

**Estudio de la estructura de cinco carbones
colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en
el infrarrojo medio.**

Tesis de Maestría en Química

Noviembre de 2008

Jorge Armando Orrego Ruiz

**Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por
Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio.**

Jorge Armando Orrego Ruiz

**Universidad Industrial de Santander
Escuela de Química
Programa de Maestría en Química
Facultad de Ciencias
2008**

**Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por
Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio.**

Jorge Armando Orrego Ruiz

Tesis de Maestría

Director

Dr. Enrique Mejía

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular

Escuela de Química

Programa de Maestría en Química

Facultad de Ciencias

Universidad Industrial de Santander

2008

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	1
2. GENERALIDADES.....	4
2.1. Clasificación del carbón.....	6
2.2. Estructura del carbón	7
2.3. Análisis infrarrojo.....	8
2.3.1. Espectroscopía Fotoacústica (PAS).....	10
2.3.2. Espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR).....	15
2.3.3. Parámetros estructurales.....	17
2.3.3.1. Factor de aromaticidad (f_a)	17
2.3.3.2. Número de anillos por átomo de carbono (R/C_u).....	18
2.3.3.3. Cociente CH_2/CH_3	21
2.3.3.4. Cocientes A_{ar}/A_{al} y C_{ar}/H_{al}	22
2.4. Estudio de las extracciones.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Preparación de las muestras.....	26
3.2. Caracterización espectral.....	27
3.2.1. Espectroscopía fotoacústica (PAS).....	27
3.2.1.1. Toma de espectros PAS-IR.....	34
3.2.2. Reflectancia total atenuada (ATR).....	35
3.2.3. Espectroscopia IR de transmitancia.....	36
3.2.4. Repetibilidad de los espectros ATR y PAS.....	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1. Procesamiento espectral por PAS-ATR-Transmitancia.....	40
4.1.1. Determinación de los parámetros estructurales.....	43
4.1.1.1. Correlaciones de los parámetros estructurales.....	44
4.2. Procedimiento de extracción por solventes.....	47
4.2.1. Extracciones con NMP/ CS_2	48
4.2.2. Extracciones con Tetrahidrofurano (THF).....	51
4.2.3. Extracciones con Cloroformo (CF).....	52

5. CONCLUSIONES.....	54
6. RECOMENDACIONES.....	56
7. BIBLIOGRAFIA	57

Lista de figuras

Figura 1. Dependencia de las interacciones intra e intermoleculares con el rango del carbón

Figura 2. Espectros FT-ir de un carbón bituminoso alto volátil B (a) y su extracto de piridina (b)

Figura 3. Espectros PAS-ir de cuatro carbones de diferente rango: (a) sub-bituminoso, (b) bituminoso alto volátil A, (c) bituminoso medio volátil y (d) semiantracita

Figura 4. Generación de la señal fotoacústica en un sólido

Figura 5. Modo de operación de un cristal ATR

Figura 6. Deconvolución de la región alifática ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) del carbón cerrejón.

Figura 7. Modelos estructurales para carbones de diferente rango: A 96%C; B 82.5%C; 75%C

Figura 8. Sistema PAS acoplado al equipo IR Tensor 27 marca Bruker

Figura 9. Celda PAS modelo MTEC 200. a: aspecto exterior y b: aspecto interior

Figura Nº 10. Curva normal de error

Figura 11. Efecto de la relación señal ruido del espectro del carbón cerrejón: a. $S/N=52.78$ y b. $S/N=7.97$

Figura 12. Relaciones señal-ruido a diferentes condiciones de operación del sistema PAS. a: velocidad de espejo de 0.633 cm/s y a una resolución de 4 cm^{-1} , y b: velocidad de espejo de 0.0583 cm/s y a una resolución de 8 cm^{-1}

Figura 13. Variación de S/N respecto al número de barridos de espectros tomados a 0.633 cm/s y ganancia 32

Figura 14. Espectros IR del carbón cerrejón a diferentes condiciones a: ganancia 2, 128 barridos y velocidad del espejo de 0.0583 cm/s . b: ganancia 32, 1024 barridos y velocidad del espejo de 0.633 cm/s

Figura 15. Aspecto de la celda ATR marca PIKE Miracle

Figura 16. Espectro IR tomado en el modo ATR del carbón Cerrejón. a: espectro inicial y b: espectro normalizado y con corrección de la línea base

Figura 17. Espectro IR tomado en el modo de transmitancia del carbón Cerrejón. a: espectro inicial y b: con corrección de la línea base

Figura 18. Desviaciones estándar relativas a cada longitud de onda para a. ATR y b. PAS. Ambas figuras representan un promedio de 10 espectros del carbón cerrejón.

Figura 19. Espectros IR de los carbones estudiados obtenidos en el modo a. transmitancia, b. ATR y c. PAS.

Figura 20 Deconvolución de las regiones hidroxílicas y alifática para el carbón estándar SC

Figura 21. Variación del factor de aromaticidad de los carbones con a. el carbono fijo, b. con el material volátil y c. con la relación molar (H/C)

Figura 22. Variación del número de anillos por átomo de carbono $(R/C)_u$ con a. el material volátil, b. el carbono fijo y c. la relación molar H/C

Figura 23. Variación del porcentaje de extracción con NMP de los carbones respecto al a. factor de aromaticidad, b. número de anillos por átomo de carbono y c. contenido calórico

Figura 24. Espectros PAS IR de los extractos NMP

Figura 25. Espectro PAS -IR de los extractos THF

Figura 26. Espectro ATR -IR de los extractos CF

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación por rango del carbón (ASTM D388)

Tabla 2. Parámetros estructurales para los modelos: A 96%C; B 82.5%C; 75%C

Tabla 3. Análisis próximo de los carbones analizados

Tabla 4. Análisis último de los carbones analizados (%daf)

Tabla 5. Datos de la relación señal-ruido a una velocidad de espejo de 0.633 cm/s y a una resolución de 4 cm^{-1}

Tabla 6. Datos de la relación señal-ruido a una velocidad de espejo de 0.0583 cm/s y a una resolución de 8 cm^{-1}

Tabla 7. Relación S/N a las mejores condiciones de toma de espectros PAS-ir de carbones pulverizados

Tabla 8. RSD de los espectros tomados por ATR y PAS del carbón cerrejón. Para cada técnica se tomaron un total de 10 espectros

Tabla 9. Asignaciones de las bandas presentes en los espectros IR de los carbones estudiados.

Tabla 10. Datos obtenidos a partir de la deconvolución de la región entre 3700 y 2800 cm^{-1} para el carbón estándar

Tabla 11. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por PAS

Tabla 12. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por ATR

Tabla 13. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por transmitancia

Tabla 14. Correlaciones entre algunos parámetros estructurales obtenidos por PAS y algunas propiedades de los carbones estudiados (na: valor del R^2 menor a 0.70)

Tabla 15. Extracciones de los carbones con la mezcla NMP/ CS_2

Tabla 16. Extracciones con THF

Tabla 17. Extracciones con CF

Tabla 18. Resumen de los porcentajes de extracción.

Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio.*

Jorge Armando Orrego Ruiz **

RESUMEN

Cinco carbones de las zonas de mayor explotación carbonífera de Colombia fueron estudiados por espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo medio (PAS-FTIR). Para cada muestra se obtuvieron parámetros estructurales como f_a , $(R/C)_U$, A_{ar}/A_{al} , CH_3/CH_2 , C_{ar}/H_{al} , H_{al}/H que se correlacionaron con el carbono fijo, el material volátil y el poder calorífico, para dar una idea del rango y de los carbones. Adicionalmente se estudió el comportamiento de los carbones en los procesos de extracción con los solventes N-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo (CF). Este estudio se centró en el análisis de tres zonas del infrarrojo medio: 3000 a 2800 cm^{-1} ; 1750 a 1520 cm^{-1} y 900 a 700 cm^{-1} donde se aprecian diferencias estructurales que permiten diferenciar un carbón de otro de acuerdo a su rango. La PAS-FTIR mostró ser una técnica adecuada en el estudio estructural de muestras pulverizadas y óptimamente densas como los carbones por su aceptable repetitividad en la adquisición de espectros infrarrojos. De esta forma, los parámetros estructurales obtenidos por PAS-FTIR pueden proporcionar una clasificación de los carbones colombianos por rango y calidad. En este trabajo hemos establecido que la espectroscopia foto acústica ofrece una mejor repetitividad que la reflectancia total atenuada por los valores de RSD en muestras opacas como carbones. Sin embargo la técnica ATR permite espectros IR con una relación señal-ruido más alta que PAS.

PALABRAS CLAVES: PAS-FTIR, carbones colombianos, estructura del carbón.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Enrique Mejía Ospino

Structural study of the five Colombian coals for Photoacoustic Spectroscopy in mid-infrared region*

Jorge Armando Orrego Ruiz**

ABSTRACT

Five coal samples collected from different regions when exist the major exploitation coaled in Colombia were characterized by FTIR employing Photoacoustic Spectroscopy in mid-infrared region (PAS-FTIR). The moisture and ash content and ultimate analysis are given. Some parameters like f_a , $(R/C)_u$, A_{ar}/A_{al} , CH_3/CH_2 , C_{ar}/H_{al} , H_{al}/H were obtained and related with the proximate analysis, to give an idea of rank and quality of the parents coals. In addition it was studied the behavior of coals in the extractions with specific solvents like N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), tetrahydrofurane (THF) and chloroform (CF). This study is based in the analysis of three regions of mid-infrared: $3000-2800\text{ cm}^{-1}$; $1750-1520\text{ cm}^{-1}$ and $900-700\text{ cm}^{-1}$, where exist structural differences between the samples. It was proved that PAS-FTIR is an appropriated technique in the structural study of powered and optically dense samples, for its well repeatability in the spectral acquisition. The structural parameters obtained with PAS-FTIR can give a classification of Colombian coals for rank and quality. In this work we had established that photo acoustic spectroscopy offers a better repeatability than attenuated total reflectance by the values of RSD in opaque samples like coals. However the ATR technique permits IR spectrums with a relationship signal-noise higher than PAS.

KEY WORDS: Coal Structure; PAS-FTIR; Colombian Coals.

* Degree project

** Science Department. Chemistry School. Director Enrique Mejia Ospino

1. INTRODUCCIÓN

El carbón es una de las más importantes fuentes de energía. Usualmente se encuentra en depósitos o betas, que son el resultado final de la descomposición de material vegetal causada por la conjugación de factores como la sedimentación, el movimiento de la corteza terrestre y la erosión. El carbón es empleado en la generación eléctrica, en la obtención de gases como hidrógeno y metano, proceso conocido como gasificación, en la producción de coque y en la producción de benceno, aceites, alquitrán e incluso como sustituto del petróleo ^{1,2}. En cuanto a su composición elemental está conformado principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Su estructura química es compleja por la presencia de macromoléculas de diferente masa, asociadas entre sí por medio de enlaces químicos y atracciones secundarias como puentes de hidrógeno y fuerzas de London, y compuestos inorgánicos agrupados en diferentes minerales. El estudio de la estructura química del carbón es determinante para la investigación de su comportamiento en procesos como licuefacción, gasificación, combustión y desgaste por acción atmosférica ³. Sin embargo, su estudio estructural por métodos instrumentales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y espectrometría de masas (MS), presenta diferentes problemas, ya que el carbón es no cristalino, opaco a la luz transmitida, y de acuerdo a su estructura cuasipolimérica, muy poco soluble en la mayoría de solventes orgánicos. Existen algunos solventes como piridina, etilendiamina, bencilamina y N-metil-2-pirrolidona (NMP) que han mostrado cierta eficacia en la extracción de carbones ^{4,5}. *Así que un estudio estructural del carbón podría enfocarse hacia el análisis de los extractos, que presentan menor complejidad, pero cuya estructura sea representativa del carbón original.* La mezcla N-metil-2-pirrolidona/disulfuro de carbono (NMP/CS₂) 1:1 en volumen, ha mostrado ser el solvente más apropiado para el estudio de la estructura de carbones bituminosos, por su mínima interferencia con la estructura y su alta extractabilidad ⁶⁻¹². Tal estudio estructural podría llevarse a cabo por la obtención de parámetros estructurales como el factor de aromaticidad (f_a), el número de anillos por átomo de carbono (R/C) y los cocientes CH₃/CH₂, H_{ar}/H_{al}, C_{ar}/H_{al}, que están relacionados con una estructura promedio de las muestras estudiadas. Algunos de estos parámetros han sido obtenidos por Cimadevilla y colaboradores ^{13,14} en el establecimiento de los mecanismos de desgaste atmosférico de algunos coques; por Mae y colaboradores, quienes correlacionaron el cociente A_{CH}/A_{OH} con la producción de alquitrán en la "pirólisis de

destello” (flash pyrolysis) de diferentes muestras de carbón ¹⁵, y por Ibarra y colaboradores en el estudio estructural de algunos carbones españoles ¹⁶.

La espectroscopía infrarroja de transmitancia y la Resonancia Magnética nuclear de sólidos, han sido usadas habitualmente en el estudio estructural de materiales sólidos y opacos como los carbones y sus extractos ¹⁷. Sin embargo, la RMN no está disponible habitualmente en laboratorios y centros de investigación por sus altos costos de operación. De otro lado, la espectroscopia IR de transmitancia presenta como principal desventaja la preparación de pastillas de KBr, que provoca una baja reproducibilidad en la toma de los espectros IR.

La espectroscopia fotoacustica (PAS) y la reflectancia total atenuada (ATR), permiten la obtención de espectros IR directamente en las muestras, a partir de los cuales pueden llevarse a cabo estudios como los citados, a un bajo costo de operación y de manera eficiente ^{18,19}. Nuestro trabajo va enfocado precisamente, hacia la determinación de parámetros estructurales de cinco carbones colombianos y de los extractos obtenidos por el tratamiento sucesivo de la mezcla NMP/CS₂, tetrahidrofurano y cloroformo, empleando la espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo medio. Estos carbones provienen de los departamentos en donde se concentra buena parte de la explotación carbonífera nacional: Guajira, Cesar, Cundinamarca y Caldas¹. Este proyecto se planteó teniendo en cuenta que:

1. El carbón es el combustible fósil más abundante en la naturaleza con 984.453 millones de toneladas en reservas mundiales medidas a finales del 2003. De acuerdo con los niveles de producción y consumo actuales, las reservas mundiales de carbón, serán suficientes para satisfacer la demanda durante los próximos 200 años.
2. Colombia es el país con mayores reservas de carbón en América Latina, cuenta con recursos potenciales de 16.992 Millones de toneladas (Mt) de los cuales 7.063 Mt son medidas, 4.571 Mt son indicadas, 4.237 Mt son inferidas y 1.119 Mt son recursos hipotéticos.
3. Colombia es el sexto exportador de carbón del mundo, con una participación de 6,3%, equivalente a 50 Mt anuales de carbón (año 2005).
4. Con la tasa de explotación actual, las reservas medidas de carbón en Colombia aseguran más de 120 años de producción.

Además en nuestro país la industria carbonífera existente tiene como único interés la comercialización del mineral, y no su transformación para darle un mayor valor agregado, gracias al desconocimiento de sus características físicas y químicas. Muestra de ello son los pocos trabajos publicados del estudio de la estructura química de los carbones colombianos o de sus posibles aplicaciones tecnológicas ²⁰⁻²³.

Motivados por las razones expuestas, en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, decidimos realizar el estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por PAS en el IR medio, basados en la experiencia que el laboratorio ha adquirido a lo largo de mas de diez años en este tipo de investigaciones ⁵⁸⁻⁶¹. Para esto determinamos diferentes parámetros estructurales (f_a , $(R/C)_u$, A_{ar}/A_{al} , CH_3/CH_2 , H_{al}/C_{ar} , H_{al}/H) de los carbones originales y estudiamos su comportamiento en los procesos de extracción con los solventes N-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo (CF). Los resultados alcanzados en este trabajo, nos permitieron correlacionar los parámetros obtenidos con los análisis próximos y últimos de las muestras para dar una idea del rango de los carbones estudiados.

2. GENERALIDADES

El carbón puede ser considerado como una roca sedimentaria compuesta por material orgánico y material mineral. Su formación se dio a partir de material vegetal que fue transformado bajo condiciones anaerobias por una combinación de la acción microbiana, de la presión y del calor, a lo largo de los períodos geológicos ^{1,2}.

La porción orgánica del carbón es heterogénea, pero ciertas regiones se pueden agrupar por su forma física y reflectividad. Estas regiones se clasifican en tres grupos macerales: vitrinita, exinita (liptinita) e inertinita. La vitrinita es el maceral presente en mayor proporción en carbones bituminosos; la exinita se compone de materiales resinosos y materiales ricos en hidrógeno, propio de carbones sub-bituminosos, y la Inertinita es el más aromático, tiene el contenido más alto de carbón y el más bajo de hidrógeno y está presente principalmente en antracitas.

Los carbones se clasifican según el origen en tipos y según el grado de evolución en rangos. Según el origen se tienen carbones sapropélicos, formados a partir de organismos del plancton, principalmente algas; húmicos, formados a partir de restos vegetales terrestres; y liptobiolíticos, originados en resinas o ceras resultantes de la descomposición de tejidos vegetales. El rango designa el grado de evolución en el curso de la carbonificación y es un indicador cualitativo de la madurez de un carbón. La carbonificación es el proceso de desarrollo y evolución gradual, por el cual las sustancias vegetales fueron transformadas en ausencia parcial de aire y bajo la influencia de la temperatura y la presión a través del tiempo geológico. El proceso es caracterizado por un enriquecimiento paulatino de carbono ³. Los carbones de bajo rango (lignitos y sub-bituminosos) fechan generalmente de la edad terciaria o mesozoica, mientras que los de alto rango (bituminosos y antracitas) son generalmente de la edad carbonífera. Los carbones de bajo rango tienen mayor porcentaje de oxígeno y alto contenido agua, mientras que los de rango alto, son generalmente más duros y con lustre vítreo. Un aumento en el rango implica, un aumento en el contenido de carbono y en el contenido calórico, y una disminución de los grupos funcionales oxigenados y de la humedad ²⁴. Los criterios básicos para la clasificación del carbón están relacionados con los análisis próximos y el contenido calórico.

El 87% del carbón producido en el mundo se destina a la generación de energía eléctrica (carbón térmico) y el 13% restante a la producción de coque (carbón coquizable). El coque, subproducto obtenido de la destilación de algunos carbones, es un sólido de color gris negruzco, poroso y poco denso, que arde sin llama y tiene gran poder calorífico, que se emplea principalmente como reductor en la industria siderúrgica para la fabricación de acero. Colombia cuenta con grandes reservas de carbón que garantizan su explotación a los niveles actuales por más de 120 años, y tiene una aceptable participación en la producción mundial con un 6.3%, siendo el sexto exportador de carbón en el mundo. El 95% de las reservas se ubican en los departamentos de La Guajira, Cesar, Córdoba, Norte de Santander, Cundinamarca, Boyacá, Antioquia, Valle del Cauca y Cauca¹.

