

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE CARBÓN, PROVENIENTES DE LA MINA DEL CERREJÓN UBICADA EN EL DEPARTAMENTO DE LA GUAJIRA, UTILIZANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

E. Alfaro A. *, S. Valbuena Z. **, F. Racedo N. **†**

* *Universidad de la Guajira, Grupo de investigación GIFES, Riohacha – Colombia*

** *Universidad de la Costa, Ciencias Básicas, Barranquilla - Colombia*

*** *Universidad del Atlántico, Dpto. de Física, Grupo de investigación GEOEL, Barranquilla - Colombia*

Recibido 22 Noviembre 2013; aceptado 24 Septiembre 2014

Disponible en línea: 19 Diciembre 2014

Resumen: La aplicación de la técnica de espectroscopía fotoacústica, PAS por sus siglas en inglés, en el estudio de diferentes sustancias es tan versátil que va desde la aplicación en sólidos, líquidos y gases. Además se ha demostrado que la técnica PAS constituye uno de los medios más efectivos para realizar estudios no destructivos en la materia. Entre otras cosas esta técnica permite el estudio de las propiedades ópticas, térmicas, mecánicas, de difusión, permeabilidad y emisión de gases, etc., en sustancias que mediante la aplicación de técnicas convencionales serían en extremo difícil de realizar. En este trabajo se reporta el diseño y construcción de un sistema fotoacústico que permitió caracterizar muestras de carbón proveniente de la mina del Cerrejón ubicada en el Departamento de La Guajira. Estas muestras fueron preparadas en formas de pastillas con diámetro de 1 cm. y un espesor que oscila de 1 – 5mm. Las pastillas fueron caracterizadas por medio de la técnica PAS, obteniendo resultados del estudio de la difusividad y efusividad térmica del carbón mineral, estos resultado son confrontados con estudios reportados por otros autores y se realizó una evaluación cualitativa de la calidad térmica de las muestras estudiadas.

Palabras clave: Clave: Carbón, Fotoacústica, Difusividad térmica, Espectroscopía.

CHARACTERISATION OF SAMPLES FROM EL CERREJÓN MINES LOCATED IN LA GUAJIRA DEPARTMENT BY USING THE PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPIC TECHNIQUE

Abstract: The application of photo acoustic spectroscopy technique, PAS for its acronym in English, in the study of substances is so versatile that goes from the application in solids, liquids and gases. In others it has been shown that the technique PAS constitutes is one of the most effective means to study non-destructive in nature. Among other things, allows the study of the optical properties, thermal, mechanical, diffusion, permeation emissions, etc, into substances that by applying conventional techniques would be extremely difficult. In this paper we report the design and construction of a photoacoustic system that allowed us to characterize coal samples from Cerrejón Mine located in the Department of La Guajira, these samples were prepared in the form of pellets with a diameter of 1 cm and a thickness ranges from 1 - 5mm. Which have been characterized by the PAS technique, presenting study thermal diffusivity and thermal effusivity of coal, these results are confronted with other reported studies and performed a qualitative assessment of the thermal quality of the sample studied.

Keywords: Coal, Photoacoustic, Thermal diffusivity, Spectroscopy.

† Autor al que se le dirige la correspondencia:

Tel. (+57) 3002885557.

E-mail: fran@mail.uniatlantico.edu.co (Francisco Racedo).

1. INTRODUCCIÓN

En 1880, *Alexander Graham Bell* ([Bell, A. G., 1880](#)) descubrió que una señal fotoacústica puede producirse iluminando con radiación modulada periódicamente una muestra colocada en una celda cerrada. *Bell* trabajaba en la construcción de un *photophono*; equipo destinado a transmitir la voz a grandes distancias utilizando la luz solar como portadora de la información.

En la década de los 70, ([Rosencwaig y Gersho, 1976](#)) proponen un modelo teórico para interpretar la espectroscopia fotoacústica en muestras sólidas que permitió una adecuada interpretación del fenómeno. En sus estudios, demostraron que la responsable de la aparición de la señal fotoacústica, *FA*, es el flujo periódico de calor entre la superficie de la muestra y el gas en la celda *FA*, tratándose este de un efecto fototérmico. La fotoacústica se trata de la detección de la energía liberada por átomos o moléculas a través de procesos de-excitación no-radiativos.

