

**ANÁLISIS Y CLASIFICACIÓN DE CARBONES DE LA CORDILLERA
ORIENTAL SECCIÓN “EL TRIUNFO” DEL DEPARTAMENTO DE
CUNDINAMARCA-COLOMBIA, SEGÚN SU COMPOSICIÓN POR
ESPECTROSCOPIA DE RMN MAS-¹³C, IR-ATR Y Ro**

CARLOS ALBERTO TORRES CAMACHO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

**ANÁLISIS Y CLASIFICACIÓN DE CARBONES DE LA CORDILLERA
ORIENTAL SECCIÓN “EL TRIUNFO” DEL DEPARTAMENTO DE
CUNDINAMARCA-COLOMBIA, SEGÚN SU COMPOSICIÓN POR
ESPECTROSCOPIA DE RMN MAS-¹³C, IR-ATR Y R_o**

CARLOS ALBERTO TORRES CAMACHO

Proyecto de Grado para optar el título de

QUÍMICO

DIRECTOR

**DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO, M.Sc.,Ph.D.
PROFESOR TITULAR**

CO-DIRECTOR

**MARIO GARCÍA GONZÁLEZ, Ph.D
PROFESOR TITULAR**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

DEDICATORIA

A Dios quien me guió y dio sabiduría para tomar decisiones correctas, fuerza y coraje para enfrentar las adversidades.

A mis padres Alberto Torres Pico, Ana Camacho Gómez y a mi hermano Jorge Iván quienes han sido mi apoyo incondicional en todos mis procesos.

A mis grandes amigos Tulio Andrés Prada, Laura Acevedo, Sergio Gómez, Juan Oliveros, Elizabeth Ayala, Diego López, Camilo Sánchez, Sergio Manosalva, Yadira Sandoval Miriam Orduz, Mary Torres y Laura Patricia Plata por todo su apoyo, colaboración, dedicación, amistad y amabilidad.

Carlos Alberto Torres Camacho.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por guiar mi camino y darme la sabiduría necesaria para tomar todas las decisiones en mi vida.

Al Profesor Daniel Ricardo Molina Velasco, director del proyecto, por sus aportes y orientación en la investigación.

Al profesor Mario García González por su colaboración y muestreo de los carbones.

A los profesores Juan Carlos Poveda Jaramillo, Rafael Cabanzo Hernández y Mary Torres por su colaboración y asesoría brindada en los análisis de espectros.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1.MARCO TEÓRICO	15
1.1 ESTRUCTURA DEL CARBÓN.....	17
1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	19
1.2.1 <i>Factor de aromaticidad</i>	20
1.3 REFLECTANCIA VITRINITA.....	21
1.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO-ATR.....	22
1.4.1 <i>Cociente A_{ar}/A_{al}</i>	22
2 MARCO DE ANTECEDENTES.....	23
3 METODOLOGÍA	25
3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN- ¹³ C.....	26
3.1.1 <i>Preparación de la muestra</i>	26
3.1.2 <i>Obtención del espectro</i>	27
3.1.3 <i>Análisis de espectros obtenidos por RMN ¹³C en fase solida.</i>	27
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO IR-ATR.	27
3.2.1 <i>Preparación de la muestra</i>	28
3.2.2 <i>Obtención del espectro</i>	29
3.2.3 <i>Análisis de espectros obtenidos por la tecnica IR-ATR</i>	29
3.3 PORCENTAJE DE REFLECTANCIA VITRINITA.....	29
4 RESULTADOS.....	30
4.1 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	30
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	34
5.1 PORCENTAJE DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL. (%TOC)	34
5.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL PORCENTAJE DE REFLECTANCIA DE VITRINITA (%Ro)	35
5.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (MAS ¹³ C) Y FACTOR DE AROMATICIDAD (FA)	36
6 CONCLUSIONES	44
7 RECOMENDACIONES	45
8 REFERENCIAS	46
9 ANEXOS.....	48

Lista de Figuras

Figura 1. Clasificación del carbón según su rango (Norma ASTM D388)	16
Figura 2 Modelo para carbones de diferentes rango	18
Figura 3. Esquema de la metodología del proyecto	25
Figura 4 Equipo Bruker Avance III de 9.4T con sonda para sólidos	26
Figura 5. Preparación de la muestra para toma de espectro RMN	26
Figura 6 Espectrómetro Shimadzu Nicolet iS50 ATR	28
Figura 7 Preparación de la muestra para la toma de espectro IR-ATR	28
Figura 8 Espectros de infrarrojo con reflectancia total atenuada (IR-ATR)	32
Figura 9. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS ¹³ C)	33
Figura 10 Gráfica de tendencia de los resultados de %TOC	34
FIGURA 11. Gráfica de tendencia de los resultados del %Ro	36
Figura 12 Gráfica de tendencia de los resultados de factor de aromático	37
Figura 13 Gráfica de porcentaje de carbonos aromáticos	39
Figura 14 Gráfica del porcentaje de carbonos aromáticos	40
Figura 15 Espectro de IR marcado con las principales regiones de un carbón	41
Figura 16 Gráfica de tendencia de los cocientes de Aar/Aal	43

Lista de Tablas

Tabla 1. Principales procesos de utilización del carbón.	17
Tabla 2 Artículos relevantes.	24
Tabla 3 Parámetros del Equipo Bruker Avance de 9.4 T	27
Tabla 4 Condiciones del equipo espectrómetro Shimadzu Nicolet iS 50 ATR	29
Tabla 5 Nomenclatura estratigráfica para la sección de Triunfo	31
Tabla 6 Resultados del análisis de carbones por TOC, Ro, RMN e IR	31
Tabla 7. Desplazamientos químicos por RMN de los radicales y los grupos funcionales	38
Tabla 8 Asignación de bandas de absorción de infrarrojo	42

Tabla de Anexos

Anexo 1 Ubicación detallada de la sección de triunfo , en el Departamento de Cundinamarca, colombia	48
Anexo 2 Control estratigráfico de la sección de Triunfo.	49
Anexo 3 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH1.	50
Anexo 4 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH2	51
Anexo 5 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH3	52
Anexo 6 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH4	53
Anexo 7 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH5.	54
Anexo 8 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH6	55
Anexo 9 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH7	56
Anexo 10 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH8	57
Anexo 11 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH11	58
Anexo 12 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH14	59
Anexo 13 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH1	60
Anexo 14 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH2	61
Anexo 15 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH3	62

Anexo 16 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH4	63
Anexo 17 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH5	64
Anexo 18 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH6	65
Anexo 19 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH7	66
Anexo 20. Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH8	67
Anexo 21 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH11	68
Anexo 22 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH14	69
Anexo 23 Deconvolución de RMN de muestras de manto inferior	70
Anexo 24 Deconvolución de RMN de muestras de manto intermedio	71

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS Y CLASIFICACIÓN DE CARBONES DE LA CORDILLERA ORIENTAL SECCIÓN “EL TRIUNFO” DEL DEPARTAMENTO DE CUNDINAMARCA-COLOMBIA, SEGÚN SU COMPOSICIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE RMN MAS-¹³C, IR-ATR Y Ro.^{1*}

AUTOR: CARLOS ALBERTO TORRES CAMACHO. **

PALABRAS CLAVES: Carbón, RMN, Reflectancia Vitrinita, Aromaticidad, Infrarrojo-ATR.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo reportan los resultados de la clasificación e identificación de 10 carbones presentes en los mantos de la formación Guaduas de edad paleógena (sección El Triunfo) del departamento de Cundinamarca - Colombia por RMN MAS-¹³C, IR-ATR, Ro con el objetivo de orientar el uso más apropiado de ellos.

Los resultados de los análisis establecen que los carbones se clasifican en mantos inferiores (muestras TPH-1 al TPH-5) con un grado de madurez tardía; los carbones de mantos intermedios (muestras TPH-6 al TPH-11) poseen un grado de pico de generación y el carbón de manto superior (muestra TPH-14) tiene un grado de madurez temprana.

A su vez se realizó deconvolución de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear ¹³C, con lo cual se determinó que el factor de aromaticidad es significativo en la clasificación de los carbones colombianos, al igual que el porcentaje de reflectancia vitrinita, dado que están relacionados directamente.

Los resultados por IR-ATR y por RMN MAS-¹³C demostraron que a mayor grado de madurez termal de los carbones, existe una influencia sobre la cantidad de carbonos pertenecientes a grupos funcionales y radicales alifáticos, los cuales en un entorno de temperaturas y presiones altas reaccionan produciendo grupos funcionales aromáticos y estructuras condesadas nafténicas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph. D. Co-director: Mario García González, Ph. D.

ABSTRACT

Title: ANALYSIS AND CLASSIFICATION EASTERN COORDILLERA COALS SECTION "EL TRIUNFO" OF THE DEPARTMENT OF CUNDINAMRCA-COLOMBIA, ACCORDING TO ITS COMPOSITION BY NMR, IR-ATR AND R_o SPECTROSCOPY.²

AUTHOR: CARLOS ALBERTO TORRES CAMACHO. **

Keywords: Coal, NMR, Reflectance Vitrinite, Aromaticidad, Infrarrojo-ATR.