2.1 Clasificación del Carbón

De acuerdo a las reservas de cada país y a sus usos particulares, existen muchos sistemas de clasificación de los carbones; sin embargo, cada sistema utiliza el rango como uno de los parámetros de clasificación. El sistema de clasificación ASTM (ASTM D388) para el carbón, que se utiliza extensivamente en Norteamérica y en muchas partes del mundo, divide los carbones en cuatro clases: lignitos, sub-bituminosos, bituminosos, y antracitas; y distingue a diferentes grupos dentro de estas clases. Los parámetros primarios usados para ranquear el carbón son el contenido de carbono fijo y el contenido de material volátil para rangos altos, y el poder calorífico para rangos bajos (tabla 1).

Tabla 1. Clasificación por rango del carbón (ASTM D388) ²⁴

Clase/grupo	Límite del porcentaje de Carbono fijo ^a		Límite del porcentaje de material volátil ^b		Límite del contenido calórico (MJ/kg)		Carácter aglomerante
	Igual o mayor a	Menos que	Mayor que	Igual o menos a	Igual o mayor a	Menos que	
Antracítico							
Meta-antracita	98	-	-	2	-	-	No-aglomerante
Antracita	92	98	2	8	-	-	
Semi-antracita	86	92	8	14	-	-	
Bituminoso							
Bajo volátil	78	86	14	22	-	-	Comúnmente aglomerante
Medio volátil	69	78	22	31	-	-	
Alto volátil A	-	69	31	-	32,6	-	
Alto volátil B	-	-	-	-	30,2	32,6	
Alto volátil C	-	-	-	-	26,7	30,2	
Sub-bituminoso							
Sub-bituminoso A	-	-	-	-	24,4	26,7	No-aglomerante
Sub-bituminoso B	-	-	-	-	22,1	24,4	
Sub-bituminoso C	-	-	-	-	19,3	22,1	
Lignítico							
Lignito A	-	-	-	-	14,7	19,3	
Lignito B	-	-	-	-	-	14,7	

^a Seco, libre de material mineral

^b Libre de material mineral

2.2 Estructura de Carbón

El carbón es una mezcla compleja de material orgánico y componentes inorgánicos. La porción orgánica del carbón consiste principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre. También contiene agua libre (humedad inherente) cuyo contenido varía de 40 a 50% en lignitos, a menos de 5% en antracitas. Debido a su carácter heterogéneo, no es posible atribuirle al carbón una estructura única. El carbón se considera como una red tridimensional de carácter polimérico, sin unidades monoméricas repetidas regularmente, en la que una gran variedad de macromoléculas con diferente masa molecular y proporciones de sus grupos funcionales, se enlazan para formar clusters de anillos fusionados que se mantienen unidos gracias a las interacciones intermoleculares principalmente iónicas en lignitos, de tipo puente de hidrógeno en carbones bituminosos y $\pi-\pi$ en antracitas²⁵. *En general, es una mezcla compleja de entidades estructurales diferentes.* La caracterización detallada del material orgánico es imposible, debido a su naturaleza amorfa y al gran número de grupos funcionales que lo conforman, aún cuando actualmente existen técnicas analíticas poderosas en la elucidación estructural de moléculas orgánicas como RMN y DRX, y en la determinación de distribución de pesos moleculares como MALDI-TOF.

La estructura química (estructura primaria) de las vitrinitas, un maceral presente en carbones bituminosos y antracitas, ha sido analizada y tiene las siguientes características²⁴

- a. Presentan un número considerable de clusters aromáticos que típicamente contienen de uno a cuatro anillos aromáticos. Estos clusters pueden unirse por grupos metilénicos, etilénicos y por oxígenos etéreos.
- b. Una buena parte de hidrógenos aromáticos han sido sustituidos por metilenos o grandes cadenas alifáticas.
- c. Usualmente, el oxígeno esta presente en grupos carbonílicos, fenólicos y alcóxicos unido a cadenas aromáticas, o sustituyendo a carbonos de cadenas aromáticas formando heterociclos.
- d. El nitrógeno, menos abundante que el oxígeno, usualmente está presente formando heterociclos de seis miembros o como nitrilo.

Las fuerzas de atracción inter e intramoleculares $\pi-\pi$ entre anillos aromáticos, iónicas y de transferencia de carga (estructura secundaria), están relacionadas con el rango de los carbones como se observa en la figura 1. Cuando el rango aumenta, se incrementa la aromaticidad y el número de anillos por unidad estructural, la sustitución de las cadenas decrece y la estructura tiende a compactarse dando lugar a una red covalente con fuertes interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos aromáticos²⁵⁻²⁷.

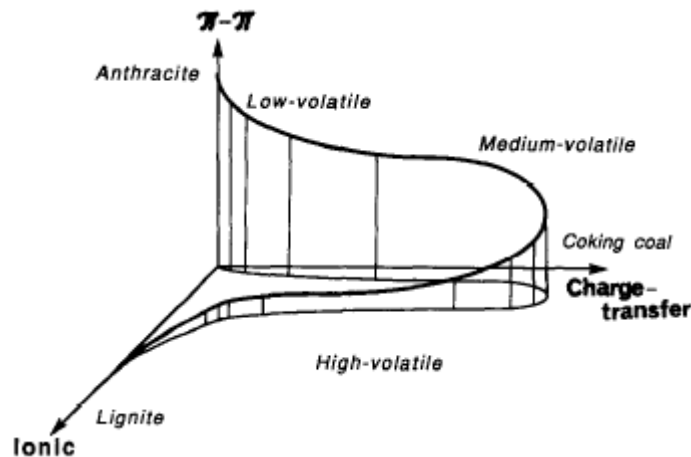


Figura 1. Dependencia de las interacciones intra e intermoleculares con el rango del carbón²⁶

El estudio de la estructura del carbón es el primer paso en la determinación de sus usos en la industria ya que además de la generación eléctrica, la gasificación y la producción de coque, el carbón puede ser empleado en la producción de bencol, aceites, alquitrán y, mediante licuefacción, como sustituto del petróleo².

2.3 Análisis Infrarrojo

Un espectro IR proporciona los primeros datos para dilucidar la estructura molecular de una muestra ya que proporciona información de la aromaticidad, de la presencia de unidades estructurales básicas y grupos funcionales, así como información sobre el contenido y la naturaleza del material mineral presente.

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) ha sido tradicionalmente utilizada en la caracterización de combustibles y en particular en el estudio de la estructura del carbón, debido a su alta relación señal ruido, a su velocidad de operación y a su gran capacidad de procesamiento de datos²⁸⁻³¹. En la figura 2 se muestra la

comparación de los espectros FT-ir de un carbón *bituminoso alto volátil B* y su extracto soluble de piridina.

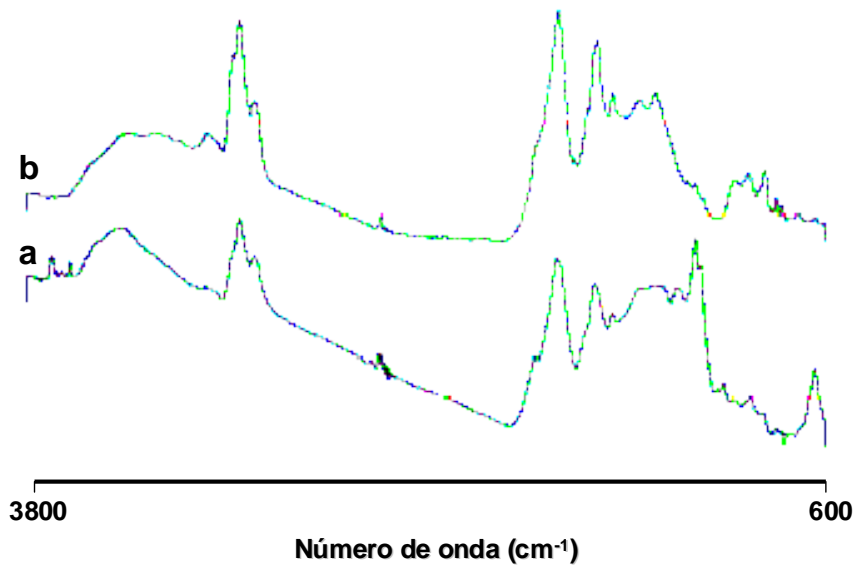


Figura 2. Espectros FT-ir de un carbón bituminoso alto volátil B (a) y su extracto de piridina (b) ³²

No obstante, la investigación espectral del carbón y sus extractos presenta numerosos problemas: El material es heterogéneo, no cristalino y opaco a la luz transmitida ³². Con la preparación de pastillas de KBr se disminuye la densidad óptica de la muestra, de modo que la radiación no es absorbida totalmente y puede detectarse la radiación transmitida. Pero este procedimiento es dispendioso y trae consigo errores en la medida, principalmente debido a la absorción de agua por parte del bromuro de potasio, que puede afectar la región espectral donde aparecen las señales alifáticas. La total eliminación del agua absorbida por la mezcla carbón-KBr no es posible, aunque la pastilla sea secada y los espectros sean tomados bajo atmósferas inertes ³³. La reproducibilidad de los espectros FTIR, depende de la utilización de las mismas cantidades de muestra y de KBr; y de la uniformidad de las partículas (que depende de la calidad del carbón original), ya que es común que los espectros de carbones o de sus extractos, presenten corrimientos de las líneas base, debido a la dispersión de la radiación ^{28,34,35}. La dispersión de la radiación es un inconveniente en la mayoría de las técnicas en donde es detectada radiación electromagnética. Este fenómeno relacionado con la interacción de la radiación con la materia, depende entre otros factores de la longitud de onda del rayo incidente y del tamaño de las partículas de la muestra. Para longitudes de onda cortas se da una mayor dispersión y viceversa. Esto quiere decir que

en el espectro IR en las zonas de mayores números de onda, es decir, entre 4000 y 2000 cm^{-1} se presenta un incremento gradual de la línea base. De manera que la radiación detectada es producto no solo de la absorción por parte de la muestra, sino también de la dispersión de la radiación.

El procedimiento de preparación de muestras en el análisis IR se puede evitar empleando técnicas alternativas como reflectancia difusa (DRIFTS), espectroscopía fotoacústica (PAS) y reflectancia total atenuada (ATR), en las cuales se minimiza la preparación de la muestra y se obtienen espectros directamente sobre la muestra.

2.3.1 Espectroscopía Fotoacústica (PAS)

El efecto fotoacústico (PA), consiste en la generación de ondas acústicas en una muestra, debido a la absorción de radiación electromagnética pulsada o modulada. Fue descubierto por Alexander Graham Bell hacia 1880, quien observó que se producían sonidos audibles en muestras ópticamente absorbentes, cuando estas se exponían a la luz solar modulada ³⁶.

El efecto fotoacústico es muy débil; solamente una pequeña porción de la energía óptica absorbida se puede convertir en energía acústica: la relación entre la energía acústica generada y la energía óptica absorbida es del orden de 10^{-12} a 10^{-8} . No obstante, en los últimos años resurgió como técnica espectral debido a varios factores:

1. Se han fabricado fuentes de radiación láser de gran potencia.
2. Se han desarrollado detectores acústicos de alta sensibilidad.
3. Ha demostrado ser una de las técnicas más versátiles y sensibles tanto para muestras gaseosas como para muestras en fase condensada.
4. La técnica permite aplicaciones que son únicas en su género:
 - Estudios espectroscópicos no destructivos de materiales opacos y materiales pulverizados.
 - Estudios de perfilamiento superficial de subcapas (surface depth profiling).

La espectroscopia fotoacústica se origina en la fracción no radiativa (producción de calor) de la energía liberada por el decaimiento desde un estado excitado al estado

fundamental; ella complementa a la espectroscopia de absorción y fluorescencia, proporcionando información sobre los procesos no radiativos ocurridos entre los procesos de absorción y emisión. Proporciona espectros similares a los de absorción óptica (figura 3) en cualquier tipo de material líquido, sólido, semisólido, gaseoso, cristalino, pulverizado o amorfo.

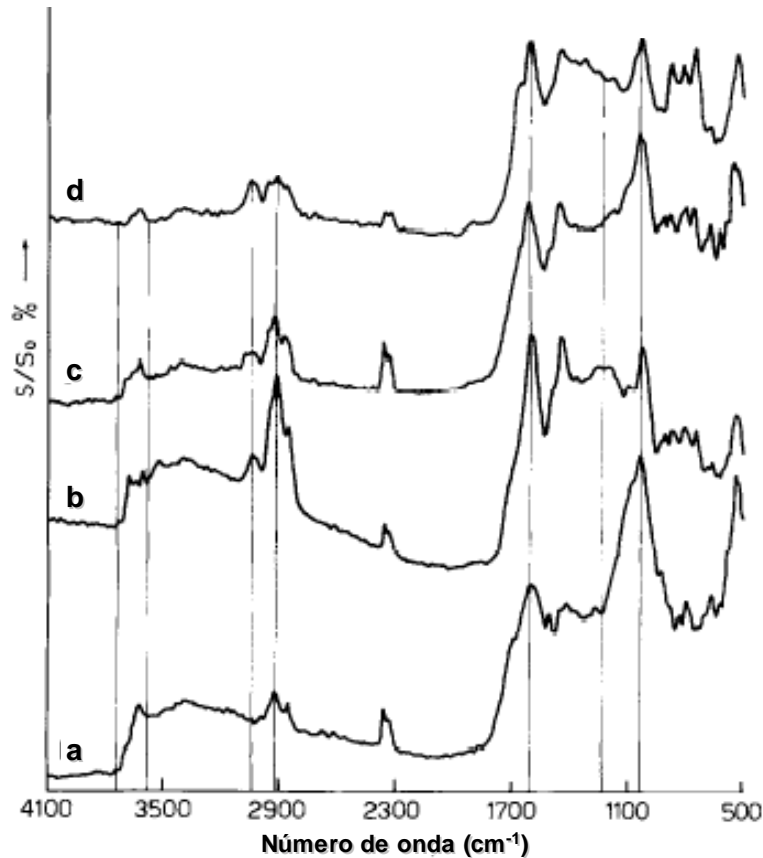


Figura 3. Espectros PAS-ir de cuatro carbones de diferente rango: (a) sub-bituminoso, (b) bituminoso alto volátil A, (c) bituminoso medio volátil y (d) semiantracita ³⁷

Además, puesto que sólo la luz absorbida se convierte en sonido, la luz dispersada no genera mayores inconvenientes.

La generación de la señal fotoacústica se debe al efecto causado por el calentamiento de la muestra después de haber absorbido energía óptica -llamado efecto fototérmico- y que produce una expansión termoelástica en la muestra. La detección de la señal puede ser directa, cuando la onda acústica se produce y detecta en la muestra; o indirecta cuando la onda acústica se genera en un medio de acoplamiento (que puede ser un gas o

líquido) adyacente a la muestra, y se debe a la transferencia de calor entre la muestra y el medio de acoplamiento, y a la transmisión acústica desde la muestra (figura 4).

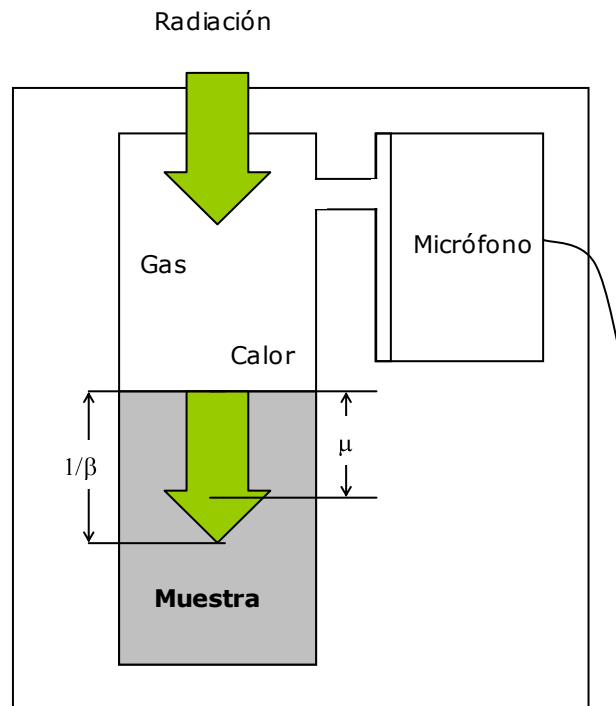


Figura 4. Generación de la señal fotoacústica en un sólido

La diferencia fundamental entre la espectroscopia fotoacústica y la espectroscopia de absorción convencional, es la forma en que se detecta la absorción. En la espectroscopia convencional esta medición es indirecta, en realidad se detecta la radiación transmitida y posteriormente se realiza la conversión a unidades de absorbancia. Las muestras con bajos coeficiente de absorción, β , difícilmente pueden ser analizadas por esta espectroscopia porque la magnitud de la señal transmitida es cercana a la señal de referencia, y es difícil discriminar entre las dos señales. Lo contrario ocurre con muestras con altos valores de β , porque la magnitud de la señal transmitida es muy pequeña comparada con la señal de referencia y fácilmente se pierde en el ruido de fondo. El rango de detección lineal de éste tipo de experimentos, está limitado a las muestras con un rango medio de β .

En contraste, la absorción de la radiación electromagnética en espectroscopia fotoacústica se detecta con un transductor acústico (micrófono o cristal piezoeléctrico), que produce una señal eléctrica cuya amplitud pico a pico, es directamente proporcional

a la magnitud de los cambios de presión en la muestra. Por lo tanto, el rango de detección lineal de este tipo de experimento es muy bueno para las muestras con valores altos de β , debido a que el cambio inducido de presión es directamente proporcional a la energía absorbida.

Rosencwaig y Gersho ³⁷ desarrollaron una teoría para la respuesta fotoacústica en seis casos particulares de sólidos monolíticos, basados en la opacidad, la difusividad térmica y el grosor total de la muestra. Para muestras ópticamente opacas, la magnitud de la señal fotoacústica, q , y la fase, ϕ , se pueden expresar como se muestra en las ecuaciones 1 a 3

$$q = C \left(\frac{1}{\rho_s C_{p,s} k_s} \right)^{1/2} \left[\frac{\beta \mu_s^2}{\beta \mu_s^2 + 1} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(1 + \frac{2}{\beta \mu_s} \right) \quad (2)$$

donde

$$C = \frac{I_0 \gamma P_0 k_g^{1/2}}{4 \lambda T_0 \pi f \beta C_{p,g}} \quad (3)$$

y ρ es la densidad, $C_{p,g}$ la capacidad calorífica del gas circundante, k la conductividad térmica, β el coeficiente de absorción óptica, μ la profundidad de muestreo térmico, I_0 la intensidad de la radiación incidente, γ el cociente de las capacidades caloríficas específicas, P_0 la presión del gas, λ la longitud de la celda, T_0 la temperatura del gas y f la frecuencia de modulación de la radiación.