Cuando una muestra sólida es colocada dentro de una cavidad hermética y es irradiada con luz modulada, la energía liberada dará lugar a la generación de ondas térmica dentro de la celda *FA*. Las ondas térmicas se difunden de la muestra al gas, produciendo en este último una fluctuación periódica de presión. Esta variación de presión es detectada utilizando un elemento sensor (*micrófono*), que se encuentra en el interior de la cavidad.

El efecto fotoacústico detecta directamente el calor generado en la muestra. Esto permite determinar los espectros de absorción óptica y valores de propiedades térmicas de la muestra. En particular, si en la muestra ocurre algún proceso que lleve como resultado al cambio de sus propiedades térmicas en el tiempo, este proceso deberá ser detectado como cambios en la señal fotoacústica.

2. MECANISMOS DE GENERACIÓN DE LA SEÑAL FOTOACUSTICA

La señal fotoacústica puede ser generada por al menos cuatro mecanismos que se describen a seguir:

1- Difusión térmica: En este mecanismo la muestra absorbe luz modulada, siendo esta energía convertida en calor por procesos no-radiativos. Este calor es transferido por conducción a la celda frontera de gas, en contacto con la muestra ([Baesso, 2007, p. 68](#)), que irá a contraer y expandir a la misma frecuencia de modulación. Esta comprensión y expansión periódica hacen que en la celda funcione como un pistón vibratorio, generando una onda de presión en el interior de la celda.

2- Expansión térmica: En este mecanismo la luz modulada hace que en la muestra inicie un proceso periódico de contracción y expansión. Este modelo funciona como un pistón vibratorio donde la muestra se calienta por la absorción de radiación, comprimiéndose y expandiéndose periódicamente, dando origen a una variación de presión en el gas de la celda, generando así una señal fotoacústica ([Vargas y Miranda, 1988](#)).

3- Flexión termoelástica: Se presenta en la muestra cuya absorción de luz modulada genera un gradiente de temperatura perpendicular al plano. Estando los bordes de la muestra fijos su superficie irá a flexionarse periódicamente generando una onda de presión en el gas ([Locatelli y Santarine, 2002](#)).

4- Efecto fotobárico: Este se refiere a la variación adicional de la señal fotoacústica inducida por el volumen del gas residual generado en el interior de la celda fotoacústica por muestras fotoquímicamente activas ([Perondi y Miranda, 1997](#)).

3. CELDA FOTOACÚSTICA ABIERTA

La señal fotoacústica es detectada por un micrófono de electreto. La muestra a ser analizada se fija directamente a la celda, la luz modulada incide sobre la muestra y produce un flujo de calor modulado, la variación en frecuencia limita el tiempo de tránsito del flujo de calor en la muestra. Como consecuencia el gas dentro de la cámara sufre los cambios de presión de la misma manera como la muestra es iluminada. La [Fig. 1](#) muestra un esquema de una celda fotoacústica abierta.

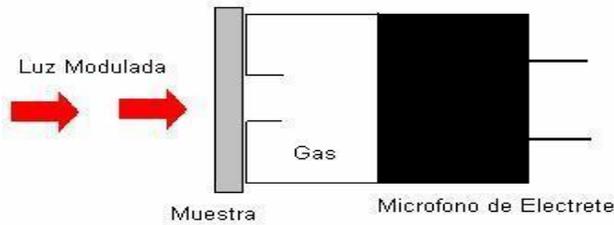


Fig. 1. Esquema de una celda fotoacústica abierta

Esta técnica está basada en la absorción superficial de luz en que el coeficiente de absorción óptica es representado por una función delta denominada β_s . Como consecuencia, la señal *FA* es generada por el calor en la superficie de la muestra. Se crea un mecanismo de generación de la señal *FA* como es el de flexión termoelástica, ya que los bordes están atrapados al soporte. El modelo teórico para el mecanismo de difusión térmica de celda abierta, es el descrito por el modelo *RG* para la determinación de las fluctuaciones periódicas de presión en la celda *FA* (Macdonald y Wetsel, 1976). De este modo, la expresión general para la señal *FA* en el modelo *RG* es el siguiente:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (1)$$

Para el caso térmicamente grueso $\mu_s \ll l_s$ la amplitud de oscilación de la temperatura en la interfase muestra gas se reduce a la ecuación:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s f} \exp\left[-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)\right] e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)} \quad (2)$$

