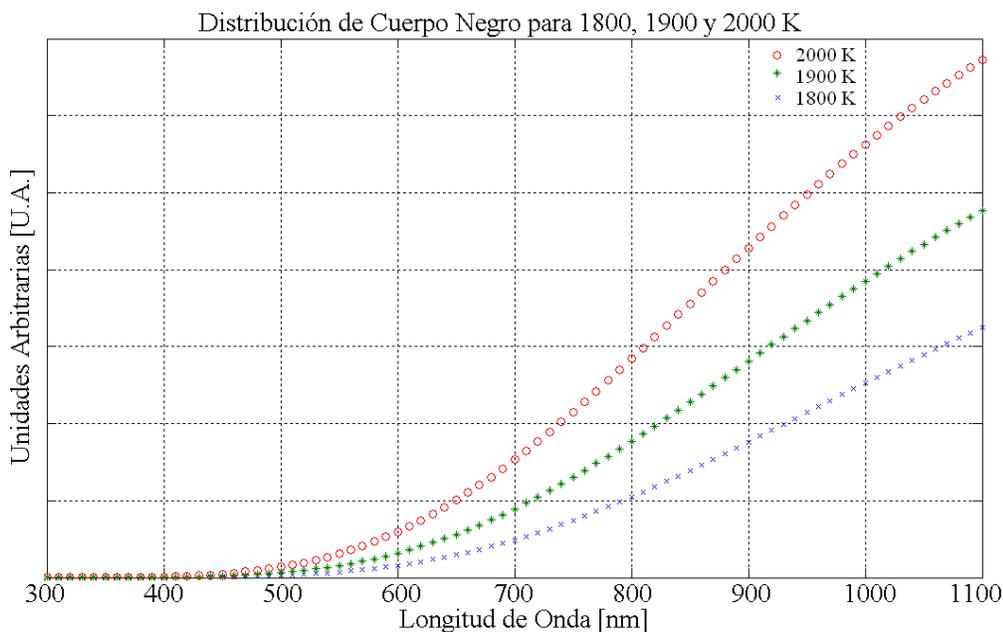


Figura 5.20 Radiación de cuerpo negro para partículas a 1800, 1900 y 2000 [K].

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

La investigación descrita en el presente informe permitió corroborar que el espectro de emisión generado por las partículas de concentrado de cobre posee una componente de radiación de origen térmico (distribución de Planck) más componentes discretas debido a líneas de emisión atómicas y bandas de emisión moleculares.

En cuanto a la componente discreta del espectro de emisión, se lograron identificar líneas de emisión atómicas generadas por los siguientes elementos químicos: Sodio, Litio, Potasio, Rubidio y Bario. Las otras componentes discretas de los espectros de emisión correspondieron a bandas de emisión moleculares de moléculas de cobre (CuH, CuOH y CuO). También se logró identificar tres bandas moleculares generadas por la molécula de bario BaOH.

En cuanto a la componente continua de los espectros de emisión, que es generada por radiación de origen térmico, se observó que dicha componente posee una forma muy similar a la distribución de cuerpo negro de Planck y que por ello se puede modelar como la radiación emitida por un cuerpo gris. Debido a ello es posible utilizar métodos de pirometría óptica para calcular la temperatura promedio las partículas de concentrados de cobre, en particular, se utilizó el método de pirometría de dos colores y también el método de pirometría espectral, utilizando 440 longitudes de onda.

Se observó que los seis concentrados de cobre estudiados poseen las mismas características espectrales (líneas y bandas de emisión).

Debido a limitaciones experimentales, particularmente la incapacidad de generar una tasa de alimentación de concentrados constante, no fue posible realizar comparaciones detalladas que arrojaran conclusiones sobre, por ejemplo, la concentración de las especies presentes en los espectros de emisión de los concentrados de cobre.

Se piensa que para lograr identificar los distintos concentrados de cobre en base a su espectro de emisión sería necesario realizar un experimento donde se controlen aspectos fundamentales como el porcentaje de oxígeno, la temperatura de excitación y la tasa de alimentación.

6.2 Trabajo Futuro

En general, para trabajos futuros, sería interesante realizar las siguientes mejoras al experimento con la finalidad de obtener mayor información:

- Quemar distintos concentrados de cobre que posean una distribución granulométrica lo más similar posible.
- Utilizar un alimentador vibratorio para entregar una tasa de alimentación de concentrados de cobre constante.

Lo más probable es que, pese a utilizar una tasa de alimentación constante, en algún instante se generen aglomeraciones de concentrado de cobre lo que se vería reflejado en los espectros de emisión capturados. Para disminuir el efecto negativo de aquel fenómeno, antes de comparar los distintos espectros de emisión capturados, éstos deberían ser promediados con el fin de disminuir la influencia que poseen las aglomeraciones en la información espectral capturada.

Debido a que se observó que el espectro de emisión de los concentrados de cobre posee una componente continua (radiación térmica) y una componente discreta (líneas y bandas de emisión), es posible realizar investigaciones estudiando las distintas componentes del espectro de emisión para obtener información importante de la combustión de los concentrados.

Realizando las mejoras experimentales previamente expuestas y utilizando la información de las componentes discretas de los espectros de emisión (líneas y bandas de emisión), se podrían desarrollar investigaciones que tuvieran por objetivo lograr detectar la presencia y también calcular la concentración de especies en los concentrados de cobre. Esto resulta atractivo ya que, por ejemplo, se podrían realizar mediciones en tiempo real de la concentración de cobre en los concentrados utilizando la intensidad de las bandas moleculares de cobre identificadas en el capítulo 5 del presente informe y utilizando un procedimiento similar al reportado en la investigación [3].

Utilizando la componente continua del espectro de emisión es posible obtener, por ejemplo, la temperatura promedio de las partículas de concentrados de cobre. Sería posible desarrollar pirómetros de dos colores y utilizar las longitudes de onda que no poseen líneas de emisión atómicas ni bandas de emisión moleculares para lograr medir la temperatura de las partículas de concentrados. En base a mediciones de temperatura sería posible realizar mediciones simultáneas de tamaños de partículas como en la investigación [6]. También sería interesante lograr realizar mediciones del flujo de partículas de concentrados de cobre dentro del horno de fusión flash a partir de mediciones espectrales del espectro continuo y tomando como referencia lo realizado en la investigación [30] para partículas de molibdeno.

Bibliografía

- [1] Página web de Codelco., <http://www.codelcoeduca.cl>.
- [2] Wilhelm Wendt, Marcus Aldén, and Willy Persson. “Application of Emission and Absorption Spectroscopy for Characterization of a Copper Converting Process,” in *Society for Applied Spectroscopy*. Vol. 42, no. 1, 1988.
- [3] K. L. Maxwell and M. K. Hudson. “Spectral Study of Metallic Molecular Bands in a Hybrid Rocket Plumes,” in *Journal of Pyrotechnics*. Issue 21, Summer 2005.
- [4] Frederic V. Mikulec, Joseph D. Kirtland, and Michael J. Sailor. “Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic Emission Spectroscopy,” in *Advanced Materials*, vol. 14, no. 1, January 4, 2002.
- [5] Wilhem Wendt, Willy Persson. “Optical Spectroscopy for the Characterization of an Alloy Steel Converting Process,” in *Society for Applied Spectroscopy*. Vol. 44, no. 6, 1990.
- [6] Toni Laurila, Risto Oikari, Timo Joutsenoja, Petteri Mikkola, Tiina Ranki-Kilpinen, Pekka Taskinen, and Rolf Hernberg. “Pyrometric Temperature and Size Measurements of Chalcopyrite Particles during Flash Oxidation in a Laminar Flow Reactor,” in *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*. vol. 36B, April 2005.
- [7] J. J. Weimer and I. L. Singer. “Temperatures From Spectroscopic Studies of Hot Gas and Flame Fronts in a Railgun,” in *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*.
- [8] A. N. Magunouv. “Spectral Pyrometry (Review),” in *Instruments and Experimental Techniques*. Vol 52, no. 4, 2009.
- [9] Samuel Goroshin, David L. Frost, Jeffrey Levine. “Optical Pyrometry of Fireball of Metalized Explosives”, in *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31, no. 3, 2006.
- [10] Paula A. Bejarano and Yiannis A. Levendis. “Combustion of Coal Chars in Oxygen-Enriched Atmospheres,” in *Combustion Science and Technology*, 179. 2007.
- [11] Ilkka V. Kojo, Hannes Storch. “Copper production with Outokumpu flash smelting: and update,” in *Advanced Processing of Metals and Materials*. Vol. 8 –International Symposium on Sulfide Smelting 2006.