La señal fotoacústica es proporcional a la intensidad de la radiación, inversamente proporcional a la temperatura y volumen de la celda, y dependiente de las propiedades termofísicas de la muestra y del gas circundante. El coeficiente de absorción óptica, β , propio de cada material, se define como el inverso de la profundidad en donde el 63% de la radiación incidente es absorbida. Mientras que, μ , es la profundidad a la cual la

energía absorbida contribuye a un 63% de la señal fotoacústica. Esto está dado por la ecuación 4

$$\mu = \left(\frac{\alpha}{\pi f} \right)^{1/2} \quad (4)$$

donde α ($\alpha = \beta^{-1}$) es la difusividad térmica y está dada por la ecuación 5

$$\alpha = \left(\frac{k}{\rho C_p} \right) \quad (5)$$

La señal fotoacústica se conduce desde μ hasta la superficie donde calienta una capa delgada del gas sobre la superficie de la muestra. La cantidad de calor transportada de este modo es dependiente en las características termofísicas de la muestra y del gas. La capa calentada del gas actúa como pistón acústico que se amplía y contrae contra el gas restante en la celda. Este proceso causa una oscilación periódica de la presión (onda acústica), que se propaga a través del volumen del gas. Un micrófono situado en el espacio del gas detecta esta señal y la retransmite a un amplificador. Este toma la señal y la amplifica rechazando las señales de altas frecuencias que normalmente corresponden al ruido electrónico. Un sistema de adquisición de datos recoge y registra la señal de salida del amplificador ³⁸.

El producto $\beta\mu$ es el parámetro principal en la determinación de la respuesta fotoacústica de una muestra sólida. Cuando $\beta\mu \ll 1$, la señal fotoacústica es proporcional al coeficiente de absorción óptica, β , y sólo una pequeña fracción de la radiación incidente es absorbida a una profundidad de μ . De acuerdo a esto, cuando β se incrementa, más radiación puede ser absorbida a una profundidad μ , resultando en un incremento lineal de la señal fotoacústica. Sin embargo, mientras el producto $\beta\mu$ es grande, toda la radiación se absorbe dentro de la profundidad térmica de muestreo, y los aumentos posteriores del coeficiente de absorción no contribuyen a la señal fotoacústica. En este punto la señal se satura ³⁹.

En PAS-IR se utilizan celdas que se acoplan a equipos FTIR comerciales en los cuales la celda fotoacústica sustituye al detector del instrumento. La celda fotoacústica contiene la muestra y el micrófono donde se detectan los cambios de presión del gas circundante. Después de una filtración adecuada para remover las frecuencias de la señal de salida inherentes al rango espectral de trabajo, la señal es procesada por el equipo IR y obtenido el interferograma, es transformada para producir un espectro de absorción

2.3.2. Espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR)

Un accesorio de ATR opera por la medida de los cambios que ocurren en un haz infrarrojo reflejado internamente cuando interactúa con cualquier material absorbente. Un haz IR es direccionado al interior de un cristal ópticamente denso de alto índice de refracción, a un ángulo dado. La reflectancia interna crea una onda evanescente que se proyecta ortogonalmente al interior de la muestra que está en contacto íntimo con el cristal ATR (figura 5).

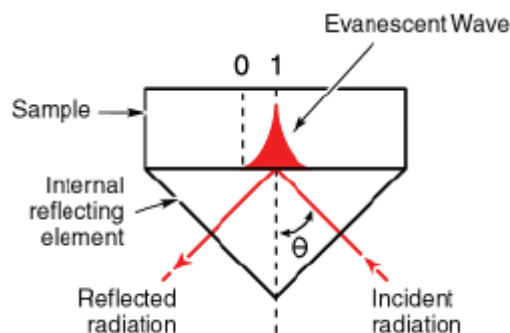


Figura 5. Modo de operación de un cristal ATR ⁵⁶

Esta onda evanescente puede penetrar unos pocos micrones ($0.5-5 \mu\text{m}$) más allá de la superficie del cristal hacia la muestra. En las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe energía, el haz IR incidente será atenuado o alterado. La intensidad de la onda evanescente es sustraída de la intensidad del haz que continúa reflejándose hasta que sale del cristal al detector del equipo IR, y de esta manera generar un espectro IR ^{40,41}. Para un uso adecuado de la celda ATR, es necesario tener en cuenta los siguientes factores experimentales y cómo ellos afectan el espectro final:

- ✓ *Índice de refracción del cristal ATR y la muestra:* Los índices de refracción de la muestra y el cristal gobiernan el fenómeno ATR en virtud de la ecuación 6

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (6)$$

Donde n_2 es el índice de refracción de la muestra, n_1 el índice de refracción del cristal y θ_c es el ángulo crítico. Cuando excedemos el ángulo crítico, se puede observar un espectro ATR puro. Si el ángulo crítico no es conocido, observaremos un resultado combinado entre ATR y reflectancia externa. Esto ocurre si el ángulo de incidencia del rayo es muy bajo, si el índice de refracción del cristal es muy bajo, si el índice de refracción de la muestra es muy alto o una combinación estos tres factores. En la mayoría de los casos este problema no es observado. Una manera de corregir esto es aumentando el ángulo de incidencia a un valor cercano al ángulo crítico.

- ✓ *Profundidad de penetración:* Es la distancia requerida para que la amplitud del campo eléctrico caiga e^{-1} de su valor en la superficie y está dada por la ecuación 7

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \left(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2 \right)^{1/2}} \quad (7)$$

Donde λ es la longitud de onda y θ el ángulo de incidencia del rayo IR relativo a una perpendicular desde la superficie del cristal (figura 5). Una profundidad de penetración típica oscila entre 0.5 y 5 μm . Como se muestra en la figura 5 de representación del fenómeno ATR, la intensidad de la onda evanescente decae rápidamente desde la superficie del cristal ATR.

- ✓ *Número de reflexiones dentro del cristal ATR:* En celdas de reflexión simple, el haz se hace incidir una vez con la muestra, mientras en celdas de múltiple reflexión la profundidad efectiva de penetración aumenta y la señal ATR es de mayor intensidad.
- ✓ *Calidad del contacto entre la muestra y el cristal:* se refiere al contacto íntimo de la muestra y el cristal ATR para evitar problemas de ruido por la detección de gases atmosféricos y de dispersión de la radiación. En este punto juega un papel importante el estado físico de las muestra. En líquidos es posible garantizar un contacto adecuado con el cristal, mientras que en sólidos o muestras

pulverizadas, se requiere de una prensa que acerque lo suficiente la muestra al cristal.

2.3.3. Parámetros estructurales.

2.3.3.1 Factor de aromaticidad, f_a

Originalmente el concepto de aromaticidad se relacionó con la reactividad y estabilidad térmica de ciertas moléculas orgánicas. Preliminarmente un sistema se consideró como aromático por la presencia en su estructura del anillo bencénico. Mas adelante, la aromaticidad se definió en términos de la energía estándar de formación, es decir, en cálculos del estado fundamental de la energía de resonancia de un sistema conjugado.

Posteriormente, la estabilidad del benceno se relacionó con la presencia de un sistema cerrado de electrones, en el cual los electrones no tienen un sitio fijo en el anillo y por consiguiente los enlaces que forman se encuentran deslocalizados. Una regla que se empleó para predecir la aromaticidad en hidrocarburos es la regla de Huckel. Esta regla dice que un sistema es aromático cuando es una cadena cerrada, con enlaces dobles alternos y con $4n+2$ electrones π , siendo n es un número entero. La deslocalización electrónica del benceno y de los sistemas aromáticos les confiere características magnéticas muy particulares, algo que permite estudiar sus aromaticidades por resonancia magnética nuclear.

Pero, ¿qué aplicación tienen estos criterios sobre la aromaticidad de los carbones? La energía de resonancia sólo puede obtenerse en compuestos puros, y la regla de Huckel sólo puede aplicarse en compuestos cuya estructura sea completamente conocida. Esto claramente implica que, no puede medirse directamente la aromaticidad de los carbones dada su complejidad estructural. Sin embargo a partir de diferentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas es posible hacerlo. Uno de los indicadores más obvios de la aromaticidad es la relación H/C, disponible del análisis elemental de las muestras. Este cociente varía desde 1 en lignitos hasta 0.3 en antracitas ¹⁷. En 1960, Brown y Ladner introdujeron un método basado en resonancia magnética de protones y en el

análisis elemental, para estimar la aromaticidad de los carbones. En su forma más simple la ecuación de Brown y Ladner puede ser escrita así (ecuación 8)

$$f_a = 1 - \left(\frac{H_{al}}{H - H_{OH}} \right) \left(\frac{C_{al}}{H_{al}} \right) \left(\frac{H}{C} \right) \quad (8)$$

Esta ecuación es fácilmente derivada de la definición básica de aromaticidad de carbono:

$$f_a = \left(\frac{C_{ar}}{C} \right)$$

El uso de la ecuación 8 requiere:

1. La determinación del cociente C/H a partir del análisis elemental de la muestra bajo estudio
2. la medida de la fracción de hidrógeno total en el material presente como hidrógeno alifático
3. una estimación del cociente hidrógeno-carbono para las estructuras alifáticas

El método ha encontrado una amplia aplicación en las investigaciones de carbones y crudos, habiendo sido usado en la caracterización de diversos materiales como extractos de carbones, alquitranes, productos de carbonización del carbón, aceites y asfaltenos de la hidrogenación del carbón y fracciones del petróleo. Una de las mayores preocupaciones en el uso del método de Brown y Ladner, es la selección de valores para H_{al}/C_{al} . Para la mayoría de derivados del carbón, este cociente es tomado como 2 suponiendo que en las estructuras alifáticas predominan los grupos metilenos. Los resultados experimentales han demostrado que este valor oscila entre 1.65 y 2.3⁴²⁻⁴⁴. La medida de la fracción de hidrógeno total en el material presente como hidrógeno alifático, puede ser obtenida por RMN ó FTIR. Si bien la RMN es una técnica que permite obtener estos datos con gran precisión, no está disponible por sus altos costos de funcionamiento para muchos centros de investigación.

2.3.3.2. Número de anillos por átomo de carbono ², $(R/C)_u$

Los primeros estudios IR de diferentes investigadores hacia finales de los años 50, indicaron que algunos carbones pueden ser representados como una solución polimérica

de diferente tamaño, cuyos componentes de bajos pesos moleculares pueden ser extraídos con solventes apropiados. Las porciones de menor peso molecular son aquellas que son extraídas sin afectar significativamente la estructura original. Las pequeñas diferencias entre los espectros de los extractos, residuos y carbones, son indicativos de los cambios relacionados al proceso de depolimerización. Además, los materiales orgánicos que dieron origen al carbón son todos poliméricos. Un modelo estadístico que usa los análisis elementales fue desarrollado por van Krevelen para la obtención de diferentes parámetros estructurales que ayuden a elucidar su estructura.

A continuación se muestra la deducción de van Krevelen del parámetro $(R/C)_u$:

1. Para una cadena alifática es posible decir que:

$$H = 2C + 2$$

2. Si la cadena se cierra para formar un anillo, dos hidrógenos se pierden por el cierre:

$$H = 2C + 2 - 2R$$

donde R es el número de anillos formado por cadena (por ejemplo, 2 para el naftaleno)

3. Para cada carbón aromático, un hidrógeno es perdido respecto a la estructura alifática

$$H = 2C + 2 - 2R - C_{ar}$$

4. Si las unidades descritas por la ecuación anterior, están “puenteadas” a estructuras polimerizadas, con un grado de polimerización P (que es el número de unidades monoméricas en una fracción polimérica particular), entonces dos hidrógenos se pierden para cada puente por monómero. Se denota con “u” H, C, C_{ar} , y R en una unidad estructural promedio (por ejemplo, un monómero promedio) y con “b” el número de puentes por unidad monomérica.

$$H_u = 2C_u + 2 - 2R_u - C_{ar,u} - 2b$$

La formación de b puentes puede conducir a r_u anillos adicionales por monómero unidad. La relación entre b, llamada intensidad de polimerización, el grado de polimerización P, y los extra.anillos por unidad estructural promedio, r_u , es

$$b = \left(\frac{P-1}{P} + r_u \right)$$

Las condiciones para la formación de la red son que (a) el grado de polimerización sea infinito, y que b y r_u sea más grandes que la unidad. Reorganizando las ecuaciones 6 y 7, se obtiene:

$$\frac{2(R_u + r_u + 1/P)}{C_u} = 2 - \frac{C_{ar,u}}{C_u} - \frac{H_u}{C_u}$$

Para valores de $P \gg 1$ los valores de H/C y de H_u/C_u llegan a ser los mismos (la composición del fragmento monómero representa la composición del polímero). Con $f_{ar} = C_{ar,u}/C_u$, la ecuación 9 puede describirse así:

$$2 \frac{R_u^i}{C_u} = 2 \left(\frac{R}{C} \right)_u = 2 - f_{ar}^c - \frac{H}{C} \quad (9)$$

donde $R_u^i = R_u + r_u$ es el número total de anillos asociados con un monómero fragmento y el cociente $\left(\frac{R}{C} \right)_u$ es el número total de anillos asociados con un monómero unidad.

Si la estructura consiste solamente de carbono e hidrógeno, y la aromaticidad es conocida, el número de anillos totales por carbono puede ser derivado del cociente hidrógeno- carbono a partir de la ecuación 9. Si hay heteroátomos presentes, el valor de H/C debe ser corregido. De la ecuación 9 es claro que el valor mínimo de aromaticidad de carbón se da cuando hay un máximo en $\left(\frac{R}{C} \right)_u$ teniendo fijo H/C y P infinito. Van

Krevelen planteó que $\left(\frac{R}{C} \right)_u$ es un máximo para anillos pericondensados, por lo cual una aproximación útil es $C_u = 3R_u + 3$ a partir de lo cual se obtiene

$$2 \frac{R_u}{C_u} \cong \frac{2}{3} - \frac{2}{C_u}$$

Donde R_u es el número de anillos aromáticos por unidad. Hasta este punto es necesario calcular los contenidos de hidrógeno alifático (H_{al}) y aromático (H_{ar}) para el cálculo de los parámetros estructurales mencionados. Estos valores pueden ser calculados a partir de los espectros IR de los carbones por la integración de las bandas $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ y $900-700 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, y de los coeficientes de extinción para carbones de alto rango obtenidos por Solomons y Carangelo ⁴⁵

El número de anillos por átomo de carbono por monómero (R/C)_u (ecuación 10) nos indica el grado de condensación de una unidad estructural promedio. Es decir, mientras este valor sea más grande tendremos un mayor número de anillos asociados.

$$\left(\frac{R}{C}\right)_u = 1 - \frac{f_{ar}^c}{2} - \frac{H/C}{2} \quad (10)$$

2.3.3.3. Cociente CH₂/CH₃

Además, a partir de los espectros IR es posible obtener relaciones estructurales como el cociente CH₂/CH₃, (ecuación 11) que es un parámetro relacionado con la longitud de las cadenas alifáticas. Este parámetro se obtiene a partir de la deconvolución de la región que contiene las bandas 2922cm⁻¹ y 2952 cm⁻¹ en la región alifática (picos 3 y 4 respectivamente de la figura 6).

$$\frac{CH_2}{CH_3} = \frac{A_{2922 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2952 \text{ cm}^{-1}}} \quad (11)$$

Mientras mayor sea este valor podemos inferir que las cadenas alifáticas son más largas y viceversa. Este parámetro aunque esto no está relacionado directamente con la aromaticidad proporciona información general de la estructura de los carbones. En la figura 6 los picos señalados como 1 y 2 corresponden a las tensiones asimétricas de los grupos CH₂ y CH₃ respectivamente, mientras que los picos 3 y 4 a las tensiones simétricas.

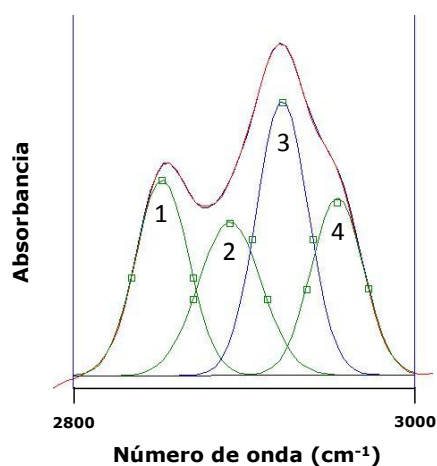


Figura 6. Deconvolución de la región alifática (3000-2800 cm⁻¹) del carbón cerrejón.

2.3.3.4 Cocientes A_{ar}/A_{al} y C_{ar}/H_{al}

El cociente de las áreas aromática y alifática, A_{ar}/A_{al} , (ecuación 12) está relacionado con el factor de aromaticidad que a su vez lo está con el grado de madurez de los carbones. La aromaticidad aumenta con el rango de los carbones ⁴⁶

$$\frac{A_{ar}}{A_{al}} = \frac{A_{900-700\text{ cm}^{-1}}}{A_{3000-2815\text{ cm}^{-1}}} \quad (12)$$

Por último el cociente indicaría el número de carbonos aromáticos relativo a hidrógenos alifáticos, obtenido según la ecuación 13, también podría estar correlacionado con la aromaticidad de los carbones.

$$\frac{C_{ar}}{H_{al}} = \frac{A_{1750-1520\text{ cm}^{-1}}}{A_{3000-2800\text{ cm}^{-1}}} \quad (13)$$

Cada grupo de parámetros podría llevarnos a una estructura promedio de las muestras. Esta estructura es apenas una aproximación a la estructura real debido a que cada combinación de parámetros podría resultar en infinitos modelos. La figura 7 muestra modelos estructurales de tres carbones de diferente contenido de carbono ².