Para una muestra térmicamente gruesa la amplitud de la señal fotoacústica *Q* que decrece exponencialmente con $f^{1/2}$ esta dada por:

$$Q = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (3)$$

Donde *b* esta dado como:

$$b = \sqrt{\frac{\pi l_s}{\alpha_s}} \quad (4)$$

Las muestras de carbón mineral fueron obtenidas del laboratorio de la mina del Cerrejón ubicada en el departamento de la Guajira, las cuales fueron clasificadas según poder calorífico, contenido de azufre, contenido de ceniza y humedad, como se muestra en la [Tabla 1](#):

Tabla 1. Muestras de Carbón obtenidas del Cerrejón

Manto de extracción	Poder calorífico (BTU)	Contenido de ceniza (%)	Contenido de humedad (%)	Contenido de azufre (%)
Tajo	12.612	5.60	8.10	0.50
Patillal				
(S 15,35,40)				
Tajo	11.515	5.00	14.00	0.70
Oreganal				
(O 80,2,100)				
Tajo Cien	10.484	10.99	14.49	0.51
(M 70,5,110)				

Estas muestras fueron maceradas en un mortero y posteriormente se pasaron por un tamiz de 80µm agregándose a un molde que fue diseñado para obtener muestras de carbón en forma de pastillas con dimensiones de 1cm. de diámetro y espesor de 1mm., al cual se le ejerció una fuerza adecuada para obtener muestras con similitud a la densidad del carbón original.

En las medidas de la señal fotoacústica se utilizó un láser pulsado. En caso de utilizar un láser continuo, el haz deberá ser interrumpido por un chopper que module el haz de luz continua en pulsado. Este haz de luz monocromática pulsada se conduce hasta la muestra, que es colocada en la celda fotoacústica (Zerbeto, 2010, p. 87) (Parker, 1973). Cuando la luz modulada es absorbida por la muestra, su superficie se calienta periódicamente y este calor se transporta a través de ella mediante el fenómeno de conducción, propagándose hasta el aire que hay entre la muestra y la membrana del micrófono causando cambios de presión en esta región los cuales son detectados como sonido por el micrófono. La señal de voltaje que arroja el micrófono es amplificada por un *lock-in* el cual se encarga de transmitir la señal correspondiente a un osciloscopio u ordenador para así poder visualizar y analizar los resultados.

4. AMPLITUD DE LA FASE

Los dos parámetros más importantes que se observan experimentalmente son la amplitud y la fase de la señal fotoacústica. La intensidad de la señal depende linealmente de la potencia de la luz y es proporcional a la temperatura en la interfase muestra gas, obedeciendo a una relación directa con las propiedades de absorción, difusión y profundidad de la muestra en que la radiación es absorbida, pues la temperatura depende de la cantidad de radiación transformada en calor (Cesar et. al., 1979).

La señal fotoacústica depende de la longitud de onda y de la frecuencia de modulación de la radiación. La fase de la señal fotoacústica es independiente de la potencia de iluminación. Variaciones en la potencia de la radiación incidente modifican la intensidad detectada pero no influyen en la magnitud de la fase de la señal. La fase de la señal es diferente para cada longitud de difusión térmica μ , variando con la profundidad de la muestra, en el lugar de la generación de calor.

La espectroscopía fotoacústica es un método que permite la obtención de espectros de absorción óptica de sólidos, líquidos y gases. Es una técnica versátil, que permite el análisis de muestras tanto ópticamente opacas o transparentes. Además, la luz dispersa por la muestra, que es un grave problema en otras técnicas de espectroscopía, de transmisión óptica, no provoca ningún problema relevante para la fotoacústica. Una vez que la luz es absorbida por la muestra es convertida en señal FA. Por otro lado, esta técnica, en la mayoría de los casos, no requiere una preparación rigurosa de la muestra.

Las muestras estudiadas de carbón mineral son ópticamente opacas y por lo tanto en ellas la profundidad de penetración óptica μ_β , es mucho menor que su espesor l ($\mu_\beta \ll l$). Por tratarse de muestras orgánicas su difusividad térmica, α , es baja ($<0.003 \text{ cm}^2/\text{s}$) [8], lo que hace posible estimar los valores de $\mu_\beta = 1/\beta$ y $\mu_s = \sqrt{\alpha/\pi f}$, donde μ_s es la longitud de difusión térmica de la muestra, β es el coeficiente de absorción óptica y f es la frecuencia de modulación usada, para toda esta estimaciones se

cumple que $\mu_\beta \ll l$, $\mu_s < \mu_\beta$. y esto nos permite deducir que estas muestras de carbón mineral son ópticamente opaca y térmicamente gruesa y según el modelo matemático propuesto por RG la señal fotoacústica compleja es directamente proporcional al coeficiente de absorción óptico, β .