DESCRIPTION:

The Classification and identification of ten coals, which are in mantles from Paleogene Guaduas formation, are presents (El Triunfo section) of the department Cundinamarca- Colombia.

According to the analysis results, coals are classified in down mantles (samples TPH-1 to TPH-5) with belated matureness grade; the coals in middle mantles (samples TPH-6 to TPH-11) have a generating peak grade and coal in up mantle (sample TPH-14) have an early matureness grade.

Deconvolution of ¹³C NMR spectrum was carry out with DMFIT software from D'Orleans University in France and Mestrec software, version 4.9.9.6, free version. The result shows that aromaticity factor could be determinant in Colombian coal classification. The same happens with the percentage of reflectance vitrinite since they are directly related.

The Infrared and NMR results, in coal, show that for a higher thermal maturity grade, there is a higher influence about amount of carbon in aliphatic functional groups and radicals, which in a high temperature and pressure environment, can reacting and producing aromatic functional groups and naphthenic condensed structures.

² Research Project.

** Faculty of science, school of Chemistry. Director Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph. D. Co-director: Mario García González, Ph. D.

INTRODUCCIÓN

El carbón es un combustible fósil originado por la descomposición de materia vegetal. Normalmente se encuentra en depósitos o vetas causadas por factores como la sedimentación, el movimiento de la corteza terrestre y la erosión. La producción total de carbón en el mundo es del mismo orden que la de petróleo o gas natural, también combustibles fósiles, pero las reservas de estos son considerablemente más pequeñas, lo que hace pensar en estudios más específicos para el desarrollo de la industria carbonífera. Colombia, es el principal productor en Suramérica aportando cerca de 60% y cuenta con las mayores reservas estimadas para 175 años⁴. El carbón no solamente es empleado en la producción de calor, sino además, y dependiendo de sus características estructurales, también es usado en la generación de coque para la industria carbonífera, donde tiene en nuestra economía un muy favorable impacto. Los carbones tienen una composición elemental conformada 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. Para su estudio se usa una relación de carbonos alifáticos y aromáticos, C_{ar} / C_{ali} , que puede establecerse por medio de Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C (RMN). Esta relación de carbonos permite comparar los resultados con otras técnicas las cuales se logra clasificar a los carbones colombianos.

Este proyecto analizaron y estudiaron carbones de la cordillera oriental por técnicas como son la RMN- ^{13}C en fase sólida, porcentaje de reflectancia vitrinita y espectroscopia de infrarrojo, y se clasificaron los carbones colombianos por su rango y grupos funcionales presentes en ellos.

1. MARCO TEÓRICO

El carbón es un agregado heterogéneo de componentes orgánicos provenientes de material vegetal, con algunas impurezas inorgánicas, que luego de ser depositado en los suelos, experimentó diferentes grados de descomposición química, dados los movimientos de la corteza terrestre y las fuerzas de la erosión. Estos factores determinaron la naturaleza, la calidad y la ubicación de tales depósitos, llamados vetas. El tipo de vegetación precursora es un factor decisivo de las características del carbón finalmente formado. La vegetación del periodo carbonífero, en el cual se formaron los principales de criptograma, que la hace muy diferente biológica y químicamente, por ejemplo, de las plantas del periodo Cretáceo. La profundidad, el grado de acidez del suelo y la variación de la temperatura son también factores determinantes en el tipo de carbón finalmente formado.

De acuerdo con el sistema de clasificación de la ASTM (ASTM D388, Figura 1), que se utiliza normalmente en muchas partes del mundo, el carbón puede dividirse según su rango, desde lignitos en el extremo inferior de la escala, pasando por los carbones bituminosos hasta llegar a la antracita en el extremo superior. Por lo general, cuanto más alto sea el rango del carbón, mayor será su edad, contenido de carbono y poder calorífico, de igual modo, más bajo será su contenido de hidrogeno y materias volátiles.

Figura 1. Clasificación del carbón según su rango (Norma ASTM D388)

Class/Group	Fixed Carbon Limits (Dry, Mineral-Matter-Free Basis), %		Volatile Matter Limits (Dry, Mineral-Matter-Free Basis), %		Gross Calorific Value Limits (Moist, ^B Mineral-Matter-Free Basis)				Agglomerating Character
	Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Btu/lb		MJ/kg ^C		
					Equal or Greater Than	Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
Anthracitic:									
Meta-anthracite	98	2	nonagglomerating
Anthracite	92	98	2	8	
Semianthracite ^D	86	92	8	14	
Bituminous:									
Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating ^F
Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 ^E	...	32.6	...	
High volatile B bituminous coal	13 000 ^E	14 000	30.2	32.6	
High volatile C bituminous coal	11 500	13 000	26.7	30.2	
Subbituminous:									agglomerating
Subbituminous A coal	10 500	11 500	24.4	26.7	
Subbituminous B coal	9 500	10 500	22.1	24.4	
Subbituminous C coal	8 300	9 500	19.3	22.1	
Lignite:									nonagglomerating
Lignite A	6 300†	8 300	14.7	19.3	
Lignite B	6 300	...	14.7	

Fuente: Tomado de Norma ASTM D 388

El carbono es un sistema altamente complejo formado por una fase orgánica y una fase inorgánica; esta última está formada por material mineral y elementos metálicos a nivel de trazas que tienen una importancia marcada en la calidad del carbón debido a su relevancia en problemas de tipo ambiental y a la posibilidad de influencias en los procesos de conversión. La concentración de los elementos de la fase orgánica e inorgánica tiene gran importancia en la clasificación del carbón por rango y calidad. La calidad del carbón está relacionada con su poder calorífico y es afectada por la polución que se pueda generar en los procesos de combustión y conversión. El rango y el poder calorífico del carbón están, de alguna manera, relacionados con la composición relativa de elementos como carbono, hidrogeno, oxigeno y nitrógeno de la fase orgánica.

El contenido de elementos metálicos en la fase orgánica es responsable de los problemas de polución, por lo cual la proyección de la utilización tecnológica del carbón exige el desarrollo de un método de caracterización estructural de elevada sensibilidad y precisión que permita el análisis íntegro de sus componentes. La espectroscopia ofrece, como ninguna otra técnica, los procedimientos adecuados para la determinación parcial o total de la estructura del carbón.

Los cuatro grandes procesos a que se somete el carbón industrialmente son la combustión, la gasificación, la licuefacción y la coquización. En la tabla 1, se resumen las características de estos procesos. La combustión es el proceso donde se emplea mayor cantidad de carbón, por lo que se considera el más importante. La gasificación consiste en la conversión del carbón por medio de reacciones químicas en monóxido de carbono que luego es utilizado en la producción de metano.⁵

Tabla 1. Principales procesos de utilización del carbón.

PROCESO	PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS				AGENTE ACTIVO SOBRE EL CARBÓN	PRODUCTO PRINCIPAL	SUBPRODUCTO
	%C	%H	H/C	O/C			
Combustión	87-91	4.6-5.4	--	--	Oxígeno	Calor	Cenizas, escoria
Gasificación	91.5	4.5	--	--	Vapor (+ calor)	Gas	Cenizas, escoria
Licuefacción	80	5.2	0.77	0.1	Hidrogeno (+ solvente)	Combustibles líquidos	Gas, cenizas
coquización	88	5.25	0.72	0.04	Calor	Coque, alquitrán	Gas

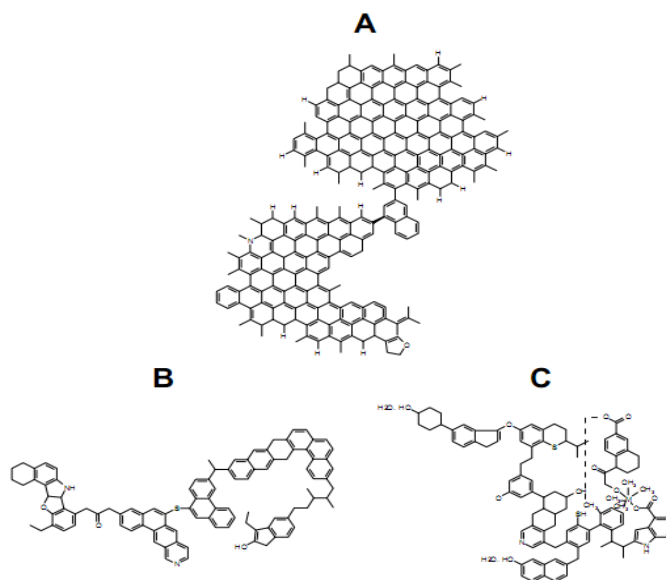
La licuefacción es la conversión del carbón en líquidos por medio de reacciones de hidrogenación. Mientras que la coquización consiste en el enriquecimiento en el porcentaje de carbono utilizando altas temperaturas y en ausencia de O₂. Se pueden distinguir dos categorías: coquización a altas temperaturas (900-1050°C) y a temperaturas medias-bajas (500-850°C). El primer proceso se emplea en la producción de coque metalúrgico, que es usado en altos hornos y fundiciones. El segundo, es usado en la producción de alquitrán.