- [12] F. R. A. Jorgensen, and P. T. L. “Combustion in Flash Smelting Furnaces,” in *Combustion in Pyrometallurgy* May, 2001.
- [13] “*Optical Sources, Detectors, and Systems*” Robert H. Kingston. ACADEMIC PRESS, 1995.
- [14] “*Radiosity: A Programmer’s Perspective*” Ian Ashdown. John Wiley & Sons, 1994.
- [15] “*Streetman Solid State Electronic Devices*” Ben G. Streetman, Sanjay Kumar Banerjee, Prentice-Hall, 2006.
- [16] “*Handbook of CCD Astronomy*” Steve B.Howell, Cambridge University Press, 2006.
- [17] Página Curso Combustión, Dr. Eduardo Brizuela, <http://materias.fi.uba.ar/6730/> Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
- [18] “*Fundamental Astronomy*” H. Karttunen, P. Kröger, H. Oja, M. Potanen, K.J. Donner, Springer 5th ed. 2007.
- [19] Ladislau Kékedy-Nagy, Emil A. Cordos. “Flame atomic emission determination of rubidium in mineral and well waters using methane–air flame as excitation source,” in *Elsevie Science* March 2000.
- [20] Página web del NIST <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [21] B. Pdobnik, M. Dular, and J. Korosin. “The Flame Photometric Determination of Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, and Al in Waters,” in *Symposium on Analytical Chemistry*, 29th September- 1st October 1965.
- [22] Página web <http://webmineral.com/help/FlameTest.shtml>
- [23] David F. Tomkins and C. W. Frank. “Investigation of Metallic Copper-Chloride Interaction in a Hydrogen-Air Flame,” in *ANALYTICAL CHEMISTRY*. Vol. 46, no. 8 August 1974.
- [24] “*CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*” Thomas J. Bruno and Paris D. N. Svoronos. Taylor & Francis a CRC PRESS.
- [25] “*Fireworks the Art, Science and Technique*” Takeo Shimizu. PYROTECHNICA PUBLICATIONS.
- [26] Journal Of Pyrotechnics - Lecture Notes (Kosanke 2004).
- [27] Manual Software SpectraSuite de OceanOptics.

- [28] A. G. Sen'kov and V. A. Firago "Reduction of Methodological errors in determining the temperature of metals by two-color pyrometers," in *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 79, No. 4, 2006.
- [29] Manual espectrómetro USB2000 de OceanOptics Inc.
- [30] K. Hollis and R. Neiser "Particle Temperature and Flux Measurement Utilizing a Nonthermal Signal Correction Process," in *Journal of Termal Spray Technology*, vol. 7, September 3, 1998.
- [31] Página web de la empresa OceanOptics Inc., www.oceanoptics.com



Anexo A. Especificaciones Técnicas USB2000

A.1 Especificaciones Técnicas USB2000

Tabla A.1. Especificaciones técnicas Espectrómetro USB2000

Especificaciones	Criterio
Voltajes Máximos: V_{cc} Voltaje en un pin	+5.5 VDC $V_{cc} + 0.2$ VDC
Especificaciones Físicas: Dimensiones Físicas Peso	90 mm x 65 mm x 35 mm 190 g
Consumo: Requerimiento potencia: Voltaje de Alimentación:	95 mA a +5 VDC 4.5 a 5.5 V
Espectrómetro: Diseño: Longitud Focal (entrada): Longitud Focal (salida): Conector Fibra Óptica: Red de Difracción: Slit de Entrada: Detector:	Czerny-Turner 42 mm 68 mm (75, 83, y 90) SMA 905 14 redes de difracción Diferentes 5, 10, 25, 50, 100, o 200 μ m Sony ILX511 CCD
Espectrometría: Tiempo de Integración: Rango Dinámico: Señal-a-Ruido: Ruido de Lectura: Resolución (FWHM)	desde 3 hasta 30000 [ms] 2×10^8 250:1 adquisición única 3.5 counts rms, 20 counts peak-to peak 0.03-10.0 nm varía de acuerdo a la configuración del espectrómetro
Canales Espectrómetro	uno
Condiciones Ambientales: Temperatura: Humedad:	-30° a 70° C Almacenaje, -10° a +50° C Operación 0%-90% sin condensación
Interfaces: USB RS-232	USB 1.1, 12 Mbps 2-cables RS-232

Anexo B. Información Concentrados de Cobre

B.1 Composición Química de los Concentrados de Cobre.

A continuación se presenta una tabla con el porcentaje en masa de hierro (Fe), cobre (Cu), azufre (S) y magnetita (Fe_3O_4) para los seis concentrados de cobre tamizados para +325# y -325#.

Tabla B.1. Composición Química Concentrados de Cobre.

Muestra	%Fe	%Cu	%S	% Fe_3O_4	Malla
Conc. Tolva 1 Soldado	22,40	24,70	24,96	0,82	-325#
Conc. Tolva 1 Soldado	18,45	22,20	24,04	1,01	+325#
Conc. Tolva 3 Soldado	18,60	23,80	24,34	0,20	-325#
Conc. Tolva 3 Soldado	15,43	22,07	21,53	0,25	+325#
Conc. Tolva 6 Tórtolas	25,10	19,30	29,79	0,34	-325#
Conc. Tolva 6 Tórtolas	23,60	19,54	32,01	0,49	+325#
Conc. Tolva 8 Tórtolas	22,10	23,70	31,25	0,27	-325#
Conc. Tolva 8 Tórtolas	19,38	22,05	30,45	0,18	+325#
Conc. Tolva 9 Tórtolas	25,00	22,20	30,57	0,31	-325#
Conc. Tolva 9 Tórtolas	22,49	21,57	30,51	0,15	+325#
Conc. Tolva 10 Tórtolas	23,70	25,00	34,17	0,20	-325#
Conc. Tolva 10 Tórtolas	21,00	25,71	30,55	0,07	+325#

Los concentrados 3, 6, 8 y 10 quemaron a la llama de gas natural sin tamizarlos. Sólo los concentrados 1 y el 9 fueron tamizados.

El concentrado 1 estudiado se tamizó por una malla #-325.

El concentrado de cobre 9 quemado se tamizó por mallas #-200/+400. Se observa que el concentrado de cobre 9 posee una distribución granulométrica mucho más uniforme que los demás concentrados estudiados. Esto hecho se observa en las fotografías de la sección B.2.