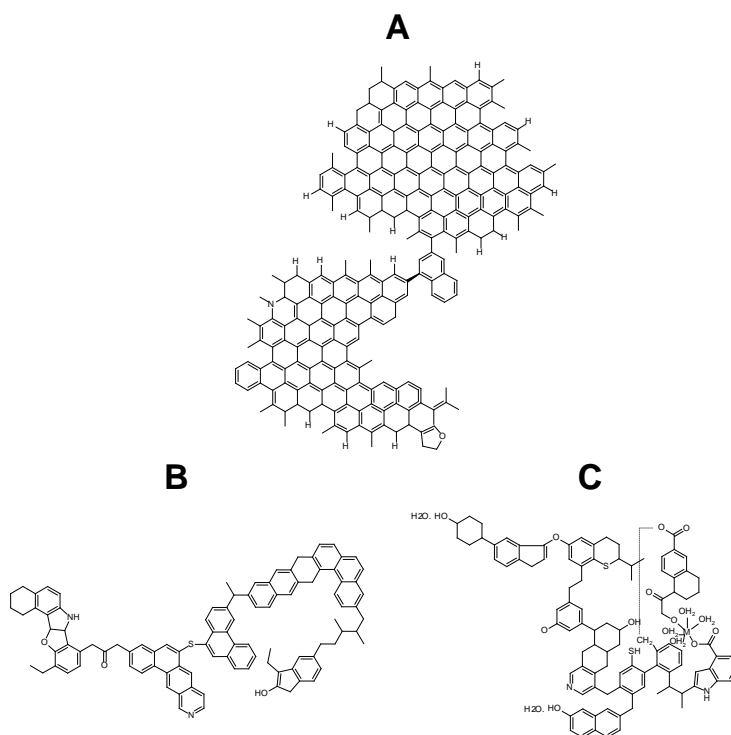


Figura 7. Modelos estructurales para carbones de diferente rango ²: A 96%C; B 82.5%C; 75%C

Los parámetros estructurales de los modelos presentados en la figura 7 fueron obtenidos realizando un simple conteo de los átomos y grupos funcionales presentes. La tabla 2 muestra estos parámetros estructurales. De esta tabla se puede apreciar que no necesariamente existen relaciones directas entre los parámetros estructurales. Es decir, que el factor de aromaticidad no guarda una relación directa la longitud de las cadenas alifáticas. Mientras el modelo B, que representa un carbón bituminoso, tiene una mayor aromaticidad que el C, que representa uno sub-bituminoso, ambos tienen el mismo $(R/C)_u$.

Tabla 2. Parámetros estructurales para los modelos: A 96%C; B 82.5%C; 75%C

Parámetro	Modelo A	Modelo B	Modelo C
f_a	0.80	0.76	0.64
CH_2/CH_3	0.38	2.8	2.4
H/C	0.67	0.85	1.01
$(R/C)_u$	0.41	0.18	0.18
H_{al}/H	0.76	0.58	0.71
H_{ar}/H_{al}	0.31	0.70	0.40
C_{ar}/H_{al}	1.57	1.58	0.88

El número de anillos por átomo de carbono nos permite tener una idea de la planaridad de las estructuras, sabiendo que los sistemas policíclicos aromáticos son planos, debido a la hibridación sp^2 de los carbonos que forman la estructura. Es decir, un R/C mayor implica estructuras mas aglomeradas , mientras un R/C menor implica estructuras mas alargadas conectadas entre si por enlaces químicos. Algo que ha sido discutido anteriormente en este trabajo y que se aprecia en la tabla 2 al comparar f_a con H/C y con el porcentaje de carbono, es que el factor de aromaticidad tiene una relación directa con el rango de los carbonos. Carbones de mayor madurez geológica, que implica en general un mayor porcentaje de carbono, presentan una mayor aromaticidad y un menor cociente H/C.

2.4. ESTUDIO DE LAS EXTRACCIONES

Para analizar la parte orgánica del carbón, sin alterar considerablemente su estructura química, resulta muy acertado llevar a cabo extracciones con solventes que tengan una solubilidad máxima del carbón y que puedan removerse con facilidad. En los procesos de extracción algunas interacciones primarias y secundarias se rompen para dar lugar a las interacciones solvente-carbón. Esto se puede apreciar por la disminución o desaparición de las bandas OH en los espectros IR de extractos de carbones bituminosos ^{47,48}. En general, no existe un solvente que en general pueda emplearse para la extracción de carbones, sino que existen solventes con los que se obtienen mayores porcentajes de extracción de acuerdo a cada rango, ya que el rango está relacionado con las interacciones intermoleculares como se discutió anteriormente.

Las aminas como la etilendiamina, la bencilamina, la N-metil-2-pirrolidona y la piridina, son particularmente buenos agentes de extracción para carbones bituminosos ^{4,5}. No obstante, se han obtenido porcentajes de extracción más altos con mezclas binarias de solventes que con cada solvente por separado, un efecto que se conoce como sinergismo. Iino y Matsuda ⁴⁹ reportaron que la mezcla disulfuro de carbono-piridina es un solvente eficiente para la extracción de carbones con ultrasonidos, a temperatura ambiente. En general, los porcentajes de extracción obtenidos fueron considerablemente más altos que los de piridina y el CS₂ por separado. Otras mezclas disulfuro de carbono / solventes orgánicos también han sido estudiadas; la dimetilformamida (DMFA), la 1,3-dimetilimidazolidinona y el tetrametilurea y el dimetilsulfoxido (DMSO) resultaron ser buenos co-solventes con el disulfuro de carbono. El benceno, el tetracloruro de carbono y el tetracloroetileno no mostraron algún efecto sinérgico con disulfuro de carbono ^{49,50}

La mezcla 1:1 en volumen de CS₂/NMP que ha mostrado altos porcentajes de extracción a temperatura ambiente (40-65 wt.%) para una gran cantidad de carbones bituminosos ⁶⁻⁸, se ha convertido en el solvente más común para en el estudio de la estructura del carbón ⁹⁻¹². La NMP es un buen solvente para la extracción de carbones bituminosos, porque el anillo pirrolidínico interactúa fuertemente con los anillos aromáticos, especialmente con los compuestos aromáticos policondensados. Sin embargo, los porcentajes de extracción de los carbones con NMP son bajos, debido a su alta

viscosidad. Una de las razones del gran efecto sinérgico del NMP mezclado con CS₂ es la disminución de la viscosidad de 1.69 mPa s (NMP) a 0.615 mPa s (mezcla 1:1 en volumen de CS₂/NMP), con lo cual, la penetrabilidad de la mezcla en la estructura reticular del carbón, aumenta ⁷. De este modo, las moléculas del CS₂ penetran rápidamente a la estructura e hinchan las redes moleculares del carbón, permitiendo que la NMP, más grande, entre y rompa las fuertes interacciones carbón-carbón ²⁷. Además, el rendimiento de las extracciones se incrementa cuando la mezcla es puesta bajo ultrasonidos a temperatura ambiente, dado que los ultrasonidos relajan la matriz, aumentando la velocidad de penetración del solvente y la velocidad de difusión del material extraído ⁵¹.

Además de buenos rendimientos, con algunos solventes puede alcanzarse cierta selectividad química en las extracciones. A partir del trabajo realizado por Cerny y colaboradores ⁵² se puede establecer que la selectividad de especies aromáticas de los solventes decrece en el orden piridina, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo (CF).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de las muestras

Cinco carbones de diferentes zonas de explotación carbonífera de nuestro país fueron provistos por INGEOMINAS, junto con los análisis próximos y últimos mostrados en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Análisis próximo de los carbones analizados

Muestra	Yacimiento	Departamento de origen	Rango	%CF	%MV	%CZ	CC (kJ/kg)
COL 1	Cucunubá	Cundinamarca	ND	49.42	37.04	10.3	28.73
COL 2	Cerrejón	Guajira	ND	54.73	36.80	0.98	29.56
COL 3	Jagua	Cesar	ND	55.67	38.03	0.40	31.65
COL 4	Guachetá	Cundinamarca	m vb	65.30	28.53	4.54	33.71
COL 5	Santagueda	Caldas	Antracita	75.34	8.37	12.49	ND
SC	Internacional	-	Bituminoso	56.10	35.0	6.80	ND

CF: Carbono fijo, MV: Material Volátil, CZ: Cenizas, CC: Contenido calorífico, ND: dato no disponible

Adicionalmente las tablas contienen los análisis del carbón Bituminoso estándar 1632b de la NIST que se utilizó como referencia. A partir de estos datos y de acuerdo a la norma ASTM D388²³ los rangos estas muestras varían entre Bituminoso Alto volátil C, para el carbón Cucunubá, y antracita para el carbón Santagueda.

Tabla 4. Análisis último de los carbones analizados (%daf)

Muestra	C	H	N	O*	S
COL 1	78.96	5.70	2.89	10.73	1.71
COL 2	79.57	5.60	1.33	12.44	1.05
COL 3	81.53	5.72	1.71	10.70	0.34
COL 4	86.80	5.16	3.24	3.86	0.95
COL 5	90.54	2.56	1.21	5.70	-
SC	82.47	5.30	1.67	8.53	2.03

*El porcentaje de oxígeno se obtuvo por diferencia

Sin embargo, esta clasificación que tiene como primer criterio el contenido de carbono fijo, no tiene en cuenta la estructura química de las muestras y por lo tanto es muy sesgada al momento de proponer aplicaciones tecnológicas para los carbones. Nuestra idea consistió en relacionar algunos parámetros estructurales obtenidos por espectroscopía IR con el rango de los carbones

3.2. Caracterización espectral

3.2.1. Espectroscopía fotoacústica.

El laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) de la UIS cuenta con una celda fotoacústica MTEC 200 que se adquirió para ser adaptada a un equipo IR Perkin Elmer con el que contaba la Escuela de Química en años anteriores. Sin embargo, debido a que en la actualidad la Escuela cuenta con un equipo IR Tensor 27 marca Bruker, fue necesario acoplar dicha celda a este nuevo equipo, como primer paso para la obtención de espectros PAS-IR.

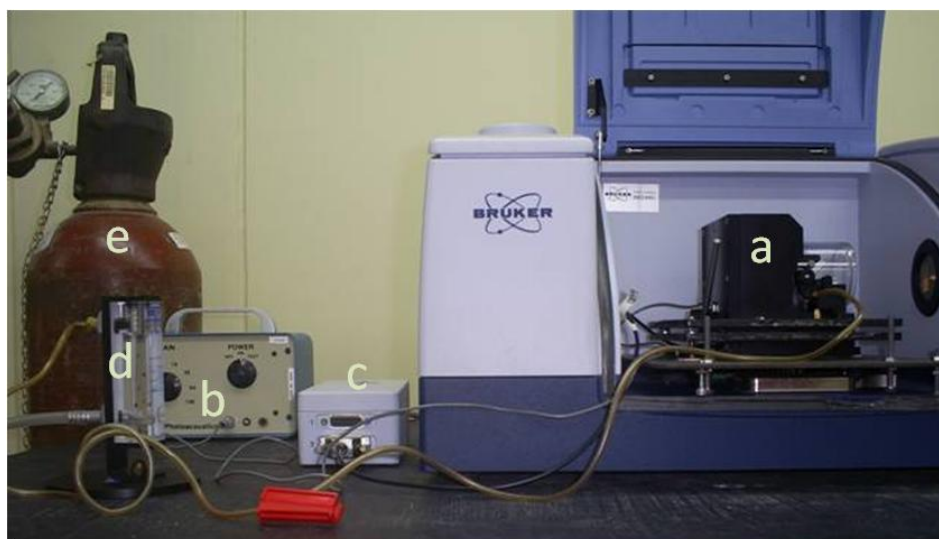


Figura 8. Sistema PAS acoplado al equipo IR Tensor 27 marca Bruker

El sistema PAS IR que fue acoplado consta de las siguientes partes:

1. *Celda PAS* (figura 8a). Está formada principalmente por un compartimiento para la muestra (portamuestra), por una cámara que mantiene confinado el gas inerte y garantiza que esté en contacto con la muestra mientras se adquiere cada espectro, y por un micrófono que detecta las variaciones de presión del gas. La figura 9 muestra el exterior y el interior de la celda PAS. En el interior de la celda la cámara es sellada para garantizar que el gas no se escape a la atmósfera durante la toma de cada espectro.

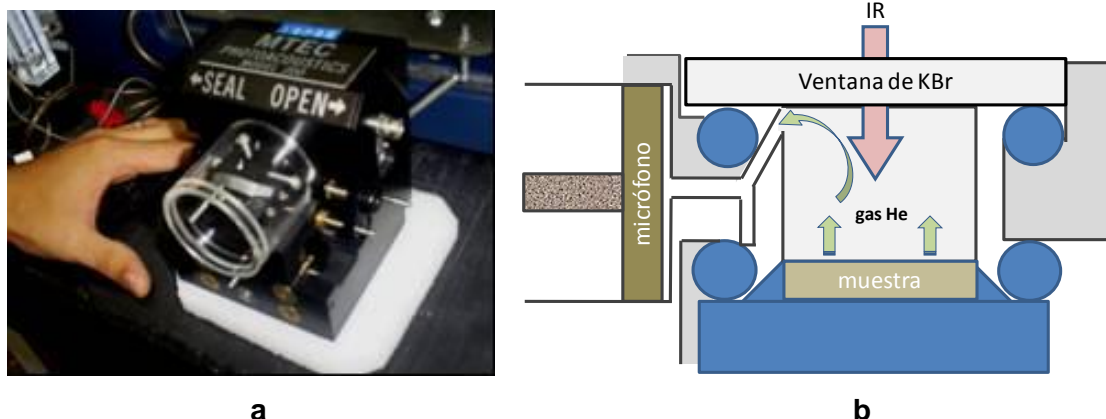


Figura 9. Celda PAS modelo MTEC 200. a: aspecto exterior y b: aspecto interior

2. *Amplificador* (figura 8b) usado para amplificar la señal y controlar remotamente la ganancia del pre-amplificador localizado dentro del micrófono. La ganancia puede modificarse desde 1 hasta 128. La magnitud de la ganancia se determina de acuerdo a la velocidad del espejo del interferómetro.
3. *Interface* (figura 8c) usada para llevar la señal fotoacústica hasta el procesador de la señal del equipo FTIR.
4. *Flujómetro* (Figura 8d) que se encarga de controlar el flujo de gas He (figura 8e) que es introducido a la celda. El gas He además de servir como el portador de la señal, se usa para purgar la celda de los gases atmosféricos (vapor de H₂O y CO₂). El flujo de gas debe ser controlado para minimizar el riesgo de daño del micrófono.

En general, un aumento de ganancia del amplificador implica un aumento de la señal y del ruido. Si se hace incidir la radiación a una velocidad de espejo alta, se debe emplear una ganancia alta porque la radiación penetra muy poco la muestra y la señal fotoacústica es débil. Si la velocidad del espejo es baja, la ganancia también debe disminuirse porque la radiación tiene un mayor tiempo de permanencia en la muestra y la señal fotoacústica se hace más fuerte.

Luego de acoplar la celda se variaron parámetros del sistema PAS y del equipo IR para obtener espectros con relación señal ruido aceptable. La relación señal-ruido (S/N) es una medida útil para describir la calidad de un método analítico o el funcionamiento de un instrumento. La señal lleva la información relativa al analito, y el ruido la información ajena al analito. En general, el ruido degrada la exactitud y la precisión, y establece un

límite inferior en la cantidad de analito que se puede detectar. Es imposible obtener datos sin ruido, pues algunos tipos de ruido tienen su origen en factores termodinámicos y cuánticos. En la mayoría de medidas el valor promedio del ruido es constante e independiente de la señal. Por esto el efecto del ruido en el error relativo de una medida aumenta con la disminución de la cantidad de analito. La magnitud del ruido puede definirse como la desviación estándar de las medidas de la intensidad de la señal, que a su vez viene dada por la media de las intensidades. De este modo la relación S/N se expresa por el siguiente cociente (ecuación 14)

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{media}}{\text{desviación estándar}} = \frac{\mu}{\sigma} \quad (14)$$

La desviación estándar (ruido) puede estimarse para un nivel de confianza del 99% dividiendo por cinco la diferencia entre la señal máxima y la mínima en una región que contenga el fondo espectral (ecuación 15), teniendo en cuenta que el 99% de los datos bajo la curva normal de error caen dentro de $\pm 2.5\sigma$ de la media (figura 10) ⁵³.

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{5\mu}{S_{\max} - S_{\min}} \right) \quad (15)$$

En nuestro trabajo se determinó la relación señal-ruido en la región comprendida entre 2000 y 1800 cm^{-1} , en donde no aparecen señales asignables a grupos funcionales (fondo espectral).

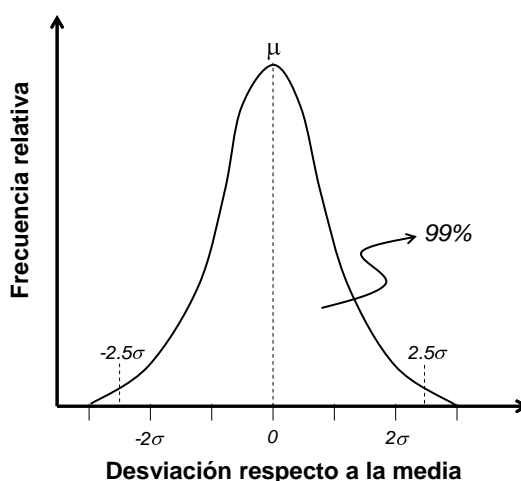


Figura N° 10 Curva normal de error ⁵³

Los parámetros de trabajo como resolución, ganancia, velocidad del espejo y número de barridos se variaron para establecer cuáles eran las condiciones que mostraban la mejor relación señal ruido en los espectros. Esta relación se determinó a partir de la ecuación

15, donde S_{\max} y S_{\min} representan las señales máxima y mínima para el fondo espectral y μ el promedio de las mediciones en el rango de 2000 a 1800 cm^{-1} . La figura 11 muestra el aspecto de dos espectros del carbón cerrejón con diferente relación S/N.

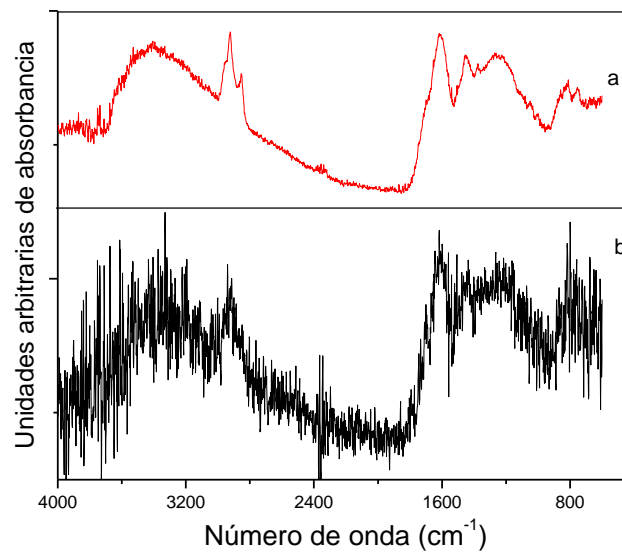


Figura 11. Efecto de la relación señal ruido del espectro del carbón cerrejón: a. S/N=52.78 y b. S/N=7.97

La señal fotoacústica, como se mostró en las ecuaciones 1 y 3, depende drásticamente de la frecuencia de modulación que a su vez es función de la velocidad del espejo del interferómetro ($f=vV$ donde V es la velocidad del espejo y v es el número de onda). El equipo IR Bruker Tensor 27 donde se acopló el sistema PAS, permite trabajar a tres únicas velocidades de espejo del interferómetro: 0.0583, 0.633 y 1.27 cm/s . La relación existente entre la velocidad del espejo y la señal fotoacústica es la siguiente: Una velocidad alta implica que el tiempo de interacción de la radiación con la muestra es corto y por lo tanto la intensidad de la señal fotoacústica es baja. A medida que la velocidad del espejo disminuye la intensidad de la señal aumenta. Un aumento de la señal podría causar una saturación de la señal.