1.1 Estructura del carbón

El carbón es un material de estructura no uniforme y alto peso molecular. Desde el punto de vista estructural el carbón es considerado como un cuasipolímero molecular y gran parte de su estructura son grupos metino, alquilo y carbonilos,

los cuales proveen a los carbones de características particulares de cada clase o rango. La figura 1 es un modelo para carbones de diferentes rangos. Los resultados de numerosos trabajos han permitido proponer un modelo de dos fases para el carbón: un esqueleto aromático polinuclear formado por unidades estructurales básicas y una fase volátil formada por moléculas pequeñas. Los materiales de los que proviene son todos poliméricos. Por ejemplo la celulosa, en su estado natural, tiene un peso molecular cercano a 150.000 u.m.a. y la lignina con su peso cercano a 11.000 u.m.a. y un 60% de sus carbonos son aromáticos. Durante sus transformaciones bioquímicas estos materiales fueron drásticamente fragmentados, siendo los productos de degradación molecular condensados que formaron largas unidades aromáticas.

Figura 2 Modelo para carbones de diferentes rango A:96 %C; B:82.5%C; C:75% C



Fuente: Tomado de ORREGO, J. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopia de Infrarrojo. Proyecto de Grado 2005 Universidad Industrial de Santander

Dado que una sustancia de estructura aromática muestra una especial estabilidad, resulta apropiado determinar la aromaticidad de los carbones. Una sustancia puede ser llamada aromática, si el 50% o más de sus átomos de carbono, se

encuentran en sistemas aromáticos. La naturaleza aromática de los carbonos puede ser descrita por dos parámetros:

- La aromaticidad de los carbonos: es la fracción de átomos de carbono formando anillos aromáticos.

El tamaño promedio de los clusters aromáticos: en este caso determinado por tres métodos directos y uno indirecto, por:

- Difracción de rayos X
 - Refractométrico
 - Semi-conductancia eléctrica
- La relación H/C aplicable solamente para carbonos de alto rango.

1.2 Resonancia Magnética Nuclear.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas. En estado sólido, donde la movilidad está muy restringida, se obtienen señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros, sin embargo, contienen información única acerca de la estructura y la dinámica de los materiales estudiados.

Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones: giro con ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*), polarización cruzada (CP, *Cross Polarization*) o secuencias

multipulso específicas para sólidos (CRAMPS, *Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy*).

Las frecuencias a las cuales resuena un átomo son directamente proporcionales a la fuerza del campo magnético ejercido, de acuerdo con la ecuación de la frecuencia de precesión de Larmor. La literatura científica hasta el 2008 incluye espectros en un gran intervalo de campos magnéticos, desde 100 nT hasta 20 T. Los campos magnéticos mayores son a menudo preferidos puesto que correlacionan con un incremento en la sensibilidad y en la resolución de la señal. La RMN estudia los núcleos atómicos al alinearlos a un campo magnético constante para posteriormente perturbarlos con el uso de un campo magnético alterno, de orientación ortogonal. La resultante de esta perturbación es el fenómeno que explotan las distintas técnicas de RMN.

Uno de los parámetros estructurales más comúnmente medidos, ya sea de carbón o querógenos, es el número o fracción de átomos de carbono aromáticos en la estructura. Esta fracción, Orfa valor, se determinó inicialmente por Van Krevelen y compañeros de trabajo utilizando un método gráfico-densimétrico. Durante la última década ^{13}C CP / MAS RMN se ha convertido en una técnica altamente desarrollada para la caracterización de los carbones en estado sólido. Esta técnica proporciona la geo-química con un medio inequívoco de la determinación de la distribución de carbono dentro de la estructura del carbón.¹³

1.2.1 Factor de aromaticidad

Inicialmente el concepto de aromaticidad se relaciono con la estabilidad térmica de ciertas moléculas orgánicas. Más adelante la definición se da en términos de la energía estándar de formación, es decir en cálculos de 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 no tienen un sitio fijo en el anillo y por

consiguiente los enlaces que forman se encuentran deslocalizados. Una regla que se emplea para predecir la aromaticidad en hidrocarburos es la regla de Hückel: un sistema es aromático cuando es una cadena cerrada, con enlaces dobles alternos y con $4n+2$ electrones π , siendo n 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 es por resonancia magnética nuclear¹.

Sin embargo la energía de resonancia sólo puede obtenerse en compuestos puros, y la regla de Hückel sólo puede aplicarse en compuestos cuya estructura sea completamente conocida. Esto claramente implica que no puede medirse directamente la aromaticidad de los carbonos dada su complejidad estructural. Aunque a partir de diferentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas es posible hacerlo. Una forma es basándonos en el trabajo con resonancia magnética nuclear y en el análisis elemental para estimar la aromaticidad de los carbonos. En su forma simple la relación de áreas de carbonos aromáticos sobre carbonos totales de la muestra (ecuación 1) genera el factor de aromaticidad que está ligado fuertemente con los trabajos de Brown y Ladner.

$$fa = \left(\frac{\text{carbonos aromatico}}{\text{carbonos Aromaticos+carbonos alifaticos}} \right) \text{ ECUACIÓN 1}$$

1.3 Reflectancia Vitrinita

Es un método para la identificación de la historia de la temperatura de los sedimentos en las cuencas sedimentarias. La reflectancia de la vitrinita se utilizó por primera vez, por exploracionistas de carbón, con intenciones de detectar la madurez térmica o rango, de los yacimientos de carbón. Más recientemente, su utilidad como herramienta para el estudio del metamorfismo de la materia orgánica sedimentaria de querógenos a los hidrocarburos ha sido cada vez más explotados. La atracción principal de la reflectancia de vitrinita en este contexto es su sensibilidad a los rangos de temperatura que corresponden en gran parte a los de

generación de hidrocarburos (es decir, 60 a 120°C). Esto significa que, con una calibración adecuada, la reflectancia de vitrinita se puede utilizar como un indicador de madurez en rocas generadoras de hidrocarburos. En general, el inicio de la generación del petróleo esta correlacionada con un coeficiente de reflexión de 0.5-0.6 % y la terminación de la generación de aceite con coeficiente de reflexión de 0.85-1.1%.¹²

1.4 Espectroscopia de infrarrojo-ATR

La técnica de espectroscopia de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

El ATR (*Attenuated Total Reflection*) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

1.4.1 Cociente A_{ar}/A_{al}

El cociente de las áreas aromáticas y alifáticas, A_{ar}/A_{al} ecuación (ecuación 2) 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.

$$\frac{A_{ar}}{A_{al}} = \frac{\text{Área}_{900-700\text{cm}^{-1}}}{\text{Área}_{3000-2815\text{cm}^{-1}}} \quad \text{ECUACIÓN 2}^{[12]}$$

2 MARCO DE ANTECEDENTES.

En la universidad Industrial de Santander se han realizado varios proyectos en el área de carbones, entre los cuales se hacen relevantes para este trabajo los realizados por Arango et al., (2003), que utilizó herramientas de microscopía asistida por computador para la identificación de algunos componentes de la materia orgánica. Orrego J.,(2005) realizaron un estudio estructural de tres extractos de carbones Colombianos por medio de tratamientos con una mezcla equivolúmica, permitiendo valorar la aromaticidad de los carbones. Orrego J., (2008) 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 entre cinco carbones de las zonas de mayor explotación carbonífera de Colombia. Palmera T.,(2011) estudió la maduración termal de kerogeno tipo II y III mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y reflectancia de vitrinita (R_o), en formaciones del cretácico superior y del paleógeno en la cordillera oriental de Colombia.

Por otra parte artículos de autoría internacional que fueron referentes en esta investigación en técnicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), reflectancia vitrinita (R_o) y contenido de carbono Orgánico total (TOC) permitieron realizar comparaciones y mediciones de los diferentes parámetros que se llevaron a cabo en el presente trabajo de investigación.

En la tabla 2, se describen los estudios relacionados con investigación, en los cuales se observa el año de publicación, título y resumen del trabajo.

Tabla 2 Artículos relevantes.