Se realizó un pequeño estudio microscópico de los concentrados de cobre utilizando un microscopio óptico de luz polarizada. Debido a la amplia distribución granulométrica de los concentrados de cobre el estudio ellos utilizando el microscopio fue un estudio en el que se sólo buscó la presencia de los minerales de cobre más comunes como por ejemplo: calcopirita, calcocita, covelina. También se observó, como era de esperarse, pirita en las fotografías de los concentrados de cobre utilizados.

B.2 Estudio Microscópico Concentrados de Cobre.

Concentrado de Cobre 1.

El concentrado de cobre 1 utilizado en el estudio corresponde un concentrado tamizado - 325#. Se utilizó un objetivo de 250x lo que en combinación con los oculares entregan una magnificación de 500x.

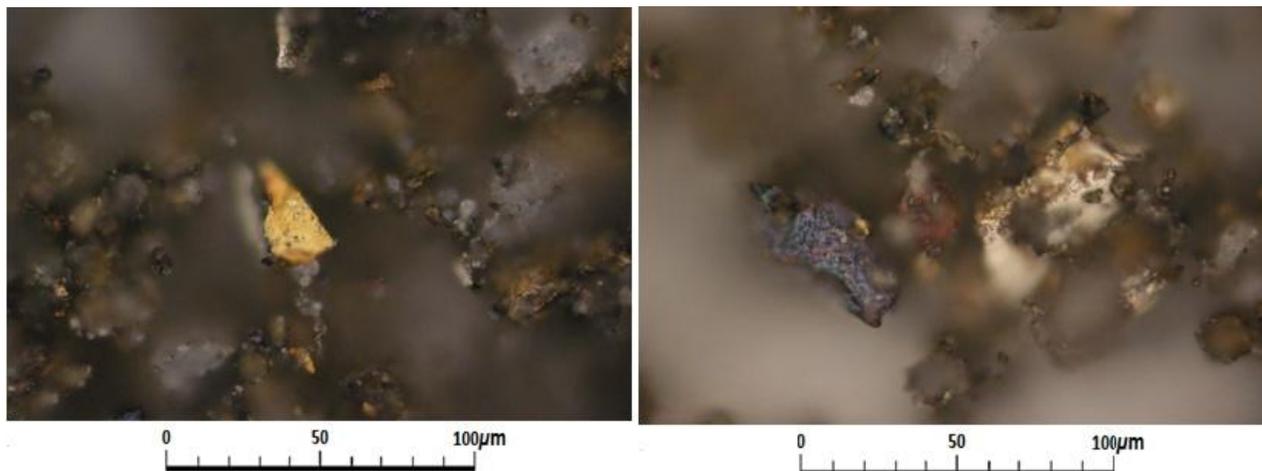


Figura B.1. Pirita y minerales de ganga.

Figura B.2. Calcopirita y covelina.

Concentrado de Cobre 6.

El concentrado de cobre 6 utilizado en el estudio corresponde a un concentrado que fue tamizado previamente. Se identificaron minerales de cobre utilizando magnificación de 200x y 500x. En la figura 3 se observa covelina utilizando una magnificación de 500x, en la figura 2 se observa pirita utilizando una magnificación de 200x, en la figura 3 se observa calcopirita utilizando un aumento de 200x y finalmente en la figura 4 se observa calcopirita unido a mineral de ganga utilizando 200x de aumento.

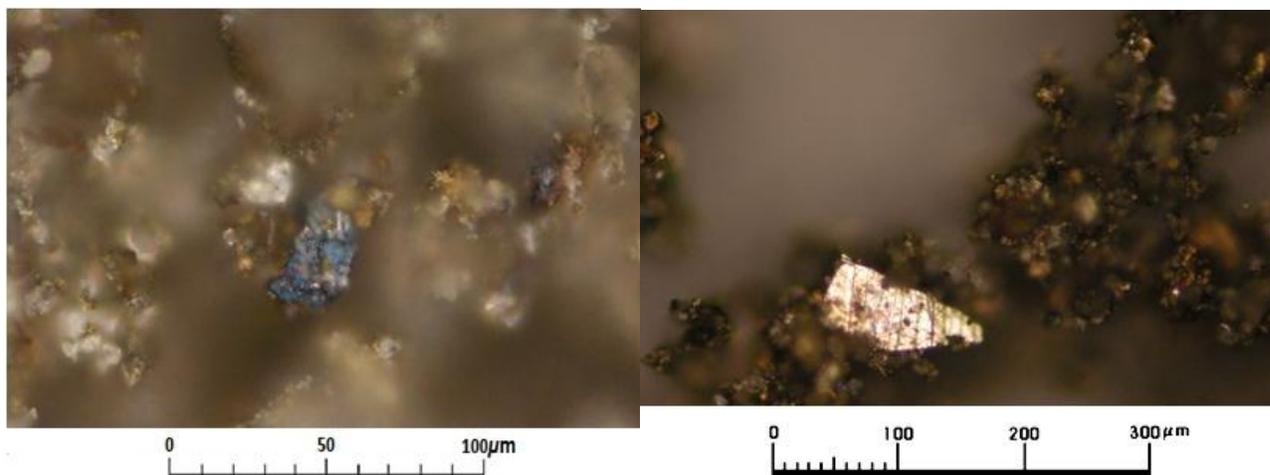


Figura B.3. Covelina observada a 500x.

Figura B.4. Calcopirita observada a 200x.

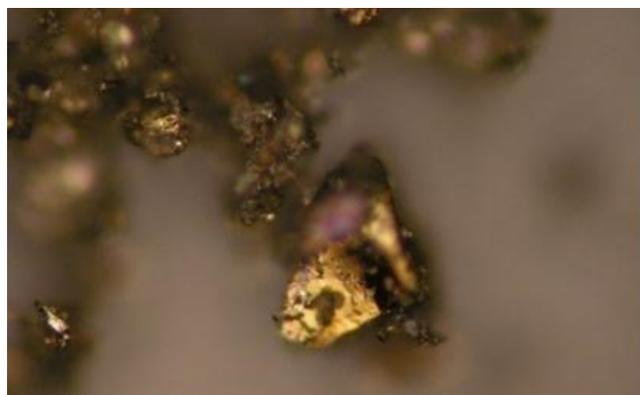


Figura B.5. Calcopirita observada a 200x.

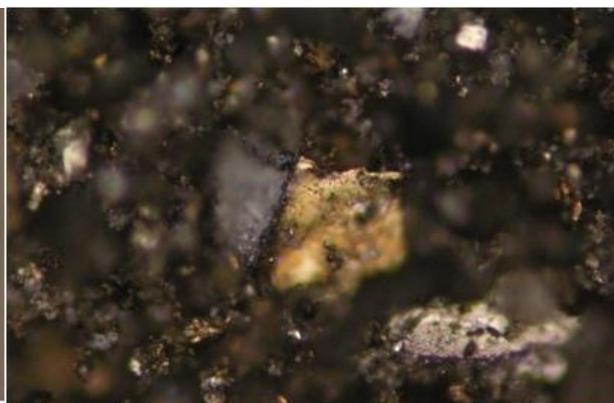


Figura B.6. Calcopirita y ganga observada a 200x.

Concentrado de Cobre 8.

Este concentrado también fue quemado a la llama de gas natural sin haber sido previamente tamizado. La figura 7 y 8 corresponden a calcopirita observada a 200x de aumento.