La optimización de condiciones se realizó a dos velocidades de espejo: 0.0583 y 0.633 cm/s . Para esto se tomaron espectros IR del carbón cerrejón variando la ganancia del amplificador y el número de barridos (scans) con una apertura de la fuente máxima de 12 mm , que permite que el número de fotones incidentes sea máximo. Las tablas 5 y 6 muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5. Datos de la relación señal-ruido a una velocidad de espejo de 0.633 cm/s y a una resolución de 4 cm⁻¹

# barridos \ Ganancia	8	16	32	64
16	11.23	4.489	15.27	5.269
32	16.20	15.88	12.53	7.794
64	22.10	15.97	18.06	9.922
128	23.82	23.66	26.33	9.970
256	25.16	23.84	29.87	11.40
512	31.90	36.03	48.39	23.56
1024	41.24	41.30	52.78	34.78

Tabla 6. Datos de la relación señal-ruido a una velocidad de espejo de 0.0583 cm/s y a una resolución de 8 cm⁻¹

# barridos \ Ganancia	1	2	4	8
16	48.59	74.29	53.53	67.44
32	155.7	141.2	171.2	156.2
64	161.2	163.1	184.6	184.0
128	257.3	293.8	269.6	245.5

A partir de estos datos se concluyó que cuando se incrementa el número de barridos se mejora en todos los casos la relación señal-ruido (figura 12), algo predecible. La figura 12 muestra además que no hay una dependencia directa de la ganancia del amplificador con la S/N: mientras que para 0.0583 cm/s una ganancia de 2 produjo la mayor S/N, para 0.633 cm/s fue una ganancia de 32.

Finalmente las mejores condiciones para la toma de espectros IR a una velocidad de espejo de 0.633 cm/s fueron: ganancia del amplificador de 32 y 1024 barridos; mientras que a una velocidad de 0.0583 cm/s fueron: ganancia del amplificador de 2 y 128 barridos.

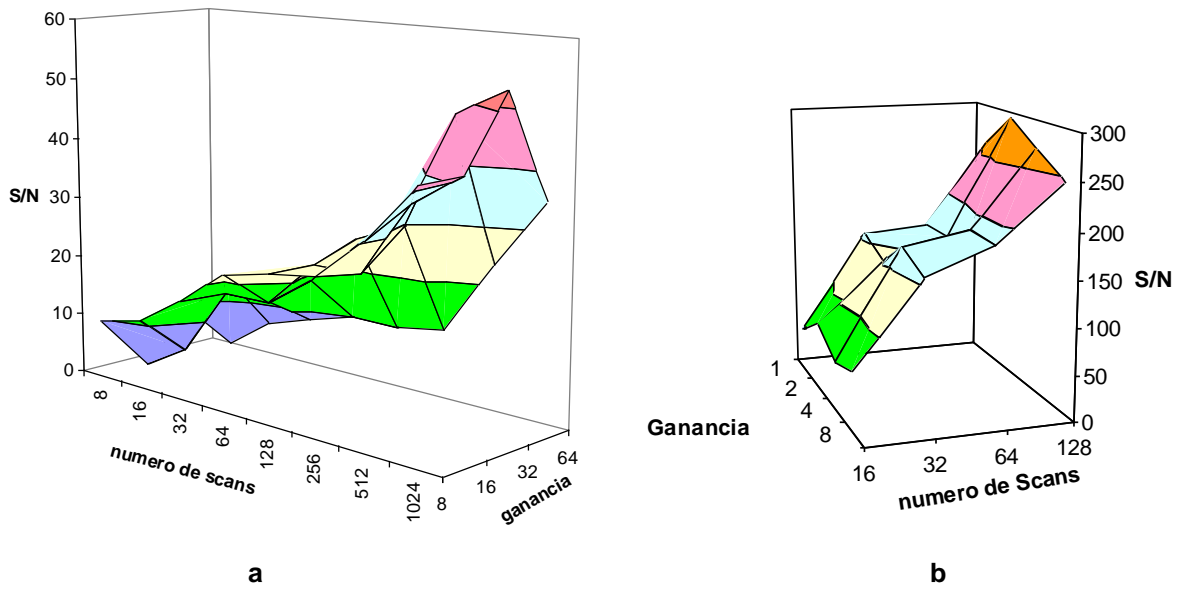


Figura 12. Relaciones señal-ruido a diferentes condiciones de operación del sistema PAS. a: velocidad de espejo de 0.633 cm/s, a una resolución de 4 cm⁻¹, y b: velocidad de espejo de 0.0583 cm/s, a una resolución de 8 cm⁻¹

Además al graficar las S/N de los espectros tomados a una velocidad de espejo de 0.633 cm/s y a una ganancia de 32 con una resolución de 4 cm⁻¹ es posible corroborar la dependencia exponencial de la relación señal-ruido con el número de barridos (figura 13)

53

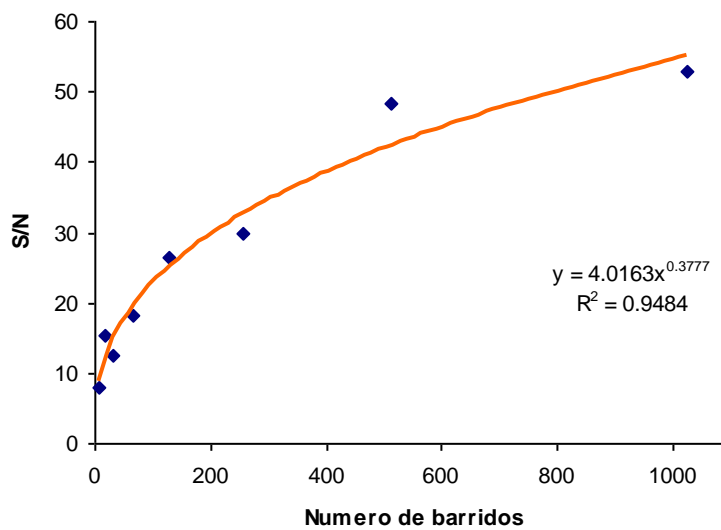


Figura 13. Variación de S/N respecto al número de barridos de espectros tomados a 0.633 cm/s y ganancia 32

La tabla 7 muestra la S/N y los tiempos de toma de espectros a las mejores condiciones de toma de espectros PAS-IR.

Tabla 7. Relación S/N a las mejores condiciones de toma de espectros PAS-ir de carbones pulverizados

	a	b
S/N	293.8	128.1
Tiempo espectral (minutos)	4:30	5:15

a: ganancia 2, 128 barridos y velocidad del espejo de 0.0583 cm/s.

b: ganancia 32, 1024 barridos y velocidad del espejo de 0.633 cm/s.

La apariencia de los espectros tomados con estas condiciones se muestra en la figura 14.

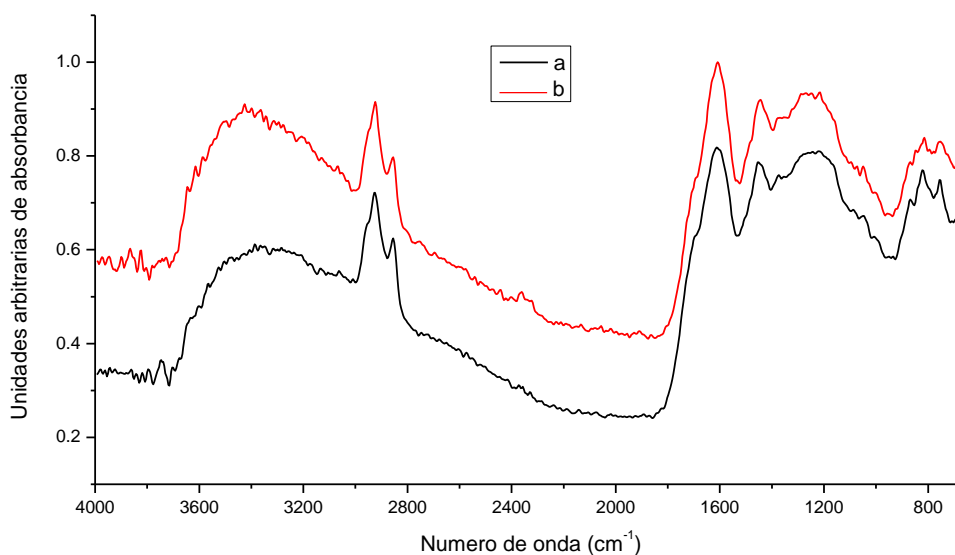


Figura 14. Espectros IR del carbón cerrejón a diferentes condiciones a: ganancia 2, 128 barridos y velocidad del espejo de 0.0583 cm/s. b: ganancia 32, 1024 barridos y velocidad del espejo de 0.633 cm/s

De acuerdo a lo mencionado se puede inferir que las mejores condiciones de toma de espectros PAS-ir de carbones pulverizados a una resolución de 8 cm^{-1} y una apertura de la fuente de 12 mm, en virtud de la relación S/N son:

- Mínima velocidad de espejo, 0.0583 cm/s
- Número de barridos de 128
- Ganancia del amplificador de 2

- **3.2.1.1. Toma de espectros PAS-IR**

Una de las principales características de la PAS que la diferencia de la mayoría de las técnicas dispersivas convencionales es el amplio rango de frecuencias de modulación asociadas con la radiación incidente. Esto se da porque la radiación de toda una región espectral es simultáneamente incidida sobre la muestra y la frecuencia de modulación, a un número de onda dado, es dependiente de la velocidad del espejo del interferómetro así: $f = Vv$, donde V es la velocidad del espejo y v es el número de onda. En una medida que cubre un rango espectral entre 400 y 4000 cm^{-1} , con una velocidad de espejo de 0.058 cm/s, la frecuencia de modulación se extiende desde 23.2 hasta 232 Hz. Esto muestra que la señal fotoacústica es dependiente de la salida espectral de la fuente que ha sido modificada por el espectrómetro. Para eliminar esta dependencia de la frecuencia con la señal, se toma un espectro PAS del negro de humo (material con un alto coeficiente de absorción óptico), que produce una saturación en la señal. Este espectro (background) muestra solamente la variación de la intensidad de la fuente. La ecuación de la señal fotoacústica puede ser rescrita así (ecuación 16) ⁵⁴.

$$q = \left(\frac{B}{f} \right) \left(\frac{\beta\mu}{\sqrt{\beta\mu^2 + 2\beta\mu + 2}} \right) \quad (16)$$

Donde B es un valor asociado con las propiedades termofísicas de la celda, del gas He y de la muestra, y con la intensidad de la fuente. Cuando $\beta\mu$ es muy grande la señal se satura. Entonces la señal obtenida como background corresponde al espectro de la fuente

$$q_{background} = \left(\frac{B}{f} \right)$$

Finalmente en el software del equipo Bruker Tensor 27, la señal del background se divide por la señal de la muestra para obtener el espectro final (ecuación 17), que elimina parte de la dependencia de la frecuencia de modulación con la señal PAS

$$q_{muestra} = \left(\frac{B}{f} \right) \left(\frac{\beta\mu}{\sqrt{\beta\mu^2 + 2\beta\mu + 2}} \right) \quad (17)$$

Los espectros PAS-IR de cada muestra, se tomaron en un rango espectral comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , con 128 barridos, una velocidad de espejo de 0.0583 cm/s y una

resolución de 8 cm^{-1} . Se usó negro de humo como material de referencia (background) y helio como gas de purga antes de la adquisición de cada espectro. El aspecto de los espectros PAS IR se muestra en la sección de discusión de resultados.

3.2.2. Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Los espectros ATR fueron tomados en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo. Para la obtención de los espectros se empleó una celda PIKE MIRacle (figura 15) equipada con un cristal de diamante de reflexión simple con un índice de refracción de 2.4. A la celda fue fijada una abrazadera de alta presión, para proporcionar un contacto íntimo entre cada muestra y el cristal ATR. La celda fue pre-alineada al sistema óptico del equipo IRPrestidge-21 de la marca Shimadzu, antes de la toma de los espectros.

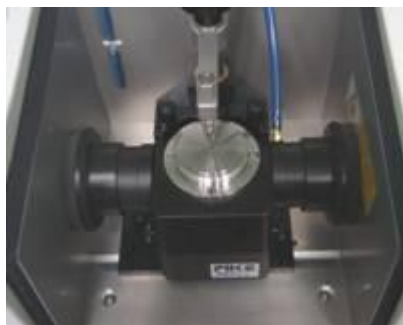


Figura 15. Aspecto de la celda ATR marca PIKE Miracle

El ángulo de incidencia del haz IR fue 45° . Las condiciones de trabajo fueron resolución 8 cm^{-1} , 128 barridos, 0.28 cm/s de velocidad de espejo en el rango de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$. A estas condiciones los espectros mostraron una mejor relación señal-ruido que en el caso de la PAS además de un menor tiempo de operación, ya que en el caso de PAS el espectro de mejor relación señal-ruido tarda 5 alrededor de minutos, mientras que para ATR apenas 30 segundos. El aspecto del espectro ATR-IR del carbón Cerrejón (COL 2) se muestra en la figura 16.

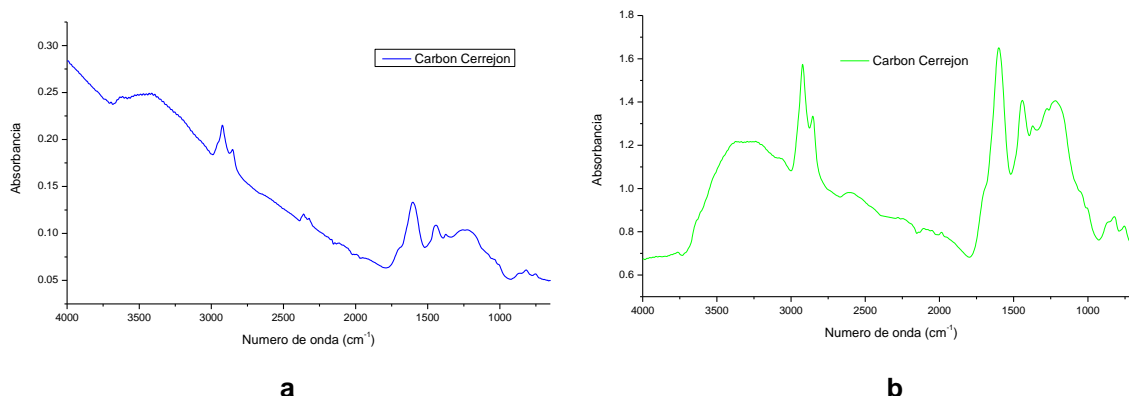


Figura 16. Espectro IR tomado en el modo ATR del carbón Cerrejón. a: espectro inicial y b: espectro normalizado y con corrección de la línea base

El espectro ATR-IR (figura 16a) presenta una línea base inclinada que crece hacia números de onda mayores (menores longitudes de onda). Esto se da como consecuencia de la dependencia de la dispersión de la radiación con la longitud de onda.

3.2.3. Espectroscopia IR de transmitancia

Adicionalmente, cada carbón fue analizado por FTIR de transmitancia. Los espectros fueron tomados en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo, en un espectrómetro IR-Prestidge usando un detector DTGS, sobre pastillas de KBr (100 mg, 1% wt) secadas a 80°C para remover el agua adsorbida que induce perturbaciones espectrales a 3400 y 1630 cm^{-1} ⁵⁵. Los espectros fueron adquiridos a 128 barridos, con una resolución de 8 cm^{-1} y en el rango espectral entre 4000 y 650 cm^{-1} para efectos comparativos con las otras técnicas. Las facilidades de software fueron usadas para realizar una corrección atmosférica, que consiste en eliminar las señales producidas por los gases atmosféricos. El espectro FTIR del carbón cerrejón se muestra en la figura 17

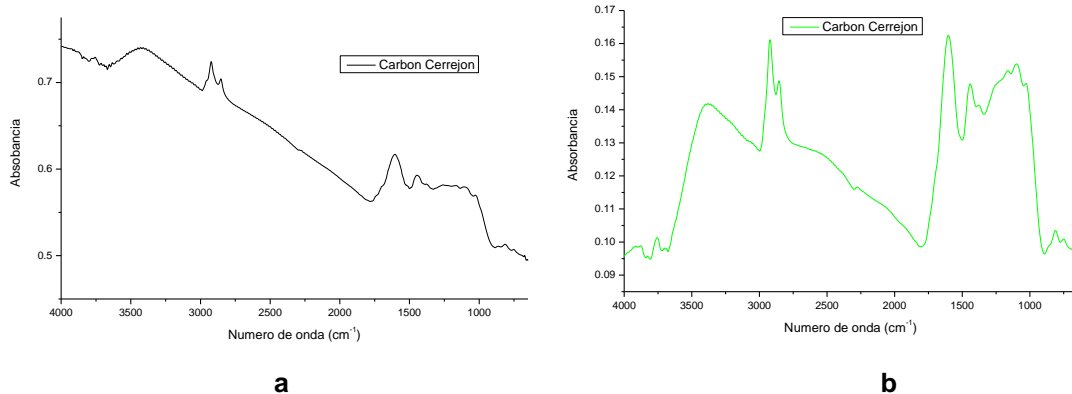


Figura 17. Espectro IR tomado en el modo de transmitancia del carbón Cerrejón. a: espectro inicial y b: con corrección de la línea base

3.2.4. Repetibilidad de los espectros ATR y PAS

Antes de realizar el análisis cuantitativo de los espectros, fue examinada la repetibilidad de las medidas hechas por ATR y PAS. Para esto, se adquirieron 10 espectros ATR y PAS de una misma muestra (carbón cerrejón) en un periodo continuo de cerca de dos horas en cada técnica. Se calculó la absorbancia promedio de la región comprendida entre 4000 y 650 cm^{-1} , y las áreas de las regiones alifática (3000-2800 cm^{-1}) y aromática (900-700 cm^{-1}) teniendo en cuenta la inclinación de la línea base en estas regiones. También se determinó la desviación estándar y la correspondiente desviación estándar relativa (RSD) en las regiones mencionadas. La RSD se utilizó para evaluar la repetibilidad de las dos técnicas espectroscópicas. Los resultados se resumen en la tabla 8. Los datos obtenidos por PAS respecto a los obtenidos por ATR muestran una mejor repetibilidad en las regiones evaluadas -que corresponden a las áreas de interés para nuestro trabajo- en virtud de una menor RSD

Tabla 8. RSD de los espectros tomados por ATR y PAS del carbón cerrejón. Para cada técnica se tomaron un total de 10 espectros

	<i>Rango espectral</i>	<i>Área promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>RSD (%)</i>
ATR	4000-650	0.150	0.0162	14.8
	3000-2800 (A_{al})	2.39	0.402	16.6
	900-700 (A_{ar})	0.724	0.101	14.3
	A_{ar}/A_{al}	0.299	0.0250	8.37
PAS	4000-650	0.0699	0.00358	4.90
	3000-2800 (A_{al})	1.85	0.106	5.74
	900-700 (A_{ar})	1.13	0.0750	6.62
	A_{ar}/A_{al}	0.611	0.0270	4.42

A su vez estos datos se representaron gráficamente (figura 18). En las regiones que muestran el fondo espectral (regiones no absorbentes), el ruido está asociado con la dispersión de los valores de RSD. De acuerdo a estos resultados la ATR ofrece una menor relación señal-ruido respecto a la PAS

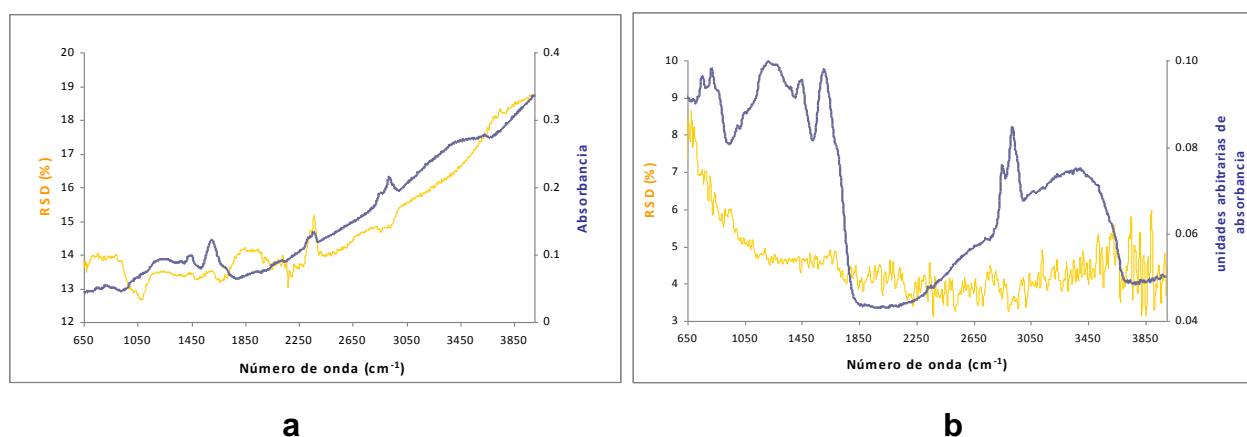


Figura 18. Desviaciones estándar relativas a cada longitud de onda para a. ATR y b. PAS. Ambas figuras representan un promedio de 10 espectros del carbón cerrejón.