Año publicación	AUTORES	Título	Resumen
1981	Havens J, Koening J.	Chemical characterization of solid coals through magic-angle 13C nuclear magnetic resonance.	Recientemente se han desarrollado técnicas por ¹³ C RMN, de alta resolución en los sólidos aplicadas a carbones nativos. La cantidad y la distribución de los grupos hidroxilo en las muestras se determinó mediante la combinación de modificación química mediante acetilación con la RMN mediciones. Sustracción espectral aísla las resonancias de productos de reacción. Finalmente, la susceptibilidad de los carbonos alifáticos en carbones a baja temperatura de oxidación se muestra claramente por sustracción de los espectros de los materiales oxidados y sin oxidar. ⁸
1990	Carr.A.D, Williamson J.E	The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition of coals: Implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter	Estudios previos sobre la aromaticidad (Fa) de carbones se han limitado a los efectos de rango o de las diferencias entre los macerales y concluir de forma general que Fa se incrementa al mismo tiempo que el rango, aunque no necesariamente lineal. Este estudio contiene análisis de datos de RMN ¹³ C CP / MAS de más de 70 carbones obtenidos a partir de diferentes cuencas de carbón. Éstos se combinan con los datos publicados para producir una base de datos con más de 130 análisis. ³
1993	Garcia M, MACGOWAN D.	Coal as a source rock of petroleum and gas- a comparison between natural and artificial maturation of the almond formation coals, Greater Green River Basin in Wyoming.	Los estudios petrográficos y geoquímicos de carbón de la Formación de almendra en el Cuenca del río Grande Verde demostraron que el carbón contiene volúmenes importantes de petróleo líquido almacenado. El modelado indica que en la cuenca centro, la mayor parte del aceite generado en el carbón ha sido craqueado térmicamente a gas, mientras que en el flanco cuenca la reacción de petróleo a gas apenas se ha procedido a identificar. ⁷

2011	Cao X, Chappell M.	Chemical structure changes in kerogen from bituminous coal in response to dike intrusions as investigated by advanced solid-state ¹³ C NMR spectroscopy	Las variaciones en las estructuras químicas de querógenos de carbón bituminoso de alto volátil, cerca de dos intrusiones ígneas de diques en la cuenca de Illinois se han caracterizado en detalle por Resonancia Magnética Nuclear (¹³ C-RMN). Con la disminución de la distancia a los contactos de los diques y el aumento de la madurez térmica (reflectancia vitrinita R _o de 0,62% a 5,03%), los nuevos conocimientos sobre los cambios químicos estructurales del querógenos del carbón incluyen el C- (CH ₂) los grupos C elimina más rápido que los grupos C-CH ₃ , lo que sugiere que la escisión importante de hidrocarburos alifáticos no debe ocurrir en anillos. ²
------	-----------------------	--	---

3 METODOLOGÍA

La metodología llevada en este proyecto se dividió en cuatro etapas (Figura 3.) debido a la disposición de los equipos y el tiempo que conlleva el análisis de cada espectro.

Figura 3. Esquema de la metodología del proyecto



3.1 Resonancia Magnética Nuclear RMN-¹³C.

Se empleó el espectrómetro BRUKER Avance III, de 9,4 T (Figura 4.), con sonda para sólidos ubicado en la sede Guatiguará de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER; obteniéndose 10 espectros de carbono ¹³C en fase solida.

Figura 4 Equipo Bruker Avance III de 9.4T con sonda para sólidos



Fuente: Tomada en el laboratorio de Resonancia Magnética, RMN.

3.1.1 Preparación de la muestra

La muestra de carbón se maceró durante 20 minutos en un mortero de Agatha. Luego se rellenó el rotor, que es el portamuestra. (Figura 5)

Figura 5. Preparación de la muestra para toma de espectro RMN



Fuente: Tomada en el laboratorio de Resonancia Magnética, RMN.

3.1.2 Obtención del espectro

Se ajustaron los parámetros descritos en la tabla 3. Obteniéndose los espectros después de un tiempo de 12 horas por muestra.

Tabla 3 Parámetros del Equipo Bruker Avance de 9.4 T

Condiciones del equipo Bruker Avance III de 9,4 T	
Secuencia de pulsos	MAS-NMR- ¹³ C (secuencia Bruker One pulse ¹³ C)
Número de Scans	1024
Tiempo entre pulsos	2 s
Ancho espectral	40096.86 Hz
Frecuencia del rotor	14000 Hz
Tiempo de obtención del espectro	12 Horas

3.1.3 Análisis de espectros obtenidos por la técnica de resonancia magnética nuclear ¹³C en fase solida.

El análisis de los espectros se llevó a cabo con dos programas de licencia gratuita, estos programas fueron el Mestre-C y el Dmfit, los cuales permiten realizar el proceso de deconvolución y cálculo de factor de aromaticidad de dichas muestras. Los resultados se reportan en la tabla 6 y los espectros se encuentran en los anexos 14 al 25.

3.2 ESPECTROCOPIA DE INFRARROJO CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA IR-ATR.

Los espectros IR se obtuvieron en un equipo Shimadzu Nicolet is50 ATR ubicado en la sede Guatiguará de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (Figura 6)

Figura 6 Espectrómetro Shimadzu Nicolet iS50 ATR



Fuente: Tomada en el Laboratorio de espectroscopia, RMN.

3.2.1 Preparación de la muestra

La muestra de carbón se maceró durante 20 minutos en el mortero de Agatha. (Ilustración 7). Luego se llevó al porta-muestras del equipo.

Figura 7 Preparación de la muestra para la toma de espectro IR-ATR



Fuente: Tomada en el laboratorio de Resonancia Magnética, RMN.

3.2.2 Obtención del espectro

Se ajustaron los parámetros descritos en la tabla 4. En el equipo Shimadzu Nicolet is50 ATR, obteniéndose los espectros después de un tiempo de 1 minuto aproximadamente por muestra.

Tabla 4 Condiciones del equipo espectrómetro Shimadzu Nicolet iS 50 ATR

Condiciones del equipo Shimadzu Nicolet is50 ATR	
N° de Scan	64
Resolución	4 cm⁻¹
Tiempo de obtención del espectro	1 min

3.2.3 Análisis de espectros obtenidos por la técnica de Infrarrojo de reflectancia total atenuada.

El análisis de los espectros se llevó a cabo con el programa Origin pro8 y Excel 2003. Los datos se reportan en la tabla de resultados (Tabla 6) y los espectros en los anexos 3 al 12.

3.3 PORCENTAJE DE REFLECTANCIA VITRINITA.

Los porcentajes de reflectancia vitrinita fueron suministrados por el laboratorio de Geología de la tesis de pregrado "Estudio de la maduración termal de kerogenos tipo II Y III mediante Resonancia Magnética Nuclear (Rmn) Y Reflectancia de Vitrinita (Ro), en formación del Cretáceo superior y del Paleógeno en la Cordillera Oriental de Colombia". Los resultados se muestran en la tabla de resultados. (Tabla 6) .

4 RESULTADOS

4.1 Localización de la zona de estudio

El área de estudio se encuentra localizada en la región comprendida entre los departamentos de Cundinamarca y Boyacá, en Colombia. La sección del triunfo se encuentra ubicada entre las provincias de Sutatausa y Cucunuba al sureste del Departamento de Cundinamarca, Colombia. (Anexo 1 y 2) Comprende las siguientes coordenadas

PUNTO INICIAL: X: 1.020.000 Y: 1.065.000

PUNTO FINAL: X: 1.030.300 Y: 1.075.000

La principal vía de acceso a esta sección es la carretera Bucaramanga-Bogotá, esta se une con la vía Ubate- Zipaquira- Bogotá; de la cual se derivan otras vías de acceso pavimentadas que comunican específicamente los municipios de Ubate-Cucunuba, Ubate-Tausa. La sección del Triunfo cuenta con accesos sin pavimentar, los cuales permiten el ingreso a veredas importantes dentro del estudio tales como: Vereda Peñas del Boqueron y la Vereda La Pluma.

Nomenclatura estratigráfica sección del Triunfo.

La nomenclatura usada en este proyecto para la sección del “TRIUNFO” ubicada en el departamento de Santander hace parte de un estudio estratigráfico llevado a cabo por Rincón y Rocha (2007) donde se unifica una nomenclatura para los mantos de la formación Guaduas. Los mantos de carbón muestreados para el proyecto corresponden a la parte baja, media y alta de la formación Guaduas (Anexo 2).