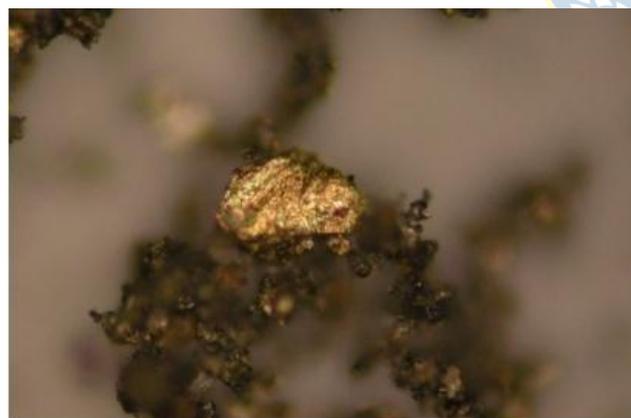
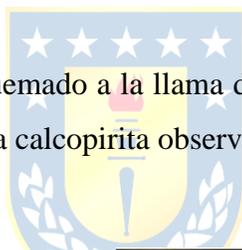


Figura B.7. Calcopirita observada a 200x.



Figura B.8. Calcopirita observada a 200x.

Concentrado de Cobre 9.

Se observa que este concentrado posee una distribución granulométrica mucho más uniforme que los demás concentrados ya que esta muestra fue tamizada entre mallas #-200/+400.

Las tres imágenes del concentrado 9 se capturaron utilizando sólo 100x de aumento.

En la figura 9 se observa la presencia de pirita, en la figura 10 se observa la presencia de calcopirita y pirita capturada con 100x.

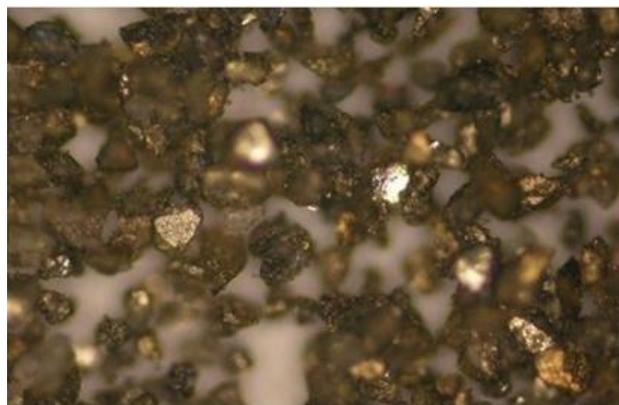


Figura B.9. CC 9 observado a 100x.

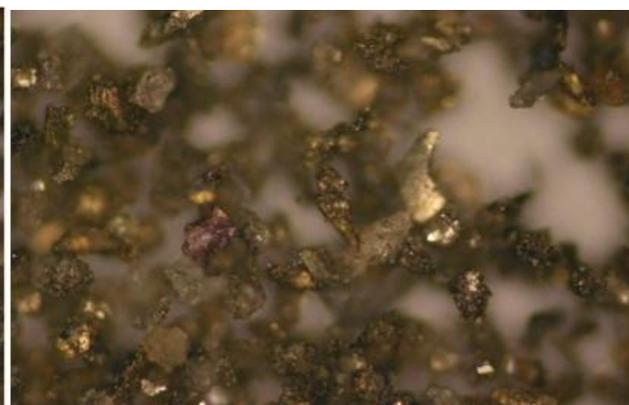


Figura B.10. CC 9 observado a 100x.

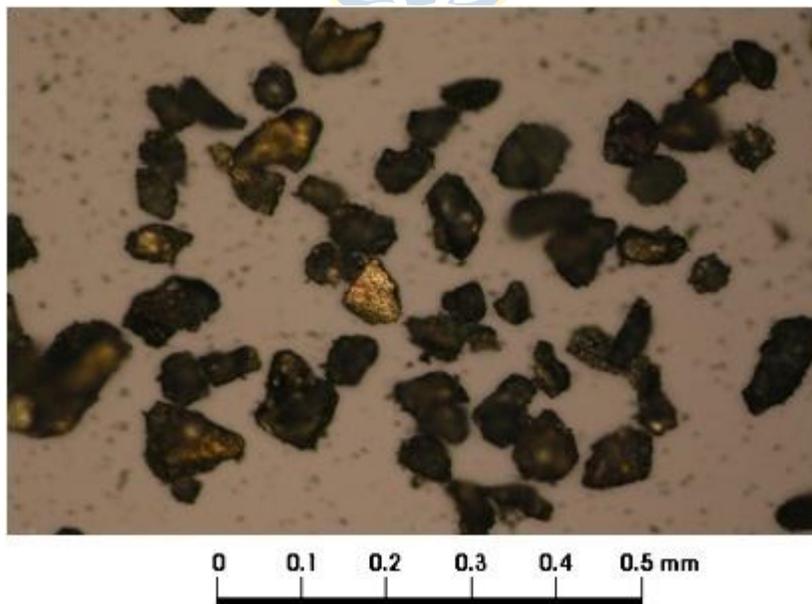


Figura B.11. Concentrado de Cobre 9 observado a 100x.

Anexo C. Fundamentos Teóricos

C.1 Introducción

Como se explicó en el primer capítulo, la investigación a realizar corresponde al estudio espectrométrico de la llama de concentrados de cobre. Para realizar la investigación es necesario conocer en profundidad los fenómenos físicos involucrados tanto en la generación como también en la recepción de la radiación electromagnética particularmente en el rango visible.

La generación de radiación electromagnética para el proceso estudiado proviene de la combustión de concentrados de cobre. La radiación emitida por los concentrados se puede descomponer en dos componentes: La radiación continua que es también llamada térmica y la radiación discontinua que es generada por los átomos y las moléculas excitadas cuando pasan de un nivel energético superior a uno inferior.

Así como es necesario comprender los principios físicos relacionados con la generación de la radiación electromagnética también es necesario conocer los principios físicos involucrados en la recepción de la radiación electromagnética. Estos principios físicos son los principios en que se basa el funcionamiento del espectrómetro utilizado en la investigación (USB-2000 Ocean Optics Inc.).

En el presente anexo se estudian los conceptos que tienen que ver con la emisión de radiación electromagnética, en particular, se estudian la distribución de Cuerpo Negro de Planck y la generación de las líneas de emisión atómicas.

Al final del capítulo se explica el funcionamiento de los sensores CCD ya que este es el elemento más importante del espectrómetro USB2000. Si bien en este capítulo se explica el funcionamiento de los sensores CCD bidimensionales, esta explicación es igualmente útil para comprender el principio de funcionamiento del sensor unidimensional del espectrómetro USB2000.

C.2 Ley de Planck [13]

Por convención y definición la radiación de *cuerpo negro* describe la intensidad y distribución espectral de la potencia óptica e infrarroja emitida por un cuerpo ideal negro, material completamente absorbente, a una temperatura uniforme T . Las leyes de radiación son derivadas de una recámara cerrada cuyas paredes son mantenidas a una temperatura uniforme T , luego se calcula la densidad de energía interna y su distribución espectral utilizando estadística térmica. Haciendo consideraciones de las interacciones en equilibrio de la radiación con las paredes de la recámara se llega a la expresión para cuerpos “*grises*” o “*coloreados*”.

Usualmente nos referimos a la radiación de cuerpo negro como “*clásica*”, sin embargo su formulación matemática se basa en las propiedades de cuantización de la radiación electromagnética. Se le llama clásica debido a que su forma y comportamiento general, fueron bien sabidos antes de que se llegara a la explicación correcta por medio de la física teórica. Se derivarán las fórmulas usando la hipótesis original de Planck, y en esa derivación, conocida como ley de Planck, la naturaleza cuantizada de la radiación es por primera vez aparente. Se empieza considerando una recámara grande que contiene radiación electromagnética y calculando la densidad de energía de la radiación contenida como una función de la frecuencia óptica ν . Para realizar dicho cálculo, se asume que la radiación está en equilibrio con las paredes de la recámara, que existe un número calculable de “modos”, ondas estacionarias de resonancia en el campo electromagnético, y que la energía por modo es determinada por estadística térmica, en particular por la relación de Boltzmann.

$$p(U) = Ae^{\frac{-U}{kT}} \quad (C.1)$$

Donde $p(U)$ es la probabilidad de encontrar un modo con energía U ; k es la constante de Boltzmann T , la temperatura absoluta; y A es una constante de normalización.