Las menores RSD para PAS fueron las logradas en la región de los grupos alifáticos ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$), mientras que para la ATR se aprecia el valor mínimo de RSD en 1100 cm^{-1} .

En general, se aprecian menores valores de RSD en PAS que en ATR, que significa que para el estudio de carbones la PAS ofrece una mejor repetibilidad espectral. Esto porque

las señales ATR dependen del índice de refracción de las muestras, y del contacto íntimo entre el cristal y la muestra, algo que no puede garantizarse en equipos con prensa manual, porque depende del esparcimiento de la muestra sobre el cristal, del contenido de especies minerales y de la fuerza con la que se ajusta la muestra al cristal.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Procesamiento espectral PAS-ATR-Transmitancia.

El procesamiento espectral consistió en la ubicación y asignación de los picos para cada espectro, la deconvolución de la región alifática comprendida entre 3000 y 2800 cm^{-1} , y la determinación de las áreas de interés. Los espectros de FT-IR en los modos de transmitancia, PAS y ATR de las muestras se presentan en la figura 19

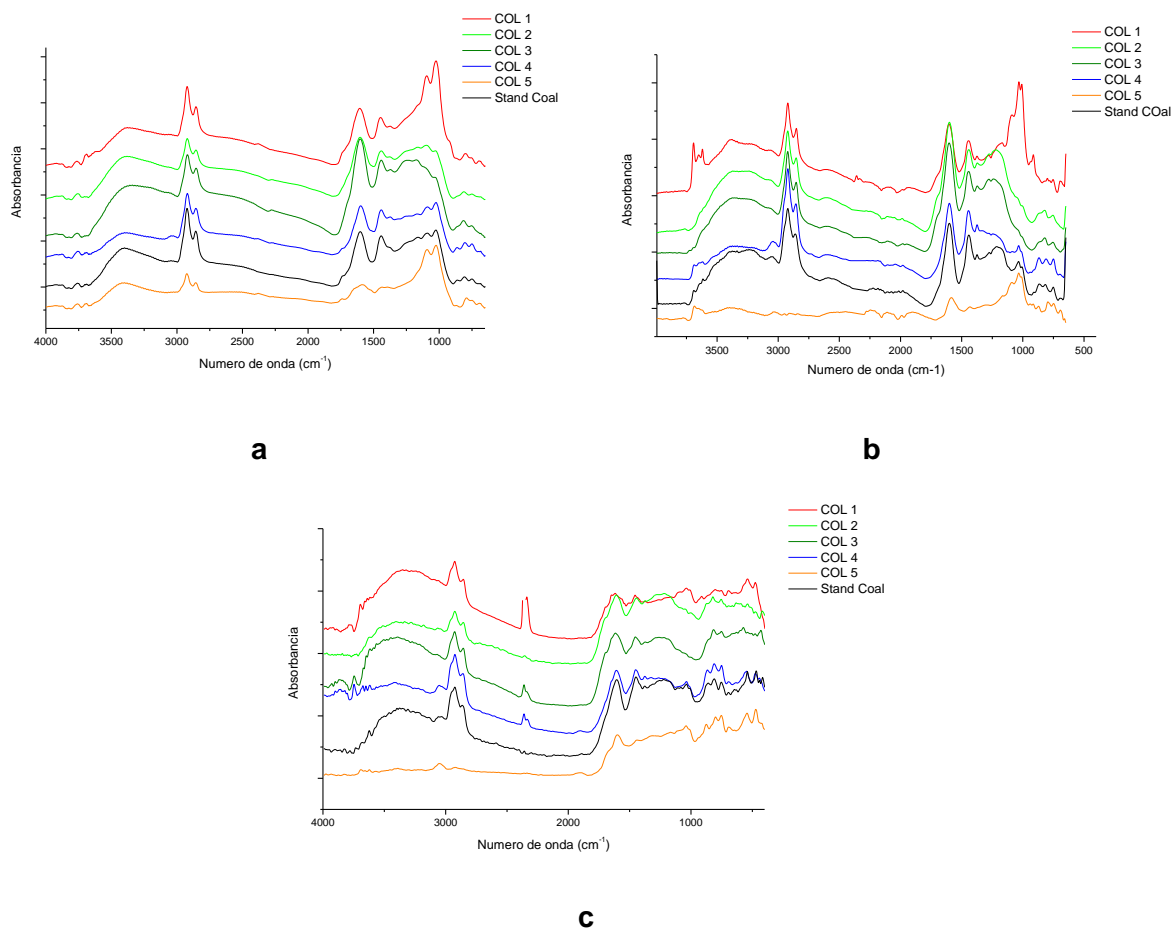


Figura 19. Espectros IR de los carbones originales obtenidos en los modos de a. transmitancia, b. ATR y c. PAS.

Considerando cada técnica por separado, los carbones COL 2, COL 3, COL 4 y SC tienen espectros IR similares por la posición e intensidad de las bandas presentes: grupos alifáticos en la región 3000-2800 cm^{-1} y en las bandas 1450 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} ; grupos aromáticos en 3060 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} y en la región 900-700 cm^{-1} . Las intensidades relativas de las bandas minerales, son cualitativamente consistentes con los análisis

próximos de las muestras. Esto significa que el carbón con el más alto contenido de cenizas, el COL 1, tiene las bandas minerales más intensas ubicadas en 3660 cm^{-1} , entre 1000 y 1100 cm^{-1} y entre 470 y 540 cm^{-1} , asignadas a grupos SiO_2 . Las asignaciones de las bandas IR se muestran en la tabla 9 ⁵⁶.

Tabla 9. Asignaciones de las bandas presentes en los espectros IR de los carbones estudiados.

Posición de las bandas	Grupos funcionales
3625-3200	Interacciones de puentes de hidrógeno
3300	Estiramiento -OH, -NH, -OH (fenólico), -OH (peroxídico)
3090-3030	(C-H) _{ar} (estiramiento)
2978-2960	R-CH ₃ Asimétrico
2925-2918	R ₂ CH ₂ - Asimétrico (estiramiento)
2860	C-H alifático (estiramiento)
2854	RCH ₂ - simétrico (estiramiento)
1660	Enlace aislado C=C
1654	-C=O conjugado
1615-1590	(C-H) _{ar} sistema aromático polinuclear
1500-1450	(C-C) _{ar} estiramiento
1460-1450	(C-H) _{al} (flexión)
1380	Deformación simétrica -CH ₂ - (flexión)
1300-1000	Deformación C-O fenólica (estiramiento)
1030, 1170	Escoria, Si-O-
925-670	Enlaces aromáticos; (C-H) _{ar} (flexión fuera del plano)
873	Anillo bencénico sustituido con H "aislado"
860-750	Aromatic HCC rocking (anillos aromaticos simples y condensados)
820	Sistema angular de anillos condensados
758	Anillo bencénico o-sustituido, m-sustituido, Sistemas de anillos condensados

El carbón Santaguada (COL 5) clasificado como antracita, merece una atención especial, ya que al comparar los espectros IR obtenidos por transmitancia, ATR y PAS, se aprecia una diferencia significativa: La intensidad relativa de los picos en la región alifática (3000 - 2800 cm^{-1}) es mayor en transmitancia que en ATR y PAS. Esto se debe a que tanto en ATR como en PAS, la intensidad de la señal es dependiente de la longitud de onda. Para el caso de ATR la profundidad de penetración de la onda evanescente varía directamente con la longitud de onda (ecuación 7), lo que quiere decir que en la región alifática del espectro infrarrojo, la profundidad de penetración es menor, el número de especies absorbentes es menor y la intensidad de la señal se ve disminuida. Para el caso de la PAS, la explicación es muy similar. Las ecuaciones 1 y 3 muestran que la señal fotoacústica varía inversamente con la frecuencia de modulación, que a su vez es una función del número de onda. De modo que si el número de onda aumenta (la longitud de onda disminuye), la intensidad de la señal PA disminuye.

Los espectros IR de materiales ópticamente densos contienen un número elevado de bandas, algunas solapadas lo que dificulta en muchos casos el análisis de las muestras. Tal es el caso de las bandas que aparecen entre 2800 y 3700 cm^{-1} que contienen las señales de grupos hidroxílicos y alifáticos, relevantes para la determinación del factor de aromaticidad. La deconvolución es un proceso que permite modelar un número de picos ideales sobre un conjunto complejo de picos superpuestos, que se basa en un algoritmo de ajuste no lineal de picos descrito por Marquardt conocido también como el método de Levenger-Marquardt ⁵⁷. Este método es útil para determinar las posiciones exactas, las anchuras, las alturas y las áreas de cada pico en un conjunto de picos superpuestos. La figura 20 muestra la deconvolución de las bandas entre 3700 - 2800 cm^{-1} para el carbón estándar SC.

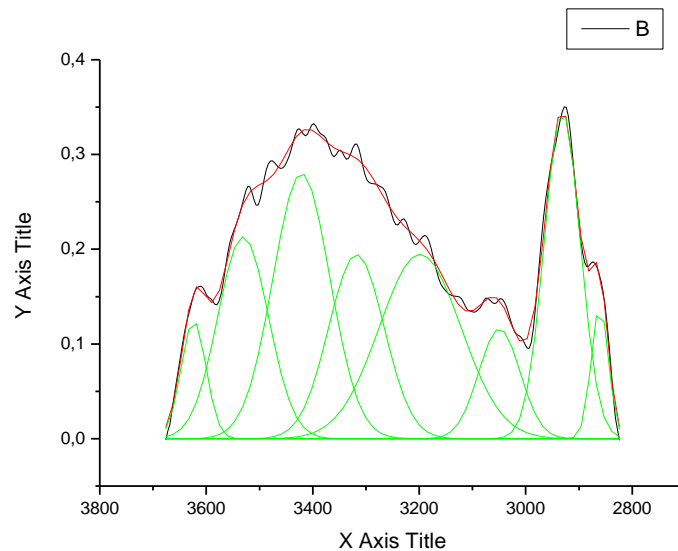


Figura 20 Deconvolución de las regiones hidroxílicas y alifática para el carbón estándar SC

En la tabla 10 están contenidos los datos de las bandas simuladas con una función Gaussiana sobre el espectro normalizado

Tabla 10. Datos obtenidos a partir de la deconvolución de la región entre 3700 y 2800 cm⁻¹ para el carbón estándar

Pico	Área	Centro	Asignación según Painter¹¹
1	7,3104	3623,8	Grupos OH libres
2	25,335	3530,8	Enlaces OH $\cdots\pi$
3	37,623	3421,2	Grupos OH auto-asociados
4	25,300	3317,9	Enlaces de hidrógeno OH \cdots éter
5	37,346	3198,5	Enlaces de hidrógeno cíclicos
6	11,324	3049,4	Tensión de C-H aromático
7	29,288	2931,4	Tensión -CH ₂ -
8	5,6603	2860,7	Tensión -CH ₃

Esta región se ve afectada drásticamente con el avance de las extracciones de los carbones. Cada vez que se extrae una porción de material orgánico los enlaces tienen un entorno menos saturado de especies que afectan sus momentos dipolares. En cada extracción se vencen fuerzas secundarias de atracción tipo puentes de hidrógeno y fuerzas de London, por parte de los solventes que rodean la estructura orgánica.

4.1.1. Determinación de los parámetros estructurales

Los contenidos de hidrógeno alifático (H_{al}) e hidrógeno aromático (H_{ar}) fueron calculados para las tres técnicas, por la integración de las bandas 3000-2800 cm⁻¹ y 900-700 cm⁻¹ respectivamente. Los coeficientes de extinción para las regiones aromáticas y alifáticas fueron respectivamente 684 y 744 abs cm⁻¹ mg cm⁻². Los resultados se muestran en las tablas 11 a 13.

Tabla 11. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por PAS

Muestra	A_{ar}/A_{al}	CH_2/CH_3	f_a (desvest)		$(R/C)_u$	$H_{ar}/(H-H_{OH})$	C_{ar}/A_{al}
COL 1	0,310	1.52	0.662	0.00444	0.235	0.788	0.940
COL 2	0,486	1.93	0.746	0.00317	0.204	0.623	1.34
COL 3	0,422	2.35	0.721	0.00287	0.218	0.670	1.73
COL 4	0,436	1.38	0.764	0.000743	0.262	0.621	0.885
COL 5	5,58	1.09	0.984	0.000666	0.339	0.100	10.3
SC 1632b	0,444	2.57	0.727	0.0118	0.251	0.702	1.19

Cada parámetro fue obtenido por el promedio de tres espectros cuando se usaron las técnicas ATR y PAS. Si se comparan las desviaciones estándar de los f_a obtenidos por PAS y ATR (tablas 11 y 12), nuevamente se concluye que por PAS se obtienen datos mas repetibles.

Tabla 12. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por ATR

<i>Muestra</i>	A_{ar}/A_{al}	CH_2/CH_3	f_a (desvest)	$(R/C)_u$	$H_{al}/(H-H_{OH})$	C_{ar}/A_{al}	
COL 1	0,147	2.51	0.648	0.00851	0.243	0,862	1.36
COL 2	0,273	2.89	0.684	0.00638	0.231	0,771	1.77
COL 3	0,222	2.60	0.679	0.00905	0.240	0,806	1.93
COL 4	0,318	1.27	0.708	0.00710	0.289	0,743	0.772
COL 5	2,26	1.33	0.953	0.00960	0.354	0,289	4,80
SC 1632b	0,284	1.05	0.703	0.00717	0.263	0,764	1,18

Realizando una simple inspección a los datos obtenidos por ATR y transmitancia, se aprecia que los valores de f_a son del mismo orden. Los factores de aromaticidad calculados por PAS mostraron un mayor valor respecto a las otras dos técnicas, debido a la mayor intensidad relativa de las bandas aromáticas discutida anteriormente.

Cada grupo de parámetros podría conllevarnos a una estructura promedio de los carbones como se discutió previamente en este libro. Sin embargo, cada combinación podría resultar en infinitos modelos. Un trabajo posterior que tenga en cuenta las energías de estabilización de estas estructuras, limitaría el número de modelos para obtener una estructura más realista que corresponda a los diferentes tipos de carbones estudiados.