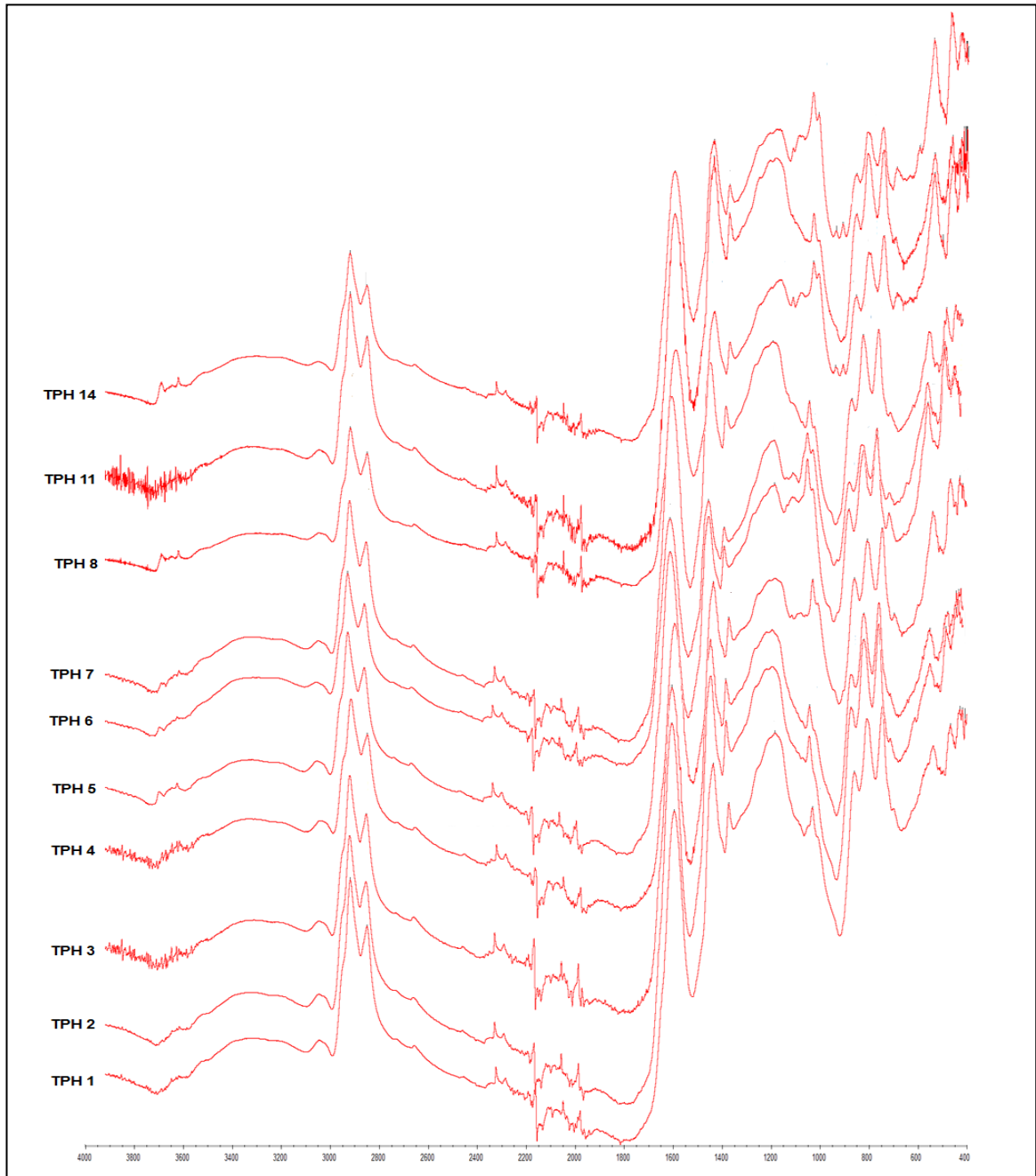
Tabla 5 Nomenclatura estratigráfica para la sección de Triunfo

SECCION EL TRIUNFO ^[3]		
NOMENCLATURA DEL MUESTREO	MANTOS SEGÚN LA MINA	MANTO SEGÚN ESTUDIO ESTRATIGRAFICO
TPH-1	MANTO 0	MANTO 1
TPH-2	MANTO 1	MANTO 1
TPH-3	MANTO 2	MANTO 2
TPH-4	MANTO 3	MANTO 3
TPH-5	MANTO 4	MANTO 4
TPH-6	MANTO VETA GRANDE	MANTO 5
TPH-7	MANTO LA QUINTA	MANTO 7
TPH-8	MANTO CISCUDA	MANTO 11
TPH-11	MANTO VETA CHICA	MANTO 12
TPH-14	MANTO 7 BANCOS	MANTO 19

Tabla 6 Resultados del análisis de carbones por TOC, Ro, RMN e IR

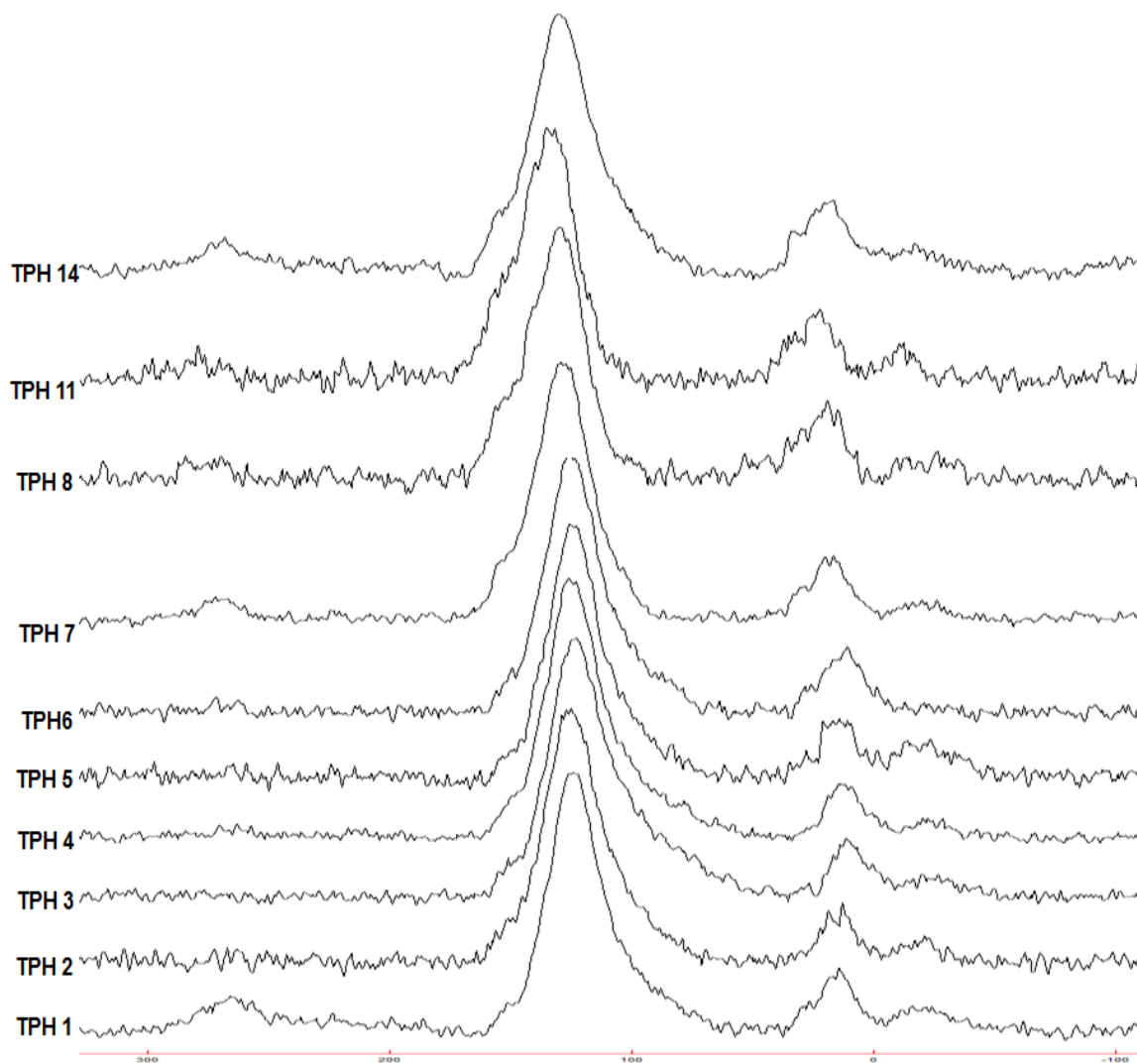
SECCION EL TRIUNFO ^[3]					
NOMENCLATURA DEL MUESTREO	MANTOS ESTUDIO ESTRATIGRÁFICO	%TOC	%Ro	FACTOR DE AROMATICIDAD	A_{ar} / A_{al}
TPH-1	MANTO 1	84,62	0,95	0,64	1,40
TPH-2	MANTO 1	83,83	0,96	0,68	1,46
TPH-3	MANTO 2	84,34	0,92	0,69	1,36
TPH-4	MANTO 3	87,79	1,05	0,72	1,34
TPH-5	MANTO 4	87,41	0,94	0,74	1,27
TPH-6	MANTO 5	77,74	0,88	0,68	1,15
TPH-7	MANTO 7	82,53	0,89	0,87	1,23
TPH-8	MANTO 11	70,70	0,86	0,69	1,16
TPH-11	MANTO 12	83,06	0,84	0,83	1,79
TPH-14	MANTO 19	76,80	0,63	0,79	1,58

Figura 8 Espectros de infrarrojo con reflectancia total atenuada (IR-ATR) para las muestras de carbón de la formación Guaduas, Sección del Triunfo.



FUENTE: Espectros obtenidos en el espectrofotómetro Shimadzu Nicolet is50 ATR de las muestras de carbón de la sección del Triunfo en el laboratorio de espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

Figura 9. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS¹³C) para las muestras de carbón de la formación Guaduas, sección del Triunfo.