Cada modo dentro de la recámara corresponde a una frecuencia de resonancia que depende de las dimensiones de la cavidad. En el tratamiento original, cada modo es considerado como un “oscilador armónico” teniendo una energía térmica promedio kT . Antes de empezar a contar el número de esos modos versus la frecuencia óptica, se verificará la energía promedio de un modo de acuerdo a la fórmula de Boltzmann. Primero, sabemos que un conjunto de modos idénticos, ya sea en tiempo o sobre muchos sistemas, debe tener una probabilidad total sobre todas las energías U sumadas igual a 1.

$$\int_0^{\infty} P(U) dU = \int_0^{\infty} A e^{\frac{-U}{kT}} dU = 1 \quad \longrightarrow \quad A = \frac{1}{\int_0^{\infty} e^{\frac{-U}{kT}} dU} \quad (C.2)$$

La energía promedio de los modos es la integral del producto de la función de densidad de probabilidades de los modos por la energía de ese modo.

$$\bar{U} = \int_0^{\infty} U A e^{\frac{-U}{kT}} dU = \frac{\int_0^{\infty} U e^{\frac{-U}{kT}} dU}{\int_0^{\infty} e^{\frac{-U}{kT}} dU} = \frac{(kT)^2 \int_0^{\infty} x e^{-x} dx}{kT \int_0^{\infty} e^{-x} dx} = kT \quad (C.3)$$

Donde se utilizó la relación matemática,

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n! \quad (C.4)$$

Hemos llegado al resultado en su forma clásica, que dice que la energía por modo o por grado de libertad para un sistema en equilibrio térmico posee un valor promedio kT , la energía térmica. Pronto observaremos que el número de modos electromagnéticos permitidos en cualquier tipo de recámara, se incrementa indefinidamente con la frecuencia. Si cada uno de esos modos posee una energía kT , entonces el total de energía se incrementaría al infinito a medida que la frecuencia se aproximara infinito, a medida que la longitud de onda se aproximara a cero. Esta “*catástrofe ultravioleta*” como es llamada, llevo a Planck a proponer que a frecuencia, ν , un modo sólo posee cierta cantidad de energías discretas separadas por un incremento de energía $\Delta U = h\nu$. El valor de la cantidad, h , llamada constante de Planck, fue determinado al ajustar esta teoría modificada a las mediciones experimentales de radiación térmica.

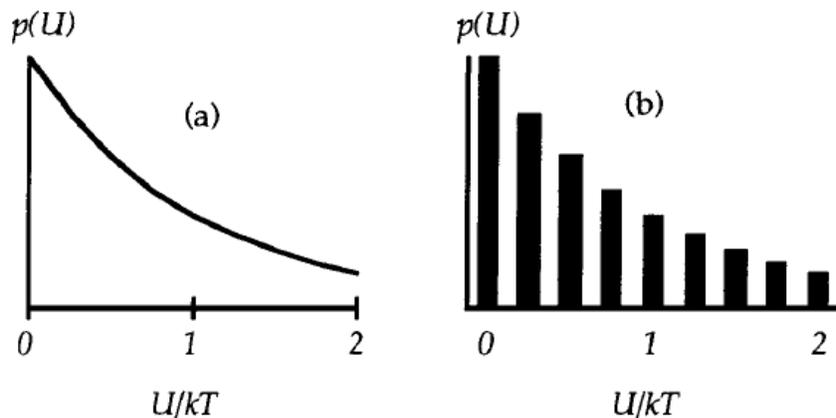


Figura C.1. (a) Distribución continua y (b) discreta de Boltzmann con $\Delta U = h\nu = kT/4$.

La figura C.1, muestra las diferencias entre la distribución de Boltzmann clásica (continua), (a), y la forma discreta o “cuantizada” de la distribución, (b). En la forma continua el área bajo la

curva de probabilidad posee un valor igual a 1. En la distribución discreta o cuantizada, las energías permitidas son mostradas como barras separadas por $\Delta U = h\nu$ y la suma de las alturas de todas las barras es igual a 1. Podríamos establecer esto matemáticamente escribiendo los valores para los n estados de energía como:

$$U_n = n h \nu \quad n = 0, 1, 2, \text{ etc,}$$

Con

$$p(U_n) = A e^{\frac{-U_n}{kT}} = A e^{\frac{-n h \nu}{kT}} \longrightarrow \sum_{n=0}^{\infty} A e^{\frac{-n h \nu}{kT}} = 1 \quad (C.5)$$

De una forma similar, podemos calcular la energía promedio, ($U(\nu)$), al sumar los productos de el n ésimo estado energético y la probabilidad de ocupación. Entonces

$$U(\nu) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu e^{\frac{-n h \nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-n h \nu}{kT}}} = \frac{h \nu \sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}; \quad x = e^{\left(\frac{-h \nu}{kT}\right)} \quad (C.6)$$

Usando las identidades,

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}; \quad \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (C.7)$$

finalmente se obtiene:

$$U(\nu) = h \nu \frac{x}{(1-x)} = h \nu \frac{e^{-h \nu / kT}}{(1 - e^{-h \nu / kT})} = \frac{h \nu}{(e^{h \nu / kT} - 1)} \quad (C.8)$$

Esta energía promedio para un modo electromagnético para una frecuencia única específica, ν , ahora posee un comportamiento notablemente diferente al de la forma clásica (ecuación C.3) cuando la energía $h\nu$ se hace comparablemente cerca o mayor que la energía térmica kT . Para dos casos límite la ecuación C.8 se acerca a kT para frecuencias bajas mientras que se acerca a $h\nu e^{-h\nu/kT}$ a medida que la frecuencia se hace muy grande.

C.3 Definiciones Básicas de Radiometría [14]

C.3.1 ¿Qué es Radiometría?

La radiometría corresponde a la ciencia encargada de medir la radiación en cualquier porción del espectro electromagnético. En la práctica el término es utilizado para realizar mediciones en la zona infrarroja, visible y ultravioleta del espectro utilizando instrumentos ópticos.

C.3.2 Ángulo Sólido

El concepto de ángulo sólido se explica como el equivalente bidimensional del ángulo lineal. El ángulo lineal se define como la longitud de arco “s” de un círculo dividido por el radio “R” del mismo. Sus unidades de medida son los grados o radianes. Con ello, 2π radianes describen un círculo, siendo su perímetro igual a $2\pi R$. Con ello el ángulo lineal es

$$\theta = \frac{s}{R} \quad (C.9)$$

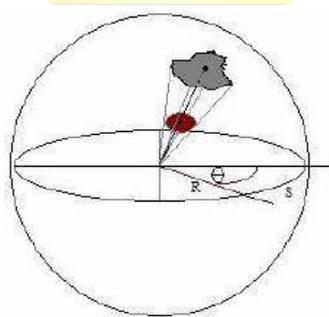


Figura C.2. Ángulo Sólido: equivalente bidimensional del ángulo lineal.