Tabla 13. Parámetros estructurales de los carbones originales obtenidos por transmitancia

<i>Muestra</i>	A_{ar}/A_{al}	CH_2/CH_3	f_a	$(R/C)_u$	$H_{al}/(H-H_{OH})$	C_{ar}/A_{al}
COL 1	0.154	3.56	0.633	0.250	0.857	1.10
COL 2	0.205	5.04	0.667	0.244	0.818	1.60
COL 3	0.272	4.47	0.679	0.240	0.771	2.01
COL 4	0.266	3.56	0.705	0.291	0.776	0.795
COL 5	0.442	3.51	0.890	0.386	0.676	0.692
SC 1632b	0.177	3.19	0.674	0.277	0.838	0.864

4.1.1.1. Correlaciones de los parámetros estructurales

Resulta relevante para nuestra investigación examinar las correlaciones existentes entre los análisis próximos y últimos (tablas 3 y 4) de los carbones y los parámetros estructurales PAS, porque de esta manera podemos dar una idea del rango y de la estructura de los carbones. En la tabla 14 están consignadas las correlaciones entre

algunos parámetros estructurales, el contenido de carbono fijo, el material volátil (daf) y el cociente molar (H/C)

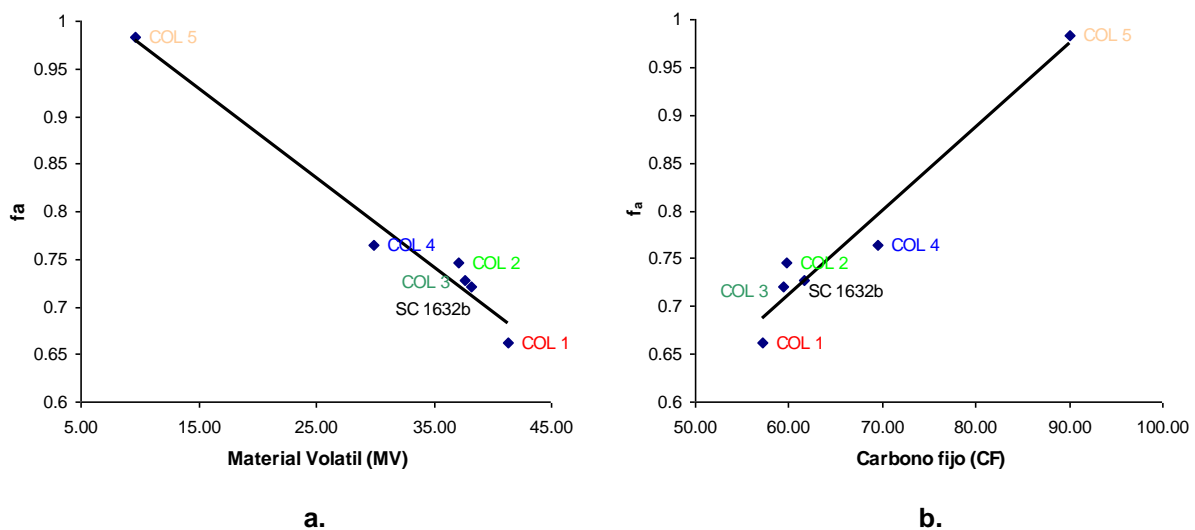
Tabla 14. Correlaciones entre algunos parámetros estructurales obtenidos por PAS y algunas propiedades de los carbones estudiados (na: valor del R² menor a 0.70)

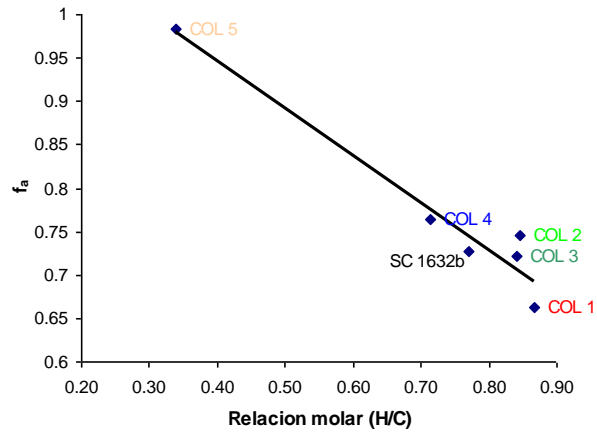
	CF ^a		MV ^b		H/C molar	
f_a	R ² = 0.89	f _a = 0.0113CF + 0.0961	R ² =0.97	f _a = -0.0094MV + 1.054	R ² =0.95	f _a = -0.5438H/C + 1.16
H_{al}/H	R ² =0.84	H _{al} /H = -0.0241CF + 2.01	R ² =0.91	H _{al} /H = 0.0204MV - 0.0417	R ² =0.93	H _{al} /H = 1.18H/C - 0.278
A_{ar}/A_{al}	Na		R ² =0.99	A _{ar} /A _{al} = 0.0077MV ² - 0.5214MV + 9.17	R ² =0.93	A _{ar} /A _{al} = -9.69H/C + 8.33
(R/C)_u	R ² =0.77	(R/C) _u = 0.0045CF - 0.0157	R ² =0.93	(R/C) _u = -0.004MV + 0.3751	R ² =0.92	(R/C) _u = -0.004H/C + 0.3751

a: seco, libre de material mineral

b: libre de material mineral

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 14, existe una relación directa del rango de los carbones con el factor de aromaticidad, la fracción de hidrógeno alifático y el número de anillos por átomo de carbono. Los carbones de más alto rango, es decir aquellos con un mayor tiempo de maduración geológica, en general presentan un mayor contenido de carbono fijo, menos material volátil y una menor relación H/C^{27,46}. Las correlaciones del factor de aromaticidad muestran que cuando el contenido de carbono fijo aumenta (aumento del rango), f_a aumenta y cuando el contenido de material volátil aumenta (disminución del rango), f_a disminuye. Esto se aprecia más claramente en la figura 21.

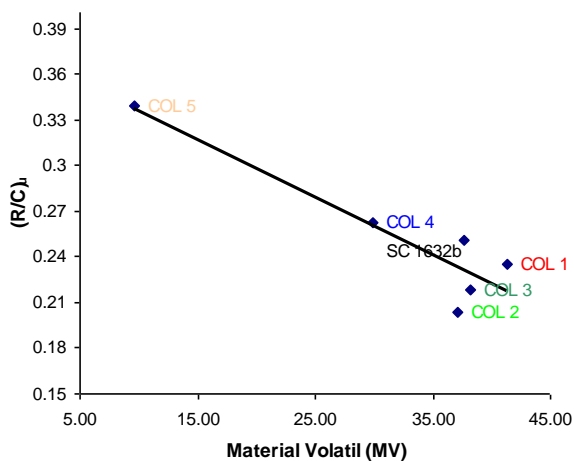




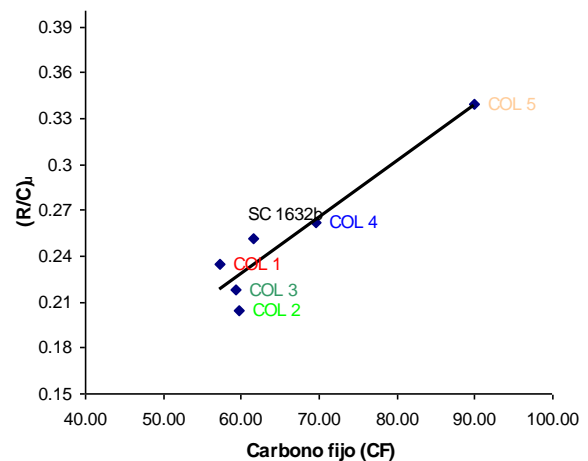
c.

Figura 21. Variación del factor de aromaticidad de los carbones con a. el carbono fijo, b. con el material volátil y c. con la relación molar (H/C)

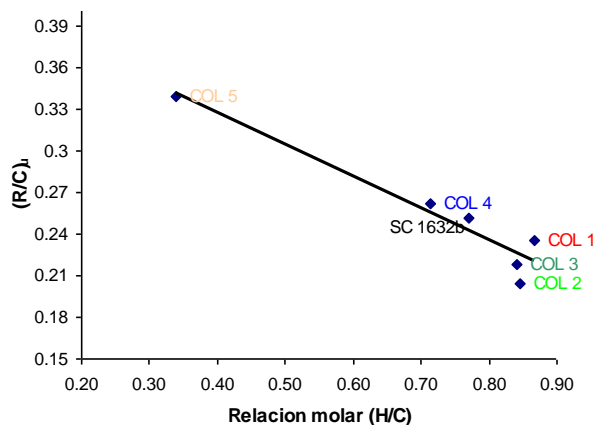
Estas correlaciones muestran además que los carbones de más alto rango presentan un número menor de hidrógenos alifáticos y estructuras más planas y compactas, debido a un mayor número de anillos por átomo de carbono $(R/C)_u$. Cuando las macromoléculas van adquiriendo planaridad, las moléculas pequeñas no tienen el espacio para mantenerse confinadas y el material volátil decrece. Las correlaciones de $(R/C)_u$ se muestran en la figura 22.



a



b



c

Figura 22. Variación del número de anillos por átomo de carbono (R/C)_u con a. el material volátil, b. el carbono fijo y c. la relación molar H/C

La planaridad de las macromoléculas, nos conlleva a suponer grandes fuerzas de atracción $\pi-\pi$ intermoleculares con el aumento del rango, algo predicho por Nishioka ²⁵. Si consideramos el rango de los carbonos en función del carbono fijo, el orden creciente sería COL 1, COL 3, COL 2, SC, COL 4 y COL 5. Ahora, si consideramos el rango en función del material volátil entonces este orden sería COL 1, SC, COL 3, COL 2, COL 4 y COL 5. . Al considerar el rango de los carbonos en función de (R/C) el orden sería, COL 2, COL 3, COL 1, SC, COL 4 y COL 5. Los resultados de las extracciones nos ayudaron a esclarecer el orden entre los carbonos COL 1, COL 2 y COL 3.

4.2. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Se trató en un primer paso de separar la fase orgánica, representativa del carbón y objeto central del interés estructural y tecnológico, de los compuestos inorgánicos. Las segundas y terceras extracciones se llevaron a cabo con el ánimo de obtener muestras cada vez más alifáticas, en virtud de la afinidad hacia estas especies mostrada por el tetrahidrofurano y el cloroformo. Para esto se utilizaron los solventes NMP/CS₂ 1:1 en volumen, tetrahidrofurano y cloroformo, de acuerdo al procedimiento de extracción planteado por Cerny ⁵². Todas las extracciones se llevaron a cabo a condiciones ambientales de presión y temperatura que garantizaron que las muestras no sufrieran transformaciones químicas.

4.2.1. Extracciones con NMP/CS₂

Una mezcla de carbón (<56 μm) y NMP/CS₂ 1:1 en volumen, en relación masa: volumen 1:30 estuvo bajo extracción ultrasónica (50 kHz; 0.39 W/cm²) por 16 horas. Luego de este tiempo, el CS₂ se destiló a una temperatura que no sobrepasó los 65 °C y la mezcla resultante se filtró. El residuo se retiró del embudo y fue sometido nuevamente a extracción con solvente fresco. El filtrado que contiene la totalidad del material extraído y la NMP, se recogió sobre agua -aprovechando la solubilidad del NMP en agua- observándose la formación inmediata de un precipitado color café atribuible al extracto NMP de los carbones. Este procedimiento evitó someter a las muestras a una destilación que pudiera afectar químicamente la estructura de los carbones (el punto de ebullición de la NMP es 202°C). Los extractos y residuos fueron lavados con agua caliente (60-70°C) para eliminar la NMP residual, y luego secados a 65°C por 12 horas. Las muestras finales se retiraron de los filtros y se pesaron. La tabla 15 muestra los resultados obtenidos para cada carbón en la extracción con NMP/CS₂.

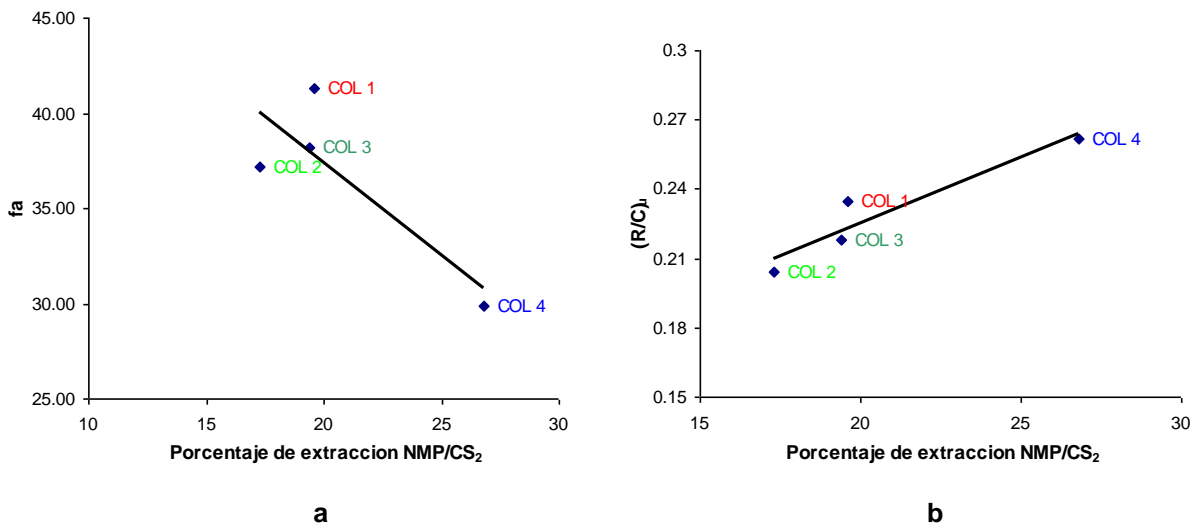
Tabla 15. Extracciones de los carbones con la mezcla NMP/CS₂

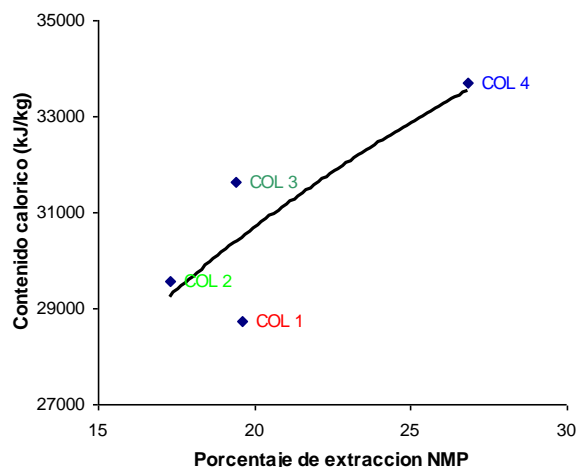
	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Porcentaje de extracción</i>	<i>Porcentaje promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Masa de los extractos (g)</i>	<i>Masa de los residuos (g)</i>
COL 1	1.046	21.7	19.61	1.99	0.227	0.710
	1.026	19.4			0.199	0.804
	2.019	17.7			0.358	1.547
COL 2	1.034	19.5	17.28	2.29	0.202	0.768
	2.023	17.4			0.351	1.608
	1.511	15.0			0.226	1.220
COL 3	2.004	19.1	19.39	0.398	0.382	1.602
	2.008	19.3			0.387	1.554
	1.548	19.8			0.307	1.222
COL 4	1.003	27.3	26.82	0.945	0.274	0.675
	0.788	27.4			0.216	0.532
	0.960	25.7			0.247	0.648

La muestra COL 5 no se incluyó en la tabla 5 ya que en pruebas preliminares se observó que su solubilidad en la mezcla NMP/CS₂ era muy baja: luego de realizar dos extracciones ultrasónicas con la mezcla NMP/CS₂, el filtrado presentó un color amarillo claro que fue muestra de una muy baja concentración del extracto. De todos modos, este extracto se recogió en agua, como en los demás casos, pero no se apreció la formación de algún precipitado. El peso del residuo en ambos casos superó el peso inicial de

muestra, debido a que la NMP residual no pudo ser eliminada totalmente después del lavado con agua caliente (60-70 °C).

La solubilidad del carbón en NMP/CS₂ está relacionada con el rango como fue discutido en las generalidades de este libro. La figura 23 muestra la correlación existente entre el porcentaje de extracción con NMP, el factor de aromaticidad, el (R/C)_u y el contenido calórico de los carbones originales. En todos los casos se muestran las tendencias esperadas. Sin embargo, el alto porcentaje de extracción del carbón COL 1 nos lleva a pensar que este carbón podría aumentar su calidad luego de ser extraído con NMP. Si bien el contenido calórico, la aromaticidad, el contenido de material volátil muestran que es un carbón de bajo rango, el espectro IR del extracto NMP y su alto porcentaje de extracción nos hacen pensar en el mejoramiento de su calidad luego de una extracción con NMP.





c.

Figura 23. Variación del porcentaje de extracción con NMP de los carbones respecto al a. factor de aromaticidad, b. número de anillos por átomo de carbono y c. contenido calórico

En general los espectros IR de los extractos NMP proporcionan datos mas precisos y de mejor resolución sobre la estructura y componentes de los carbones originales, por no estar interferidos por el componente inorgánico. La figura 24 muestra la apariencia de los espectros IR de los extractos NMP de los carbones COL 1, COL 2, COL 3 y COL 4. Se aprecia que el componente orgánico extraído es cualitativamente semejante al carbón original, salvo en la muestra COL 1 (ver figura 19). Sin embargo, los detalles de las bandas de origen orgánico están mejor definidas en tanto que las bandas minerales han desaparecido. Se aprecia que la posición y la intensidad de las bandas en todos los casos son muy similares, lo que nos lleva a pensar que el rango de los carbones originales es muy similar.

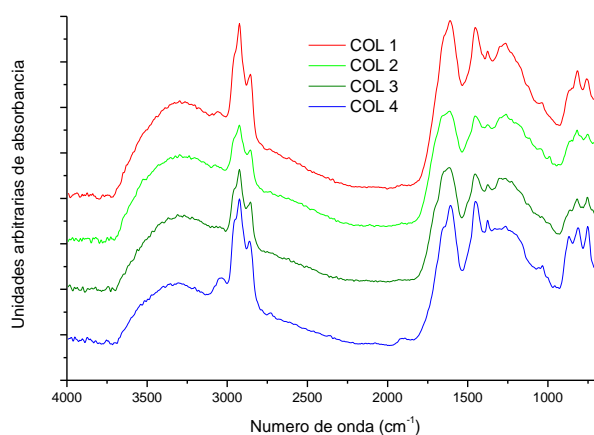


Figura 24. Espectros PAS IR de los extractos NMP

Los porcentajes de extracción y el análisis de los espectros IR de los extractos NMP, complementan la información espectroscópica de los carbones originales y muestran su confiabilidad como parámetros de caracterización.

4.2.2. Extracciones con Tetrahidrofurano (THF)

Se sometieron a extracción ultrasónica los extractos NMP con tetrahidrofurano (THF) en una relación 1:50 con masa-volumen por 2 horas. Luego de este tiempo cada mezcla se centrifugó por 15 minutos a 2000 rpm para separar el filtrado del residuo. Posteriormente a cada residuo se le adicionó solvente fresco y se puso a ultrasonido por 2 horas más. Este procedimiento se repitió tres veces. El residuo se lavó con agua caliente (60-70°C) para eliminar el exceso de THF en las muestras.

Tabla 16. Extracciones con THF

	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Porcentaje de extracción</i>	<i>Masa de los extractos (g)</i>	<i>Masa de los residuos (g)</i>
COL 1	0.335	90.6	0.303	0.0173
COL 2	0.204	84.7	0.173	0.0232
COL 3	0.414	68.0	0.281	0.0741
COL 4	0.480	68.9	0.331	0.0648

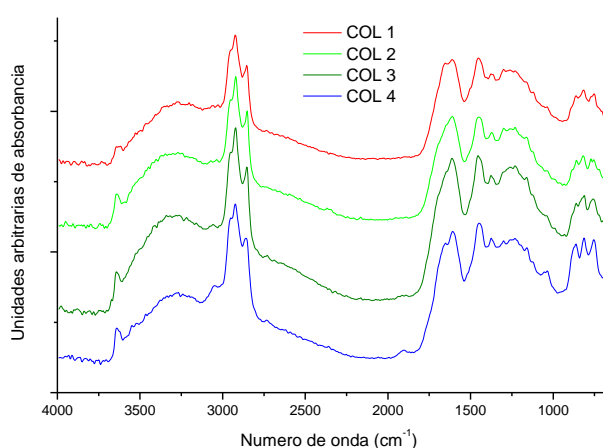


Figura 25. Espectro PAS -IR de los extractos THF

La figura 25 que contiene los espectros PAS IR de los extractos THF, muestra la reducción del contenido de oxígeno en las muestras por la disminución de la intensidad

de la banda entre 3700 y 2800 cm^{-1} . La banda entre 1759-1527 cm^{-1} muestra la aparición de un hombro en 1600 cm^{-1} asignable a grupos carbonilos como consecuencia de la disminución de la complejidad estructural de los extractos. La polaridad de estos grupos funcionales probablemente hizo que las estructuras que los contienen fueran extraídas por solventes polares como NMP y THF.