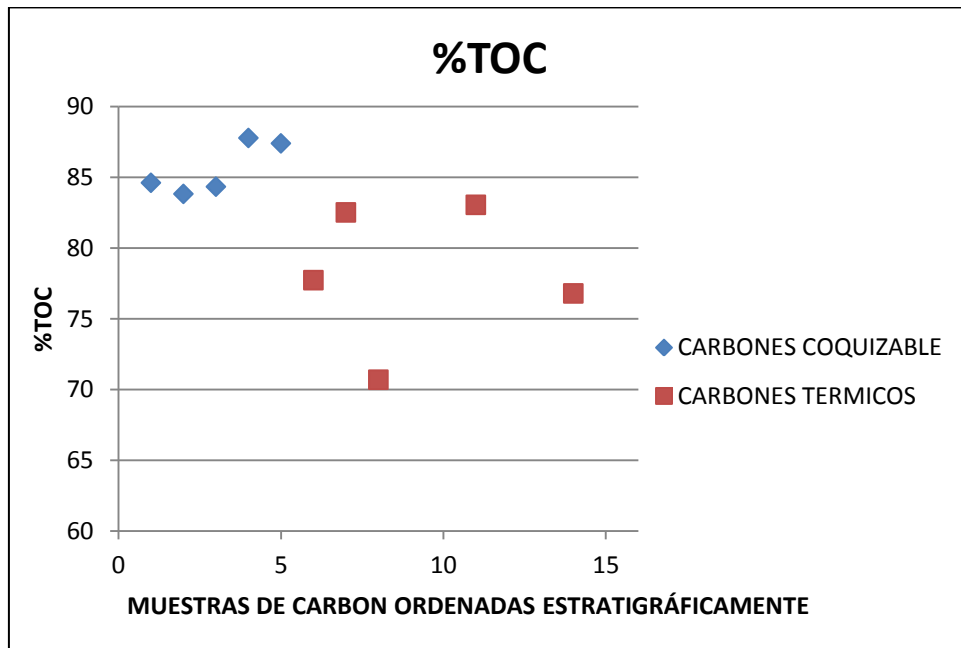
FUENTE: Espectros obtenidos en el Equipo Bruker Avance III de 9.4T con sonda para sólidos de las muestras de carbón de la sección del Triunfo en el laboratorio de espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Porcentaje de carbono orgánico total. (%TOC)

Los resultados obtenidos en el porcentaje de carbono orgánico total (Tabla 6), muestran que los carbones pertenecientes a los mantos inferiores (muestras TPH de 1 al 5) presentan un mayor grado de carbonización con respecto a los mantos intermedios (muestras TPH de 6 al 11) y superior (muestra TPH 14). A su vez al graficar estos resultados (Figura 10) se observa una tendencia en la cual a medida que se aumenta el valor de porcentaje de TOC, disminuye los valores de estratigrafía; estos carbones son utilizados como materia prima para formación de coque y los otros son apropiados para generación de energía. Esto se debe al prolongado de tiempo que fueron expuestos a temperaturas y presiones los mantos de esta formación.

Figura 10 Gráfica de tendencia de los resultados de porcentaje de Carbono Orgánico Total (%TOC) con respecto a las muestras de carbón ordenadas estratigráficamente



Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el %TOC, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

5.2 Análisis de los resultados del porcentaje de reflectancia de vitrinita (%Ro)

La reflectancia de vitrinita es el mejor indicador del grado de madurez termal de los carbones debido a que la reflectividad de la vitrinita aumenta directamente proporcional con el aumento del grado de madurez termal.(Figura 11) Teniéndose en cuenta lo anterior se pudo clasificar los mantos de la sección de Triunfo de la siguiente manera:

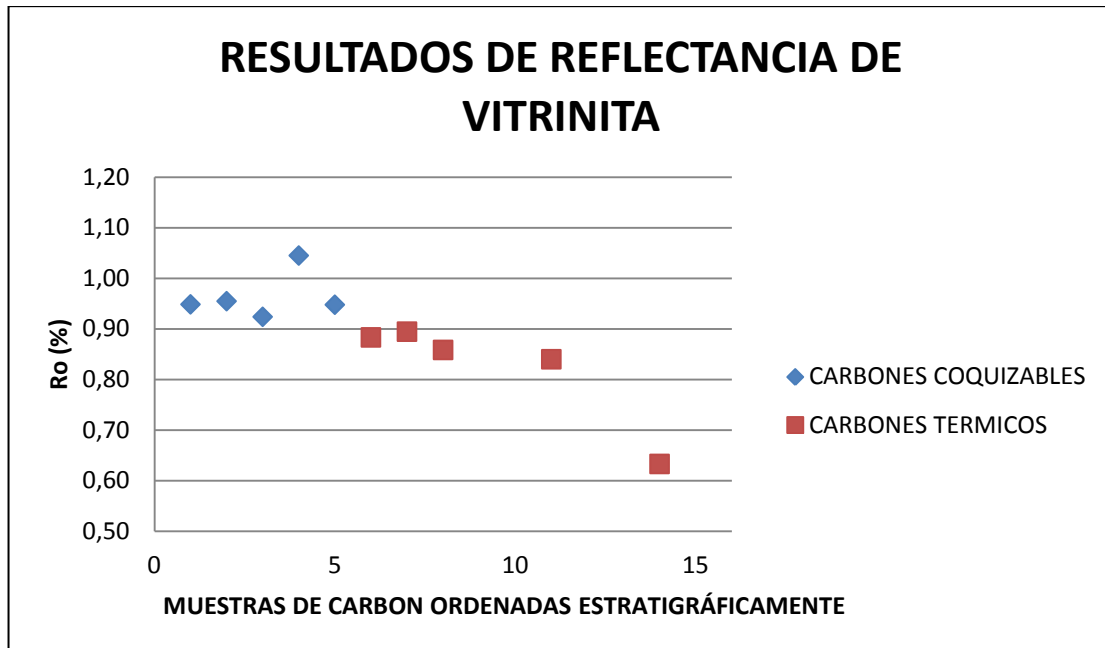
Los mantos inferiores (muestras TPH 1 a TPH5) se encuentra en una madurez tardía teniéndose valores en el rango de 0.9 a 1.35% Ro.

Los mantos intermedios (muestras TPH 6 al 11) están en una etapa de pico de generación, ya que los valores obtenidos se ubican en el intervalo de 0.65 a 0.9 %Ro.

El manto superior (muestra TPH 14) se encuentra en la etapa de maduración temprana, ya que el valor obtenido para este manto es de 0.63 y se ubica dentro del intervalo de 0.6 a 0.65%Ro, que es característico de esta etapa.

Los porcentajes de reflectancia de vitrinita son elevados en los mantos inferiores demostrando su grado de maduración termal con respecto a los mantos superiores y son carbones apropiados para la formación de coque. A su vez se puede observar que los carbones THP1 al TPH5 son carbones similares en su grado de maduración lo que permite deducir que este rango de madurez termal fue alcanzado antes de la exhumación de la cordillera como se observó en el control de estratigráfico (Anexo 2).

FIGURA 11. Gráfica de tendencia de los resultados del porcentaje de reflectancia de vitrinita con respecto a las muestras de carbón ordenadas estratigráficamente.



Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el %Ro, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

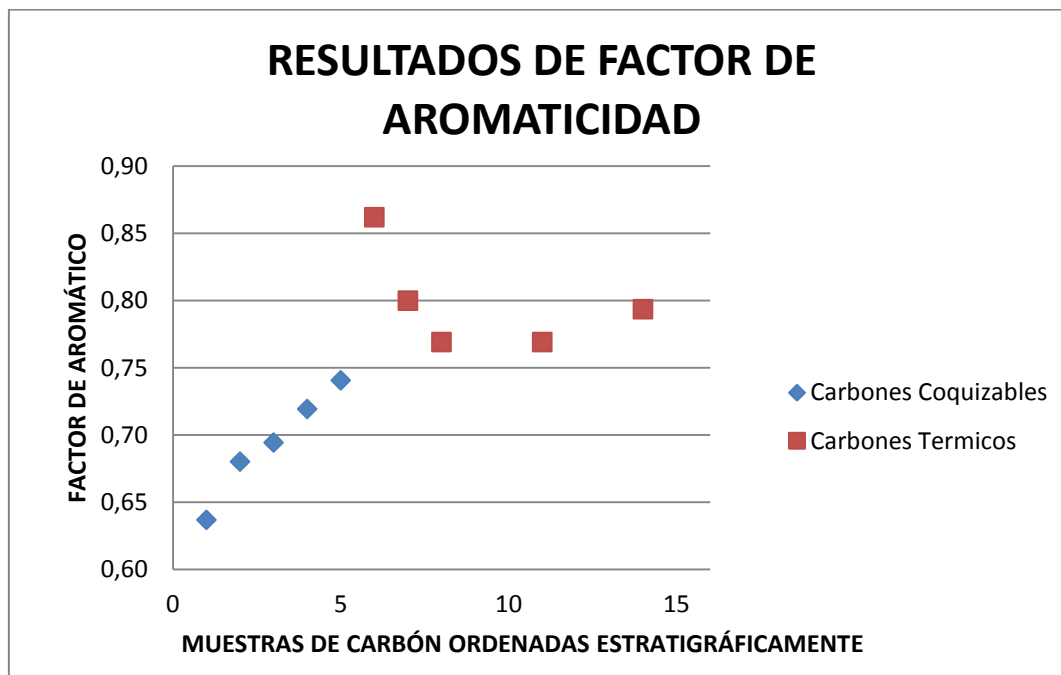
5.3 Resonancia Magnética Nuclear (MAS¹³C) y factor de aromaticidad (Fa)

Los datos obtenidos por RMN permiten dos tipos de análisis: el primero es el factor de aromaticidad (Fa), el cual se calculó con la ecuación 1. (Figura 12). Estos resultados se graficaron para identificar una tendencia de los mantos de carbón donde se observó que al aumentar el grado de maduración termal también aumenta el factor de aromaticidad. (Ver figura 13)

También se corrobora que existen dos grupos o tipos de carbones; los carbones pertenecientes a las mantos del 1 al 5 (muestras TPH 1al TPH 5), con una tendencia lineal y los carbones de los mantos intermedios y superior no presentan una tendencia aparentemente pero al correlacionar estos datos con la estratigrafía

de la zona se observa que el comportamiento de estos carbones aumenta a medida que se acerca el muestreo a la base de la formación Guaduas.