En el experimento se utilizó una celda fotoacústica en configuración longitudinal hecha de aluminio. Se irradió la muestra con luz proveniente de un láser pulsado de Nd: YAG doblado en frecuencia emitiendo en 532 nm y de 100 mJ de energía por pulso regulable. La frecuencia de modulación de disparo fue de 4 Hz, pudiéndose variar entre 1 y 10 Hz. El haz es dirigido hacia la celda FA, pasando por una ventana de cuarzo hasta alcanzar la muestra de carbón prensado produciendo la señal fotoacústica que finalmente es detectada por micrófono sensor. La sensibilidad del micrófono utilizado es de aproximadamente 1 mV/ μbar . La señal FA detectada es posteriormente amplificada y filtrada utilizando amplificadores operacionales CA 3140; para luego ser llevada al osciloscopio Minipa MO-1150D.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al realizar el montaje experimental mostrado en la Fig. 2, y utilizando el trigger interno del láser pulsado como referencia para el lock-in, se obtuvieron señales fotoacústicas del orden de 900 mV de intensidad. Las señales fotoacústicas obtenidas por el micrófono consta básicamente de un pulso de compresión seguido de otro pulso de enrarecimiento, ver figura 3.

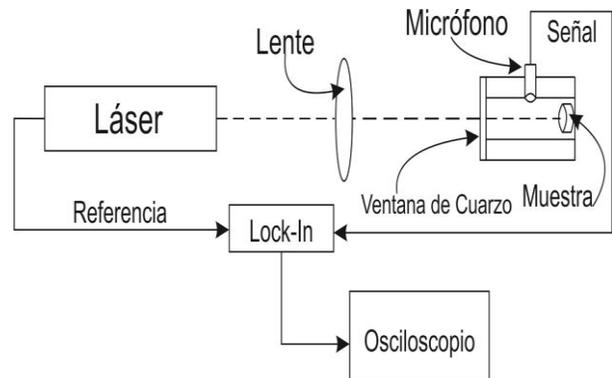


Fig. 2. Montaje de la técnica PAS

La señal fotoacústica se toma de la altura pico a pico del primer par de lóbulos (compresión-enrarecimiento), esto evita tener que definir un valor cero o de referencia a partir del cual se mida la señal fotoacústica. Para el caso de la [Fig. 3a](#). La intensidad de la señal fotoacústica obtenida fue de 432 mV. Se observe que la señal *FA* es periódica debido que su forma se repite en el tiempo como se observa en la [Fig. 3b](#).

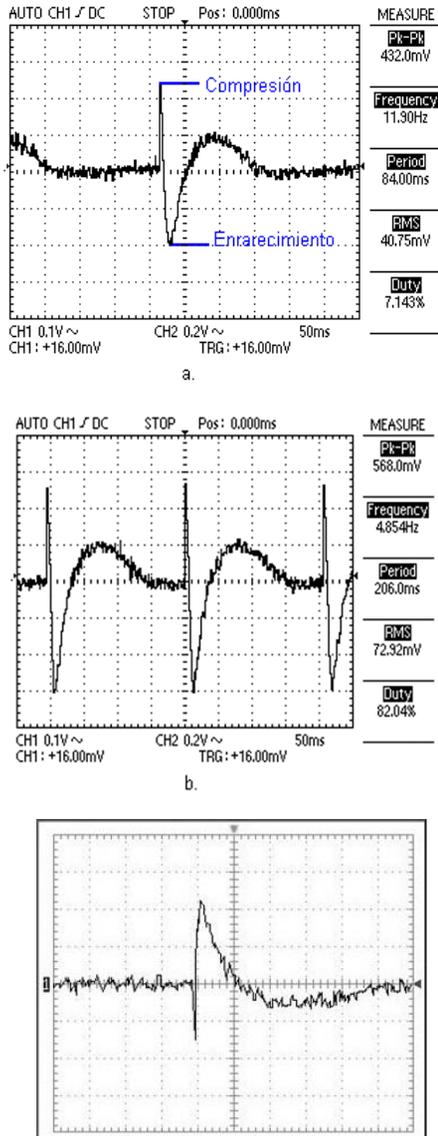


Fig. 3. **a.** Forma de onda fotoacústica. **b.** Señal *FA* periódica.