4.2.3. Extracciones con cloroformo (CF)

Se sometieron a extracción ultrasónica los extractos THF con cloroformo en una relación 1:50 masa-volumen por 2 horas. Luego de este tiempo la mezcla se filtró y el filtrado se dejó evaporar hasta obtener el extracto CF. Los extractos CF, en todos los casos, resultaron ser muestras semisolidas de color café. Debido a este aspecto no resultó confiable la determinación de su peso, ya que esta medida implicaba un error significativo en el porcentaje final de extracción. Por esto, el porcentaje de extracción se tomó de acuerdo a los pesos de los residuos. Los resultados están consignados en la tabla 17. El aspecto físico de las muestras, impidió además que los espectros fueran tomados por PAS, ya que muestras que puedan producir vapores empañan la ventana de KBr de la celda.

Tabla 17. Extracciones con CF

	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Porcentaje de extracción</i>	<i>Masa de los residuos (g)</i>
COL 1	0.204	62.5	0.0765
COL 2	0.131	72.1	0.0365
COL 3	0.193	81.0	0.0367
COL 4	0.219	53.2	0.102

Por esta razón, los espectros fueron adquiridos por ATR. Su aspecto se muestra en la figura 26.

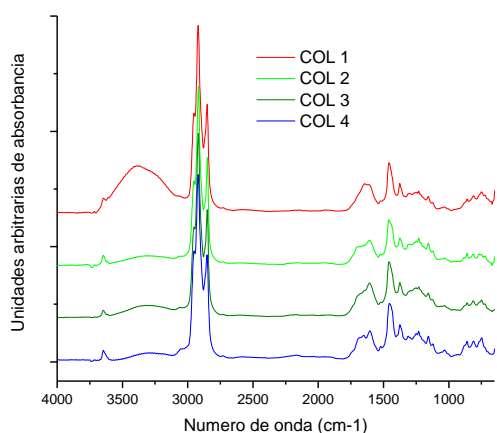


Figura 26. Espectro ATR -IR de los extractos CF

El aspecto de los espectros IR de los extractos CF muestra que el cloroformo es un solvente específico a especies alifáticas por el aumento en la intensidad relativa de las bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} . Finalmente, los altos porcentajes de las segundas y terceras extracciones muestran la viabilidad de realizar extracciones sobre los carbones, antes de ser comercializados para obtener materiales menos complejos estructuralmente, libres de minerales, de los cuales podría obtenerse un mayor beneficio económico. Esto porque cada extracción se realiza a condiciones atmosféricas de temperatura y presión, y los solventes empleados pueden ser reutilizados. En general el procedimiento de extracciones ultrasónicas con solventes como NMP/ CS_2 , THF y CF, resultó efectivo para carbones bituminosos, en función de los altos rendimientos obtenidos. Este tipo de extracciones resultan apropiadas porque los materiales de partida no sufren reacciones químicas. El porcentaje total de extracción de las muestras se muestra en la tabla 18.

Tabla 18. Resumen de los porcentajes de extracción.

	% extracción NMP	% extracción THF	% del carbón original extraído con THF	% extracción CF	% del carbón original extraído con CF
COL 1	19.61	90.6	17.8	62.5	11.1
COL 2	17.28	84.7	14.6	72.1	10.6
COL 3	19.39	68.0	13.2	81.0	10.7
COL 4	26.82	68.9	18.5	53.2	9.83

5. CONCLUSIONES

La estructura de los carbones colombianos fue estudiada por espectroscopia IR. La PAS mostró ser una técnica adecuada en el estudio estructural de muestras pulverizadas y óptimamente densas como los carbones por su aceptable repetibilidad en la adquisición de espectros IR. La ATR, aunque permite la obtención de espectros IR con una relación señal-ruido superior a la obtenida por PAS, no presenta una repetibilidad que garantice análisis cuantitativos confiables en muestras pulverizadas.

En muestras que contienen bajas concentraciones de grupos funcionales cuyas señales aparecen a longitudes de onda baja (números de onda altos), como en el caso de la muestra COL 5 para la región alifática, la ATR presenta limitaciones ya que las señales podrían confundir con el ruido. Esto debido a que la señal ATR es dependiente de la longitud de penetración de la radiación y esta, a su vez, de la longitud de onda. Las bandas alifáticas se confunden con el ruido en muestras con una baja concentración de grupos alifáticos.

Se obtuvieron condiciones adecuadas para la toma de espectros PAS en muestras opacas en donde la toma de un espectro tarda alrededor de 5 minutos y se realiza directamente sobre una cantidad mínima de muestra- del orden de unos pocos miligramos- con una preparación mínima de la muestra.

Se correlacionaron algunos parámetros obtenidos por PAS con el análisis próximo de los carbones lo que permitió dar un concepto del rango de los carbones. De manera específica los parámetros $(R/C)_u$ y f_a mostraron ser adecuados para ranquear los carbones, de acuerdo a sus buenas correlaciones con el carbono fijo, el material volátil y el cociente molar de H/C.

Los carbones de más alto rango presentan un mayor número de carbonos aromáticos, un menor número de hidrógenos alifáticos, estructuras mas planas y compactas y un mayor numero de anillos por átomo de carbono.

Cuando las estructuras aromáticas van adquiriendo planaridad, las moléculas pequeñas dejan de tener el espacio para mantenerse confinadas y la materia volátil decrece. Esta

planaridad de las macromoléculas, nos llevó a corroborar que hay un aumento de las fuerzas de atracción π - π intermoleculares con el rango.

La espectroscopia fotoacústica en el IR medio podría proporcionar una clasificación de los carbones colombianos por rango y calidad.

Los porcentajes de extracción y el análisis de los espectros IR de los extractos NMP, complementan la información espectroscópica de los carbones originales y muestran su confiabilidad como parámetros de caracterización.

Los extractos NMP son muestras libres de minerales que corresponden al material orgánico en sí del carbón original. De acuerdo a lo mostrado por el análisis IR de los extractos NMP, los carbones cerrejón, cucunubá y jagua corresponden a carbones de rango muy similar (bituminosos).

Finalmente, los altos porcentajes de las segundas y terceras extracciones, realizadas con THF y CF muestran la viabilidad de realizar extracciones sobre los carbones, antes de ser comercializados, para obtener materiales menos complejos estructuralmente, libre de minerales, de los cuales podría obtenerse un mayor beneficio económico. Esto teniendo en cuenta que cada extracción se realiza a condiciones atmosféricas de temperatura y presión y los solventes usados en este propósito pueden ser reutilizados. En general el procedimiento de extracciones ultrasónicas con solventes como NMP/CS₂, THF y CF, resultó efectivo para carbones bituminosos, gracias a los altos rendimientos obtenidos.

6. RECOMENDACIONES

Realizar análisis estructurales por técnicas como RMN y MALDI –TOF que complementen este trabajo y ayuden a construir la estructura de los carbones colombianos.

Normalizar los espectros PAS para eliminar totalmente la dependencia de la frecuencia de modulación con la señal. Esto resulta importante para obtener valores de los parámetros estructurales comparables numéricamente con los obtenidos por transmitancia.

Realizar un trabajo enfocado a la obtención de una estructura promedio o a una distribución de grupos funcionales, partiendo de los parámetros estructurales obtenidos en este trabajo por PAS-IR, para proponer aplicaciones tecnológicas de los carbones colombianos.

Aplicar la metodología de este trabajo para el estudio de otros materiales energéticos como crudos pesados y fondos de vacío.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. UPME. La cadena del carbón. El carbón Colombiano: Fuente de energía para el mundo. Ministerio de minas y energía. Noviembre de 2005. Bogotá Colombia.
2. VAN KREVELEN, D. W. Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution. 3ed. Ámsterdam: *Elsevier* 1993. p.p.979.
3. MEYER, R., A., Coal Structure, 1982, Academic Press, New York, p.p. 340
4. CHAWLA, B. and DAVIS, B. H. Effect of Temperature and Solvent on Coal Extraction under Mild Conditions. *Fuel Processing Technology* **1989**, 23, 133.
5. KLOTZKIN, M. P. Solvent treatment of coals: Effects on microporosity of extractions in the presence of ultrasonic energy. *Fuel* **1988**, 67, 104.
6. IINO, M.; TAKANOHASHI, T.; OSUGA, H. and TODA, K. Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. *Fuel* **1988**, 67, 1639.
7. IINO, M.; TAKANOHASHI, T.; OBARA, S.; TSUETA H. and SANOKAWA Y. Characterization of the extracts and residues from CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent extraction. *Fuel* **1989**, 68, 1588.
8. TAKANOHASHI, T.; XIAO, F.; YOSHIDA, T. and SAITO, I. Difference in Extraction Yields between CS₂/NMP and NMP for Upper Freeport Coal. *Energy & Fuels* **2003**, 17, 255.
9. SHUI, H.; NORINAGA, K. and IINO M. Effect of Tetrabutylammonium Acetate Addition on the Aggregation of Coal Molecules at Solution and Solid States. *Energy & Fuels* **2001** 15, 487.
10. SHUI, H.; NORINAGA, K. and IINO, M. Characterizations of Aggregation States of Coal Soluble Constituents at Solid State. *Energy & Fuels* **2002**, 16, 69.
11. NISHIOKA, M. Irreversibility of solvent swelling of bituminous coals. *Fuel* **1993**, 72, 997.
12. FUJIWARA, M.; OHSUGA, H.; TAKANOHASHI, T. and IINO, M. Swelling of the Extracts and Residues from Carbon Disulfide-N-Methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent Extraction *Energy & Fuels* **1992**, 6, 859.
13. CIMADEVILLA, J. L. G.; ÁLVAREZ R. and PIS J. J. Influence of coal forced oxidation on technological properties of cokes produced at laboratory scale. *Fuel Processing Technology* **2005**, 87, 1
14. CIMADEVILLA, J. L. G.; ÁLVAREZ, R. and PIS, J. J. Photoacoustic. FT-IR study of weathered stockpiled coking coals. *Vibrational Spectroscopy* **2003**, 31, 133.

15. MAE, K.; MAKI, T.; OKUTSU, H. and MIURA, K. Examination of relationship between coal structure and pyrolysis yields using oxidized brown coals having different macromolecular networks. *Fuel* **2000**, 79, 417
16. RETCOFSKY, H. L. SCHWEIGHARDT, F. K., and HOUGH, M. *Determination of aromaticities of Coal derivatives by Nuclear Magnetic Resonance spectrometry and the Brown-Ladner Equation*. *Analytical Chemistry*, **1977**, 49, No 4, 585
17. IBARRA, J.; MUNOZ, E. and MOLINER, R. *FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process*. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 725
18. MICHAELIAN, K. H. and FRIESEN W. I. Photoacoustic FT-i.r. spectra of separated western Canadian coal macerals Analysis of the CH stretching region by curve-fitting and deconvolution. *Fuel*, **1990**, 69, 1271.
19. YANG, C. Q. and SIMMS, J. R. Comparison of photoacoustic, diffuse reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of carbon fibres, *Fuel* **1995**, 74, 543.
20. OCAMPO, A.; ARENAS, E.; CHEJNE, F.; ESPINEL, J.; LONDOÑO, C.; AGUIRRE, J.; PEREZ, J.D. *An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed*. *Fuel* **2003**, 82, 161–164
21. YOSHIDA, R.; ISHIGURO, H.; NAGAISHI, H.; HONMA, S.; NARITA, H.; YOSHIDA, T.; MAEKAWA, Y.; MITARAI, Y.; MONDRAGÓN, F. *Colombian coal liquefaction and its coprocessing with Venezuelan crude oil*. *Energy Conversion & Management* **40** **1999** 1357-1364
22. RINCON, J. and ANGULO, R. *Petroleum heavy oil mixtures as a source of hydrogen in the liquefaction of Cerrejon coal*. *Fuel*, **1986**, 65, July 899
23. MONDRAGON, F.; QUINTERO, G.; ACOSTA, R. and JARAMILLO, A. *Liquefaction characteristics of some Colombian coals: 1. Reactivity in catalytic hydrogenation*. *Fuel*, **1988**, 67, December 1709
24. *Encyclopedia of Energy*, Volume 1. pp. 411-550. 2004. Elsevier Inc.
25. MARZEC, Anna. Towards an understanding of the coal structure: a review. *Fuel Processing Technology*, **2002**, 77-78, 25
26. NISHIOKA, M. The associated molecular nature of bituminous coal. *Fuel* **1992**, 71, 941.
27. SHUI, H. and WANG, Z. Examination of the role of CS₂ in the CS₂/NMP mixed solvents to coal extraction. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 185.
28. SOLOMON, P. R. and CARANGELO, R. M. FTIR analysis of coal. I. Techniques and determination of hydroxyl concentrations. *Fuel* **1982**, 61, 663.

29. PAINTER, P. C.; SNYDER, R. W., STARSINIC, M.; COLEMAN, M. M.; Kuehn, D. W. and DAVIS A. Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal: A Critical assessment of Band Assignments and the Application of Spectral Analysis Programs. *Appl. Spectrosc.* **1981**, 35, 475.
30. RHOADS, C. A.; SENFTLE, L. T.; COLEMAN, M. M., DAVIS, A. and PAINTER, P. C.
31. COLEMAN, V.; MARGARIT, R. R. and GIRARDI, E. FT-i.r. Study of coal oxidation at low temperature. *Fuel* **1988**, 67, 764.
32. SOBKOWIAK, M.; REISSER, E.; GIVEN P. and PAINTER P. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-i.r. 1. Studies of coal extracts. *Fuel*, **1984**, 63, 1245.
33. BREGER, I. A. and CHANDLER, J. C. Determination for fixed water in rocks by infrared absorption. *Anal. Chem.* **1969**, 41, 506.
34. PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M.; JENKINS, R. G.; WHANG, P. W. and WALKER, Jr., P. L. Fourier Transform Infrared study of mineral matter in coal. A novel method for quantitative mineralogical analysis. *Fuel* **1978**, 57, 337.
35. ESTEP, P. A., KOVACH, J. J. and KARR, Jr., C. Quantitative Infrared Multicomponent Determination of Minerals Occurring in Coal. *Anal. Chem.* **1968**, 40, 358.
36. KLIGER, D. S. Ultrasensitive laser spectroscopy, Quantum electronics, Principles and applications, Academic Press, New York 1988.
37. ROSENCWAIG, A. and GERSHO A. Theory of the Photoacoustic effect with solids *J. Appl. Phy.* **1976**, 47(1), 64.
38. FAN, M. and BROWN, R. C. Precision and accuracy of photoacoustic measurements of unburned carbon in fly ash. *Fuel* **2001**, 80, 1545.
39. WAILER, D. J. and BROWN, R. C. Photoacoustic response of unburnt carbon in fly ash to infrared radiation. *Fuel* **1996**, 75, 1568.
40. ZHANG, Z. and EWING, G., E. Attenuated partial internal reflection infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*. **2002**, 74, 2578
41. Application note. ATR- Theory and Applications. PIKE technologies. 2005
42. MAROTO-VALER, M., M., ANDRESEN J., M., and SNAPE, C., E. Verification of the linear relationship between carbon aromaticities and H/C ratios for bituminous coals. *Fuel* **1998**, 77, No. 7, 783-785,
43. MAZUMDAR, B., K. *On the relationship between carbon aromaticities and H/C ratios for bituminous coals.* *Fuel*, **1999**, 78, 1239

44. SOLOMON, P., R. *Relation between coal aromatic carbon concentration and proximate analysis fixed carbon.* *Fuel*, **1981**, 60, 3
45. SOLOMON, P., R. and CARANGELO, R., M. FTIR analysis of coal: 2. aliphatic and aromatic hydrogen concentration. *Fuel*, **1988**, 67, 949
46. SUGGATE, R., P. and DICKINSON, W., W. *Carbon NMR of coals: the effects of coal type and rank.* *International Journal of Coal Geology*, **2004**, 57, 1.
47. CHEN, C.; GAO, J. and YAN, Y. Observation of the Type of Hydrogen Bonds in Coal by FTIR. *Energy & Fuels* **1998**, 12, 446.
48. PAINTER, P. C.; SOBKOWIAK, M. and YOUTCHEFFT, J. FT-i.r. study of hydrogen bonding in coal. *Fuel* **1987**, 66, 973.
49. IINO, M. and MATSUDA, M. Carbon disulphide/pyridine mixture, a new efficient extraction solvent for coal. *Fuel* **1983**, 62, 744.
50. TAKANOHASHI, T.; TERAOKA, Y.; YOSHIDA, T. and IINO, M. Adsorption and Diffusion of Alcohol Vapors by Argonne Premium Coals. *Energy Fuels* **2000**, 14, 915.
51. COOKE, N. E.; FULLER, M. and GAIKWAD, R. P. Ultrasonic extraction of coal. *Fuel* **1989**, 68, 1227.
52. CERNY, J. and PAVLIKOVA, H. Structural Analysis of Low-Rank-Coal Extracts and Their Relation to Parent Coals. *Energy & Fuels* **1994**, 8, 375.
53. SKOOG, D., A., HOLLER, F., J. y NIEMAN, T., A. Principios de análisis instrumental. 5ta Edición. Mc Graw Hill, Madrid, pp. 103-118, **2001**.
54. TENG, Y., C., and ROYCE, B., S., H. *Quantitative Fourier transform IR photoacoustic spectroscopy of condensed phases.* *Applied Optics*, **1982**, 21 No 1, 77
55. IBARRA, J. and MUNOZ, E. *Caracterización por espectroscopia IR de la materia mineral y de los ácidos húmicos de carbones de bajo rango,* *Anal. Chem.* **1983**. 79, 290
56. CAI, M., F. and SMART, R., B. *Comparison of seven west Virginia Coals with their N-Methyl-2-pyrrolidone-Soluble Extracts and residues.* *Energy & Fuels*. **1994**, 8, 369.
57. Manual de usuario: Grams/32, Versión 5.2. Galactic Industries Corporation: 1999
58. HURTADO, N. Estudio de la Estructura de Carbones Colombianos, Extracción con solventes y caracterización espectroscópica por RMN y FTIR. Bucaramanga *Tesis de grado*, 1994, Universidad Industrial de Santander.
59. MACÍAS, C. y VILLAR, A. Estudio Espectroscópico de Minerales en Carbones Colombianos. Bucaramanga *Tesis de grado*, 1994, Universidad Industrial de Santander.

60. MEJÍA, E. Implementación de un método analítico por espectroscopia de emisión, utilizando una línea de fotodiodos como detector en la determinación de elementos metálicos en carbones colombianos, *Tesis de grado*, 1994, Universidad Industrial de Santander.
61. ORREGO, J., A. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopía Infrarroja, *Tesis de Grado*, 2005, Universidad Industrial de Santander.