Figura 12 Gráfica de tendencia de los resultados de factor de aromático con respecto a las muestras de carbón ordenadas estratigráficamente



Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el Fa, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

El segundo tipo de análisis que se puede realizar con los espectros de RMN de los mantos de carbón (Anexos 12-22) muestran un incremento del área de los carbonos aromáticos ubicado en el intervalo de desplazamiento químico de 100-170ppm, y una disminución del área en la señal de los carbonos alifáticos ubicada dentro del intervalo de desplazamiento químico de 11-60ppm según Snape (1979).

[5] Estas variaciones en las áreas de las señales se deben a ciertos procesos de deshidrogenación dando lugar a formar estructuras cíclicas y aromáticas. Durante este proceso los grupos funcionales y radicales que acompañan a las cadenas alifáticas se enlazan y se generan cadenas aromáticas aumentando el valor del área de esta señal.

La segunda parte de este análisis de RMN permite identificar diferentes grupos funcionales presentes en cada uno de los mantos de carbón estudiados. (Tabla 7) La muestra presente en el manto superior (TPH14), se observa una disminución del porcentaje relativo de la señal de los carbonos alifáticos con respecto a la señal aromática (ver anexo 23). Con la deconvolución en dichas áreas se identificaron los principales grupos funcionales y radicales que acompañan a las cadenas carbonadas, (según Snape 1979), (ANEXOS 23-24)

Tabla 7. Desplazamientos químicos por RMN de los radicales y los grupos funcionales en la región alifática y aromática.

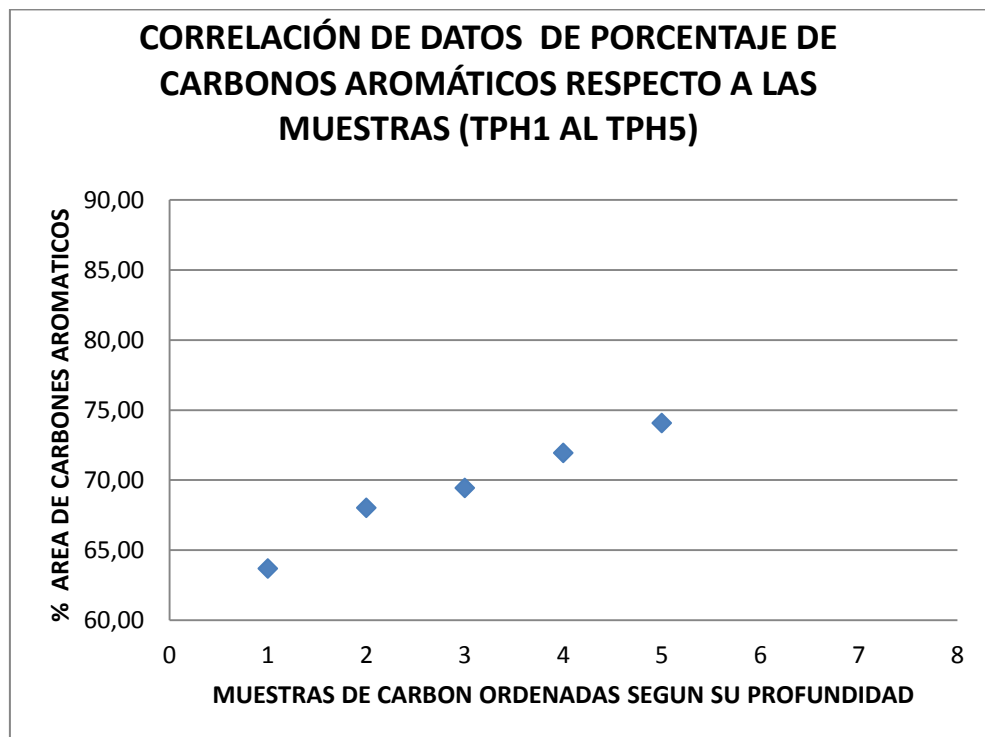
Corrimiento (ppm)	Tipo de carbono
170-210	carbonilo
148-168	C-O aromático
129.5-148	Aromáticos de enlaces simple C-C y C-NH
100-129.5	Aromáticos C-H con aromáticos orto C-H a C-OH
100-115	C-OH
37-60	Grupos CH ₂ adjunto a un anillo naftalenico
27.5-37	CH ₂ en grupos alquílicos no adyacentes a CH
24-27.5	Grupos α-CH ₂ protegidos
22.5-24	CH ₂ adyacentes a CH ₃ terminales
20.5-22.5	α-CH ₃ no protegido adyacente a un anillo
18-20.5	α-CH ₃ protegido adyacente a un anillo
15-18	B- CH ₃ en grupos etilos
11-15	γ-CH ₃

En los carbonos de mantos intermedios (muestras TPH6 al TPH11) se observa una tendencia similar y se disminuye la resolución del espectro, probablemente por la evidente disminución de los carbonos β-CH₃ de grupos etilos que se caracterizan por tener corrimientos en el intervalo de 15-18 ppm. También por

perdidas de CH₂ de un grupo alquilo, CH₃ junto anillos nafténicos en el intervalo de 18-24 ppm.

Hacia los mantos inferiores (muestras TPH 1 al TPH 5) se observa el aumento de la señal característica de los carbonos aromáticos a medida que se hace el muestreo a diferentes profundidades (véase Figura 13)

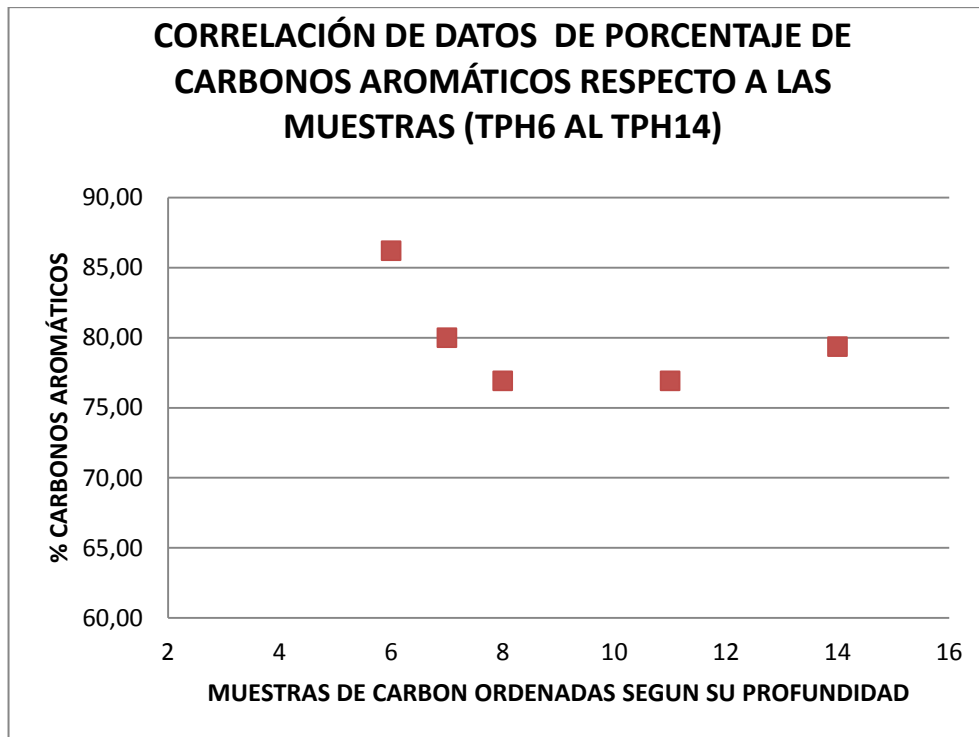
Figura 13 Gráfica de porcentaje de carbonos aromáticos con respecto a la profundidad de los carbonos (TPH1 al TPH5)



Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el Fa, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

Hacia los mantos intermedios y superiores no se observa alguna tendencia con respecto a la profundidad del muestreo, siendo probable que la depositación de estos carbonos se hubiese realizado en diferentes entornos ambientales y bosques.(véase figura 14)

Figura 14 Gráfica del porcentaje de carbonos aromáticos con respecto a la profundidad de los carbonos (TPH 6 al TPH 14)