El ángulo sólido corresponde a la proyección de un área hacia una unidad de esfera. Una definición equivalente es la de un área proyecta hacia una esfera dividido por el cuadrado del radio. Una esfera subtende 4π estereorradianes, siendo su superficie $4\pi R^2$. Con ello el ángulo sólido es:

$$\Omega = A_r \frac{\cos\theta}{R^2} = \frac{A_p}{R^2} \quad (C.10)$$

C.3.3 Energía Radiante

La luz es *energía radiante*. Radiación electromagnética (que puede ser considerada tanto partícula como onda, dependiendo de la forma en que se mida) que transporta energía a través del espacio. Cuando la luz es absorbida por un objeto físico, su energía es convertida a otro tipo de forma. Por ejemplo en un horno de microondas la energía radiante del microondas es convertida a

energía térmica (calor). Similarmente, la luz visible, genera un flujo de corriente eléctrica en el fotodetector cuando la energía radiante es transferida a los electrones como energía cinética.

La energía radiante se denota por el símbolo Q y es medida en Joule.

C.3.4 Energía Radiante Espectral

Una fuente de radiación “amplia” como el sol emite radiación electromagnética en casi mayoría del espectro electromagnético, desde las ondas de radio hasta los rayos gama. Sin embargo, la mayoría de su energía radiante está concentrada en la zona visible del espectro. Un laser mono-onda por ejemplo, es una fuente monocromática; toda su energía radiante es emitida en una sola longitud de onda.

De esto, podemos definir la *energía radiante espectral*, que es la cantidad de energía radiante por intervalo de longitud de onda a una longitud de onda λ . Se define como:

$$Q_\lambda = dQ/d\lambda \quad (C.11)$$

La energía radiante espectral tiene unidades de Joule por nanómetro.

C.3.5 Flujo Radiante (potencia radiante)

La energía por unidad de tiempo es potencia, la que se mide en joule por segundo, watts. Un rayo laser por ejemplo, tiene una cantidad determinada de miliwatts de flujo radiante. La luz “fluye” por el espacio, y así la potencia radiante es más conocida como *flujo radiante*. Se define así:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (C.12)$$

Donde Q es la energía radiante y t es el tiempo.

El flujo radiante se mide en watts.

C.3.6 Flujo Radiante Espectral (Potencia Radiante Espectral)

El *flujo radiante espectral* corresponde a flujo radiante por unidad de intervalo de longitud de onda a una longitud de onda λ . Se define como:

$$\Phi_\lambda = \frac{d\Phi}{d\lambda} \quad (C.13)$$

Se mide en watts por nanómetro.

C.3.7 Densidad de Flujo Radiante (Irradiancia y Excitancia Radiante)

La *densidad de flujo radiante* es el flujo radiante por unidad de área en un punto de una superficie, donde la superficie puede ser real o imaginaria (como por ejemplo un plano matemático). Existen dos posibles condiciones. El flujo puede estar llegando a la superficie (figura C.3 (a)), en cuyo caso la densidad de flujo radiante recibe el nombre de irradiancia. El flujo puede llegar desde cualquier dirección hacia la superficie, como lo indican los rayos. La irradiancia se define como:

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (C.14)$$

Donde Φ es el flujo radiante que llega al punto y dA es el área diferencial que rodea al punto.

El flujo puede ser visto como el flujo que deja una superficie emisora ya sea por emisión o reflexión (figura C.3 (b)). En ese caso la densidad de flujo radiante es conocida como excitancia radiante. Como en el caso de la irradiancia, el flujo puede dejar la superficie en cualquier dirección. La definición matemática de la excitancia radiante es:

$$M = \frac{d\Phi}{dA} \quad (C.15)$$

Donde Φ es el flujo radiante que deja el punto y dA es el elemento diferencial de área que rodea al punto.

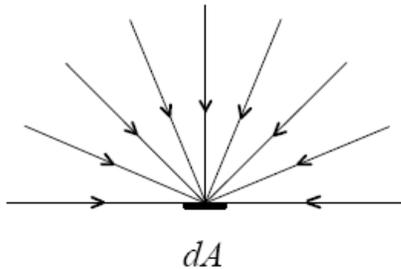


Figura C.3 (a). Irradiancia.

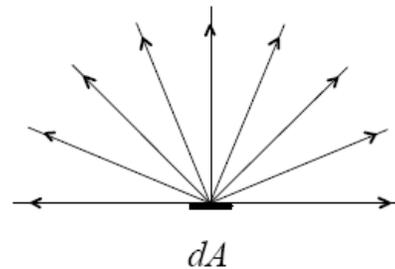


Figura C.3 (b). Excitancia Radiante.

La importancia de superficie “real o imaginaria” no puede ser sobreentendida. Significa que la densidad de flujo radiante puede ser medida en cualquier lugar del espacio tridimensional. Esto incluye en la superficie de objetos físicos, en el espacio entre ellos (es decir, aire o por ejemplo vacío), y dentro de medios transparentes como agua o cristales.

La densidad de flujo radiante se mide en watts por metro cuadrado

C.3.8 Densidad de Flujo Radiante Espectral

La *densidad de flujo radiante espectral* es el flujo por unidad de intervalo de longitud de onda a una cierta longitud de onda λ . Cuando el flujo radiante llega a una superficie, se le llama irradiancia espectral y se define como:

$$E_{\lambda} = \frac{dE}{d\lambda} \quad (\text{C.16})$$

Cuando el flujo radiante es emitido por una superficie, se le llama excitancia radiante espectral y se define como:

$$M_{\lambda} = \frac{dM}{d\lambda} \quad (\text{C.17})$$

La densidad de flujo radiante espectral es medida en watts por metro cuadrado por nanómetro.

C.3.9 Radiancia

La *Radiancia* es una cantidad radiométrica que se comprende mejor al visualizarla. Al imaginar un rayo de luz llegando o dejando un punto de una superficie en una determinada dirección. La radiancia es simplemente la cantidad infinitesimal de flujo radiante contenida en este rayo.

Una definición más formal de radiancia requiere pensar en un rayo como un cono infinitésimamente estrecho (“elemental”) con su vértice en una superficie real o imaginaria. El cono posee un ángulo sólido diferencial $d\omega$ que es medido en estereadianes.

También debemos observar que el rayo intersecta la superficie a un cierto ángulo. Si el área de la intersección con la superficie posee un área de área diferencial transversal dA , el área transversal del rayo es $dA \cos \theta$, donde θ es el ángulo entre el rayo y la superficie normal, como se ve en la figura C.4. (El área transversal $dA \cos \theta$ del rayo es llamada área proyectada de de la intersección rayo-superficie de área dA).

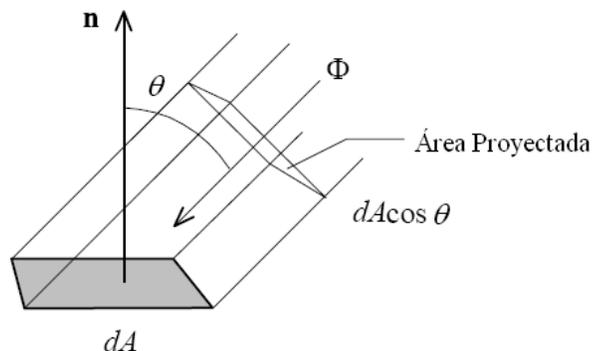


Figura C.4. Intersección entre un rayo de luz y una superficie.

Con estas ideas ya es posible imaginar un cono elemental $d\omega$ conteniendo un rayo de luz que es emitido o llega a una superficie. La definición de matemática de radiancia es:

$$L = d^2\Phi/[dA(d\omega\cos\theta)] \quad (C.18)$$

Donde Φ es el flujo radiante, dA es el área diferencial alrededor del punto, $d\omega$ es el ángulo sólido diferencial del cono elemental, y θ es el ángulo entre la normal de la superficie y el rayo.