El aumento o disminución de la señal *FA* es dependiente de la frecuencia del pulso y directamente proporcional a la energía del láser. La amplitud de pico-pico es el valor máximo (o energía) de la señal en el tiempo; la señal fotoacústica se mide en milivoltios. La frecuencia

es la razón (en ciclos por segundo o *Hertz –Hz*) a la que la señal se repite. Se obtuvieron difusividades térmicas, α , de 0.0028 cm²/s, .0024 cm²/s y de 0.002 cm²/s para los tajos de *Patillal*, *Oreganal* y *Cien* respectivamente. Estos valores obtenidos están en directa relación con la capacidad de poder calorífico de las respectivas muestras corroborando que tipo de Carbón mineral es más apropiado para aplicaciones industriales.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo, se diseñó y construyó una celda fotoacústica para análisis y estudio de muestras sólidas, utilizando materiales de fácil acceso y de bajo costo. Las dimensiones tomadas para su construcción se optimizaron, esto se vio reflejado en un aumento de la señal *FA* y en algunos casos no se hizo necesaria la utilización de detectores en fase (*lock-in*). La construcción de un circuito electrónico para el procesamiento de la señal *FA*, fue muy importante debido al filtrado de la señal, destacándose además que sus elementos son de fácil consecución y bajo precio. Las señales fotoacústicas fueron del orden de los 100 a 1000 mV, esto se debe a que la energía por pulso entregada por el láser es de 100 mJ, y a que entre más pequeño sea el canal cilíndrico que une la muestra con el micrófono mas intensa será la señal *FA*. Para la caracterización de la celda fotoacústica, fue necesaria la construcción de diferentes piezas de Nylon, para ello el canal cilíndrico que conecta el porta-muestra con el micrófono fueron de diferentes dimensiones; se encontró el régimen de operación ideal de cada una de las celdas fotoacústicas, donde la señal se mantuvo constante al variar la frecuencia entre 1 y 10 Hz.

Una aplicación inmediata de la efecto *FA* fue la medida de la energía de un láser pulsado; para ello se hizo necesario la determinación una curva de calibración o patrón. Esta curva permite obtener valores desconocidos de la energía.

REFERENCIAS

Baesso, Francine (2007). *Determinação de Propriedades Térmicas de Materiais Odontológicos Utilizando a Técnica Fotoacústica com Célula Aberta*. (Tesis de maestría). Maringá, Brasil: Universidad Estadual de Maringá.

- Bell, A. G. (1880). On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science*, **20** (118), 305–324.
- Cesar C. L.; Vargas, H.; Meyer J. A. y Miranda L. C. M. (1979). Photoacoustic Effect in Solids. *Physical Review Letters*. **42** (23), 1570.
- Locatelli, J.R. y Santarine, G. A. (2002). Projeto e construação de um espectrômetro de fotoacústica: aplicação para determinação da energia de *LASER* pulsado. Rio Claro, Brasil: Universidade de São Paulo.
- McDonald F. A. y Wetsel Jr. G. C. (1976). Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*. **60** (S52).
- Parker, J. G. (1973). Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique. *Applied Optics*. 12 (12), pp. 2974-2977.
- Perondi, L. F. y Miranda, L. C. M. (1997) *Journal of Applied Physics*. **62**, 2955.
- Rosencwaig, A. y Gersho, A. J. (1976). *Applied Physics*, **47** (1), 64.
- Vargas, H. y Miranda, L. C. M. (1998). Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physical Review B.*, **161** (2), 43-101.
- Zerbeto, Miriam (2010). Aplicações da espectroscopia fotoacústica ao estudo de sistemas biológicos, Campinas.
- investigativo: Óptica, Semicondutores y Espectroscopia Raman y de fotoluminiscencia.

SOBRE LOS AUTORES

Eder Alfaro A.

Profesor de la Universidad de la Guajira. Estudiante de Maestría en Física SUE-Caribe. Área de interés investigativo: Espectroscopia óptica de materiales.

Sonia Valbuena D.

Profesor de la Universidad de la Costa. Especialista en física y sistemas. Magister en Educación y Magister en Matemáticas. Área de interés investigativo: Métodos numéricos, simulación computacional.

Francisco Racedo N.

Profesor y Coordinador programas de Física de la Universidad del Atlántico. Magister en Física y Estudios de Doctorado en Ingeniería Eléctrica por la PUC-Rio en el CETUC – Brasil. Investigador grupo GEOEL. Principales áreas de interés