A diferencia de la densidad de flujo radiante, la definición de radiancia no distingue entre flujo que llega o que emite una superficie. De hecho la definición formal de radiancia (ANSI/IES 1986) dice que puede ser “Saliendo, pasando o entrando” la superficie.



Figura C.5 (a). Radiancia (Entrando).

Figura C.5 (b) Radiancia (Saliendo).

Otra forma de mirar la radiancia es al observar que la densidad de flujo radiante a un punto en una superficie debido a un rayo de luz que llega (o se va) a un ángulo θ de la normal de la superficie es $d\Phi/(dA\cos\theta)$. La radiancia a ese punto para el mismo ángulo es entonces, $d^2\Phi/[dA(d\omega\cos\theta)]$, o densidad de flujo radiante por unidad de ángulo sólido.

La radiancia es medida en watts por metro cuadrado por estereorradián

C.3.10 Radiancia Espectral

La *radiancia espectral* corresponde a radiancia por intervalo de longitud de onda a una longitud de onda λ . Se define como:

$$L_\lambda = d^3\Phi/[dA(d\omega\cos\theta)d\lambda] \quad (C.19)$$

Se mide en watts por metro cuadrado por estereorradián por nanómetro.

C.4 El Efecto Fotoeléctrico [15]

Los experimentos que llevaron al desarrollo de la teoría de la mecánica cuántica tenían que ver con la interacción de la luz con la materia. Por una parte existen fenómenos como la interferencia o la difracción, los cuales claramente indican que la luz posee una naturaleza ondulatoria como lo propuso Huygens, en contraste con la naturaleza corpuscular de la luz propuesta por Newton. Pero así como existen los fenómenos de interferencia y de difracción muchos experimentos a inicio del siglo 20 dejaron claro que era necesario crear una nueva teoría para explicar la naturaleza de la luz.

Una importante observación hecha por Max Planck indicaba que la radiación emitida por un objeto calentado, conocida como radiación de cuerpo negro, es emitida en paquetes de energía discretos llamados “cuantos”, las unidades de energía tienen un valor dado por $h\nu$, donde ν es la frecuencia de la radiación y h es la constante de Planck. Poco después de que Planck realizara esa hipótesis, Einstein interpretó un importante experimento que claramente demostraba la naturaleza discreta (cuantizada) de la luz. Este experimento involucraba la absorción energía óptica por los electrones en un metal y la relación entre la cantidad de energía absorbida y la frecuencia de la luz. Supongamos que incide luz monocromática en una placa de metal en el vacío. Los electrones en el metal absorben la energía de la luz, y algunos electrones reciben suficiente energía para ser expulsados de la superficie del metal hacia el vacío. El fenómeno es llamado *Efecto Fotoeléctrico*.

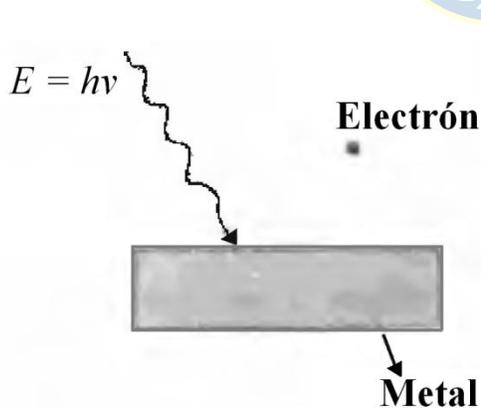


Figura C.6. Esquema Efecto Fotoeléctrico.

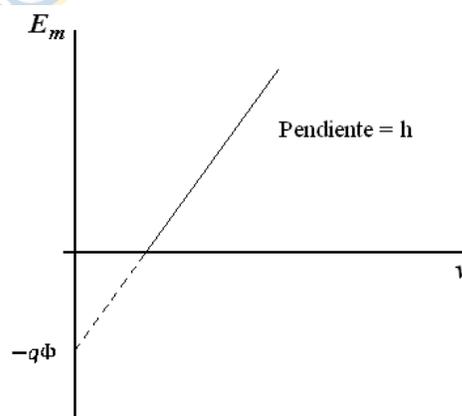


Figura C.7. Gráfico E_m vs ν .

Una forma simple de encontrar la energía máxima de los electrones eyectados es ubicar otra placa metálica sobre la placa iluminada (mostrada en la figura C.6) y luego crear un campo eléctrico entre las dos placas. El potencial necesario para retardar todo el flujo de electrones entre las dos placas entrega la energía E_m . Para una luz incidente con a una frecuencia particular, una energía E_m

es observada para los electrones emitidos. El gráfico resultante de E_m vs ν es lineal, con una pendiente igual a la constante de Planck. La ecuación del gráfico es:

$$E_m = h\nu - q\Phi \quad (\text{C.20})$$

Donde q es la magnitud de la carga eléctrica.

La cantidad Φ (volts) es característica para el metal utilizado. Cuando Φ es multiplicado por la carga, se obtiene una energía (joule) que representa la energía mínima requerida por un electrón para escapar desde el metal al vacío. La energía $q\Phi$ es llamada *función de trabajo* del metal. Estos resultados indican que los electrones reciben una energía $h\nu$ de la luz y pierden una cantidad de energía $q\Phi$ al escapar de la superficie del metal.

Este experimento demuestra claramente que la hipótesis de Planck era correcta – la energía de la luz está contenida en unidades discretas en vez de en una distribución continua de energía. Otros experimentos también indican esto, en adición a la naturaleza ondulatoria de la luz, las unidades cuantizadas de energía de la luz pueden ser consideradas como paquetes de energía, llamados fotones. Obtenemos la relación de Planck.

$$E = h\nu \quad (\text{C.21})$$

Algunos experimentos enfatizan la naturaleza ondulatoria de la luz, mientras otros experimentos revelan la naturaleza discreta de los fotones. Esta dualidad onda-partícula es fundamental en los procesos cuánticos y no indican ambigüedad en la teoría. Basándose en la dualidad onda-partícula de la luz, Louis de Broglie propuso que partículas de materia (como los electrones) similarmente podrían manifestar características ondulatorias en ciertos experimentos. Esta observación fue confirmada por la difracción de los electrones producida por el arreglo periódico de átomos en un cristal observado por Davisson y Germer. De Broglie propuso que una partícula de momento $p = mv$ posee una longitud de onda dada por:

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (\text{C.22})$$

Las relaciones de Planck y De Broglie son fundamentales en física cuántica y son válidas para cualquier situación y objetos, incluyendo fotones y electrones. Ellas conectan la naturaleza ondulatoria de los fenómenos (longitud de onda, frecuencia) a la descripción de partícula (energía y momento).

C.5 Operación Sensor CCD [16]

La analogía más simple y entendible para explicar la operación de los sensores CCD es también la más utilizada para este propósito. La analogía es la idea de los “baldes de agua” en la que los baldes de agua representan los pixeles del arreglo CCD, y la lluvia representa a los fotones que arriban al foto-detector. Se imagina un campo completamente cubierto de baldes alineados en filas y columnas (figura C.8). Luego de la lluvia (Integración del CCD), cada balde es transferido en turnos y medido para determinar la cantidad de agua recolectada. Un registro de la cantidad de agua en cada balde nos entregara un registro bidimensional de la cantidad de lluvia que cayó en el campo.

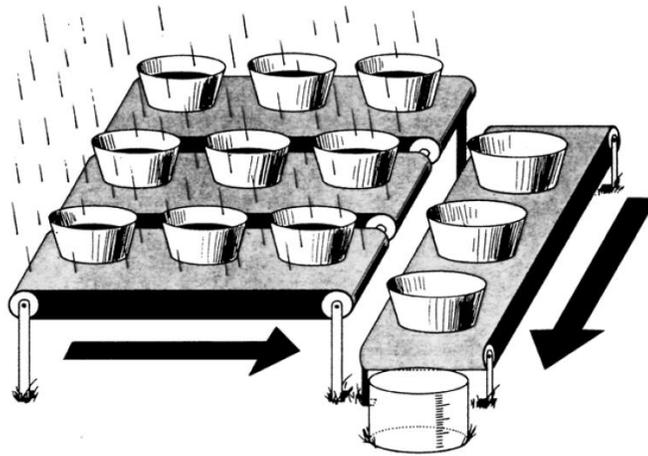


Figura C.8. Analogía de un arreglo CCD bidimensional con baldes de agua [16].

Refiriéndonos al principio fundamental de funcionamiento de los CCD, comenzaremos con el método de generación de carga de cada pixel: el efecto fotoeléctrico descrito en la sección C.4. Los fotones que llegan al semiconductor de silicio son fácilmente absorbidos si poseen la correcta longitud de onda (energía). El silicio posee una banda de energía de 1.14 electrones volts (eV), y por ello puede absorber fácilmente energía de 1.1 a 4 eV (300 a 1100 [nm]). La foto absorción causa que el silicio entregue un electrón de valencia y lo mueva a la banda de conducción. Fotones de energía 1.1 eV a cerca de 4 eV generan un solo par electrón-hueco, mientras que aquellos con energías más altas producen múltiples pares. Luego de un tiempo, aquellos electrones en la región de conducción se volverán a recombinar al nivel de valencia dentro de aproximadamente 100 ms. El silicio posee un rango foto-eléctrico de 1.1 a cerca de 10 eV, lo que cubre desde infrarrojo cercano a la zona “blanda” de la región de los rayos X. Sobre y bajo esos límites los fotodetectores de silicio parecen transparentes para los fotones incidentes.

Una vez que los electrones se han arrancado de la banda de conducción del silicio, ellos deben ser recogidos y capturados hasta el proceso de lectura. Sin entrar en mucho detalle es suficiente decir que cada pixel posee una estructura a la que se le aplica cierto voltaje llamada gate. Estas estructuras gate proveen a cada pixel de la habilidad para capturar los electrones liberados y retenerlos en un pozo de potencial hasta el final de la exposición. En un arreglo típico, cada pixel es asociado a tres gates, a cada una de las cuales se le puede aplicar un voltaje potencial diferente. Los voltajes son controlados por circuitos de reloj con cada tercera gate conectada a un mismo reloj. La figura C.9 ilustra este esquema de reloj para un típico aparato de tres fases.

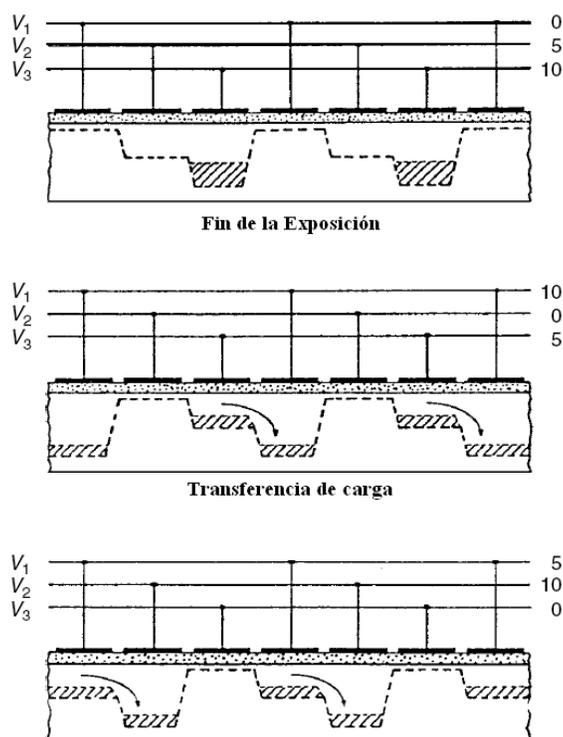


Figura C.9. Operación esquemática del voltaje aplicado a un típico CCD de tres fases [13].

Se observa en la figura C.9 que, cuando termina la exposición, el voltaje de reloj es manipulado de tal forma que los electrones que han sido recolectados y guardados en cada pixel con potencial +10 volts por el voltaje de reloj V_3 ahora pueden ser trasladados dentro del dispositivo. Observe que los electrones creados en cualquier parte del pixel (donde cada pixel posee una superficie igual a la suma del área de las tres gates) durante la exposición son forzados a migrar hacia el mayor pozo de potencial. Cuando termina la exposición, la lectura del CCD comienza, los voltajes aplicados a cada gate son cíclicos (a este proceso se le llama “clocking”) para lograr que la carga almacenada en cada pixel durante la integración es movida electrónicamente. Un simple cambio en los potenciales aplicados a cada gate (V_3 pasa a +5 volts, mientras que V_1 pasa a +10

volts y así sucesivamente) permite a la carga ser transferida de una forma serial desde un pixel CCD a otro a través de todo el arreglo. La transferencia de la carga total desde un pixel a otro no se lleva a cabo sin que exista algo de pérdidas. Cada transferencia de carga (las que ocurren para cada uno de los cambios de voltajes aplicados a las gates en un ciclo de reloj) posee una eficiencia asociada. Este valor de eficiencia corresponde al porcentaje de carga total transferida comparado con la carga que realmente se recolectó. Valores modernos de eficiencia de carga (charge transfer efficiency) se acercan a 0.999999 (es decir 99.9999% de eficiencia) para cada transferencia.

Cada columna en el arreglo es conectada en paralelo y por ello todos los movimientos de pixeles son replicados para todas las filas del arreglo simultáneamente. Un ciclo de reloj mueve todas las filas de pixeles una columna, mientras que los últimos pixeles de cada fila son sacados fuera del arreglo a lo que se llama registros de transferencia (shift register) o también llamados registros de transferencia horizontales. Estos registros son simplemente otra columna de pixeles ocultos a la vista, es decir, no expuestos a la luz incidente, y sirven como transición entre los elementos activos del arreglo y la salida del dispositivo. Una vez que una columna completa ha pasado por los registros de transferencia, y antes de que se vuelvan a mover cargas de los pixeles activos, cada pixel del registro de transferencia es movido a la etapa de la salida electrónica. En esa etapa, la carga recolectada en cada pixel es convertida a un voltaje y luego convertida a una salida digital. Cada carga recolectada por un pixel es medida y amplificada por un amplificador de salida. Los amplificadores de salida CCD son diseñados para tener poco ruido y para ser insertados directamente en la circuitería de los semiconductores de silicio; por ello se refiere a ellos como amplificadores integrados. Estos amplificadores deben trabajar con voltajes extremadamente pequeños, y son clasificados de acuerdo a su sensibilidad, en volts por electrón.

El voltaje de salida de un pixel dado es convertido a un número digital (DN) y comúnmente se refiere a él como counts o ADU (analog-to-digital units). La cantidad de voltaje necesario, es decir el número de fotones recibidos, para producir un ADU es a lo que se refiere como la ganancia del CCD.

La conversión del voltaje de salida a DN es hecha por un aparato llamado conversor análogo-digital (CAD). Existe una conexión entre el número de bits disponibles en el CAD y el valor de la ganancia que puede ser usada por el CCD. La salida DNs es usualmente almacenada en la memoria de un computador y luego almacenada en un disco para futura manipulación.