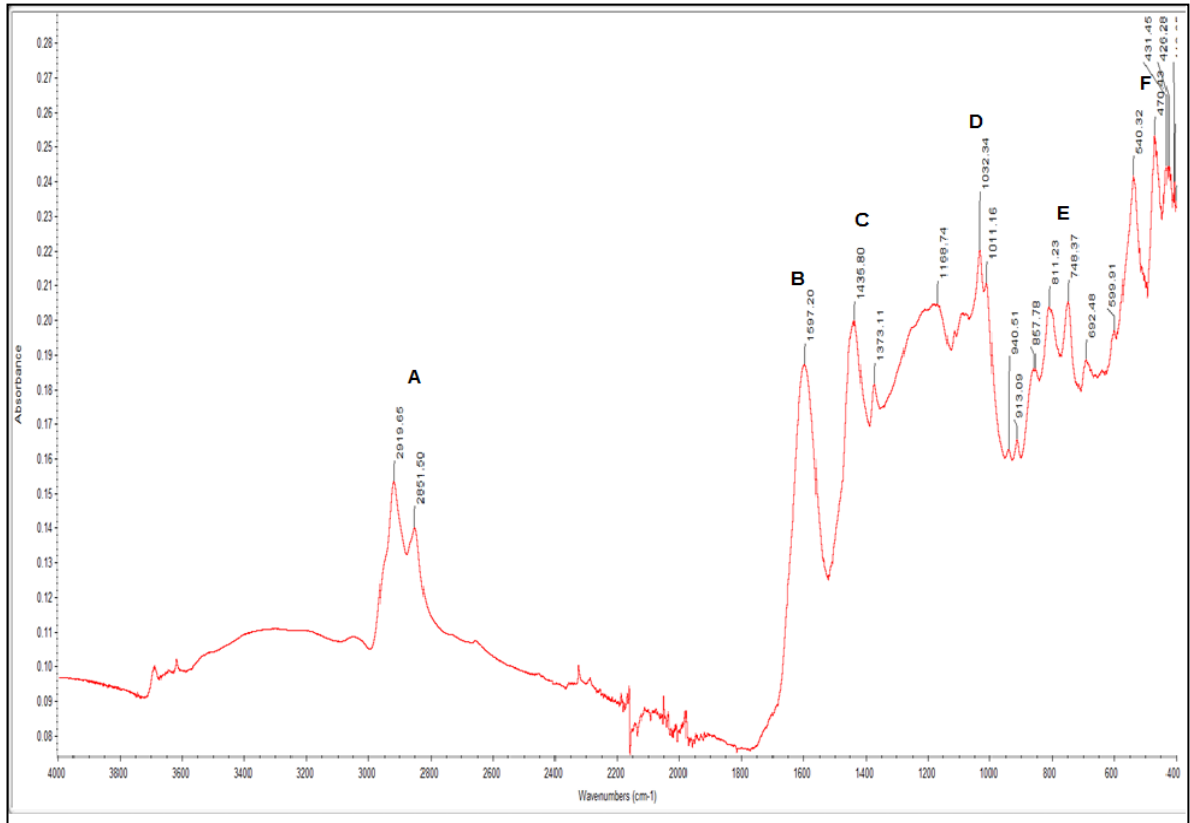


Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el Fa, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

Espectros de infrarrojo con reflectancia total atenuada y coeficiente de A_{ar}/A_{al} .

En general todos los carbonos muestran unas mismas bandas de absorción, con magnitudes relativas diferentes de acuerdo al rango del carbón como se muestra en la figura 8

Figura 15 Espectro de IR marcado con las principales regiones de un carbón



FUENTE: Espectros obtenidos en el espectrofotómetro Shimadzu Nicolet is50 ATR de las muestras de carbón de la sección del Triunfo en el laboratorio de espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

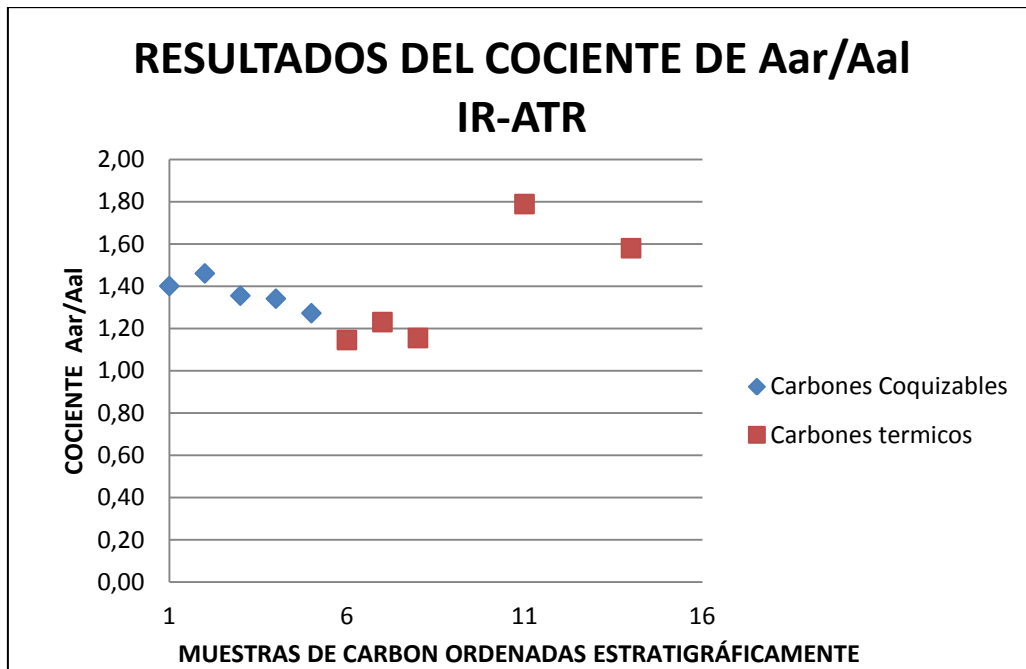
Como era de esperarse en las regiones comprendidas entre 1300 y 900 cm⁻¹, corresponde a la “huella dactilar” de las muestras, los espectros se hacen significativamente diferentes debido a la presencia de señales de minerales (señal f y d), (Figura 15) en los espectros de las muestras de carbón. Las demás señales son asignadas en la siguiente tabla 8:

Tabla 8 Asignación de bandas de absorción de infrarrojo

Regiones espectrales en cm^{-1}	Bandas asignadas a
A (3000-2800)	Tensión simétrica y asimétrica de metilos y metilenos
B (1600-1620)	Tensión de sistema aromático polinuclear (C-H) _{ar}
C (1460-1450)	Flexión alifática (C-H) _{al}
D(1000-1300), (1000-1100)	Deformación C-O fenólica (flexión) o tensión Car O-Car; Car O-Cal; Cal O-Car; Flexión Si-O proveniente de material mineral
E (925-680)	Enlaces aromáticos; (C-H) _{ar} (flexión fuera del plano)
F (700- 400)	Minerales

Para analizar los espectros de Infrarrojo se graficó el cociente utilizando la ecuación 2., (Figura 16) y se encontró una tendencia lineal para los carbones coquizables (muestras TPH1 al TPH5) y para los carbones térmicos no se observa una tendencia, lo cual confirma que al encontrarse en un grado de madurez inferior con respecto a las muestras de mantos inferiores esto imposibilita la generación de una tendencia entre las muestras de estos mantos. La tendencia de las muestras de carbones coquizables (muestras TPH1 al TPH5) disminuye debido a se encuentra una gran cantidad de cadena alifática pertenecientes a lípidos que probablemente se incrustaron en la estructura del carbón y aumentan el área alifática siendo esta una interferencia en el análisis.

Figura 16 Gráfica de tendencia de los cocientes de Aar/Aal con respecto a las muestras de carbón ordenadas estratigráficamente.



Fuente: Tendencias de los resultados obtenidos mediante el IR-ATR, graficadas mediante Microsoft Office Excel 2007.

6 CONCLUSIONES

- Se confirmó que los mantos de carbón en la sección del Triunfo, presentan una maduración termal que aumenta hacia la base de la formación Guadua, como lo indican los datos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y reflectancia vitrinita (Ro), ya que el factor de aromaticidad aumento en las muestras tomadas en esta zona al igual que los porcentajes de Ro.
- Se determinó por la técnica de RMN y Ro que las muestras de carbón de nomenclatura TPH1 al THP5 son carbones coquizables con una madurez tardía, y con gran cantidad de cadenas alifáticas presentes. Las muestras de carbón de nomenclatura TPH 6 al TPH 14 son carbones Térmicos con grado de madurez pico de generación y madurez temprana para la muestra TPH14.
- Se determinó por la técnica de RMN e IR-ATR la evolución estructural que sufrieron los mantos de carbón de la formación Guaduas, encontrándose de forma general las siguientes tendencias:
 - Disminución del contenido de carbonos alifáticos a medida que aumenta el grado de madurez termal.
 - Aumento de formación de estructuras aromáticas a medida que se disminuye la profundidad y aumento del grado de madurez termal

7 RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer extracciones con solventes a las muestras de carbón coquizables, debido a que se presentan interferencias provenientes de lípidos y para finas que se incrustan en las estructuras de los carbones produciendo variaciones en las áreas de los carbonos CH₂.
- Realizar un estudio enfocado en la obtención de una estructura promedio o una distribución de grupos funcionales del carbón colombiano para proponer aplicaciones tecnológicas nuevas por medio de RMN en sólidos, Análisis Elemental, etc.
- Aplicar la metodología de este trabajo para el estudio de carbones en otras zonas de Colombia para poder identificar y clasificar los carbones en posibles áreas de explotación, comercio y de interés científico.

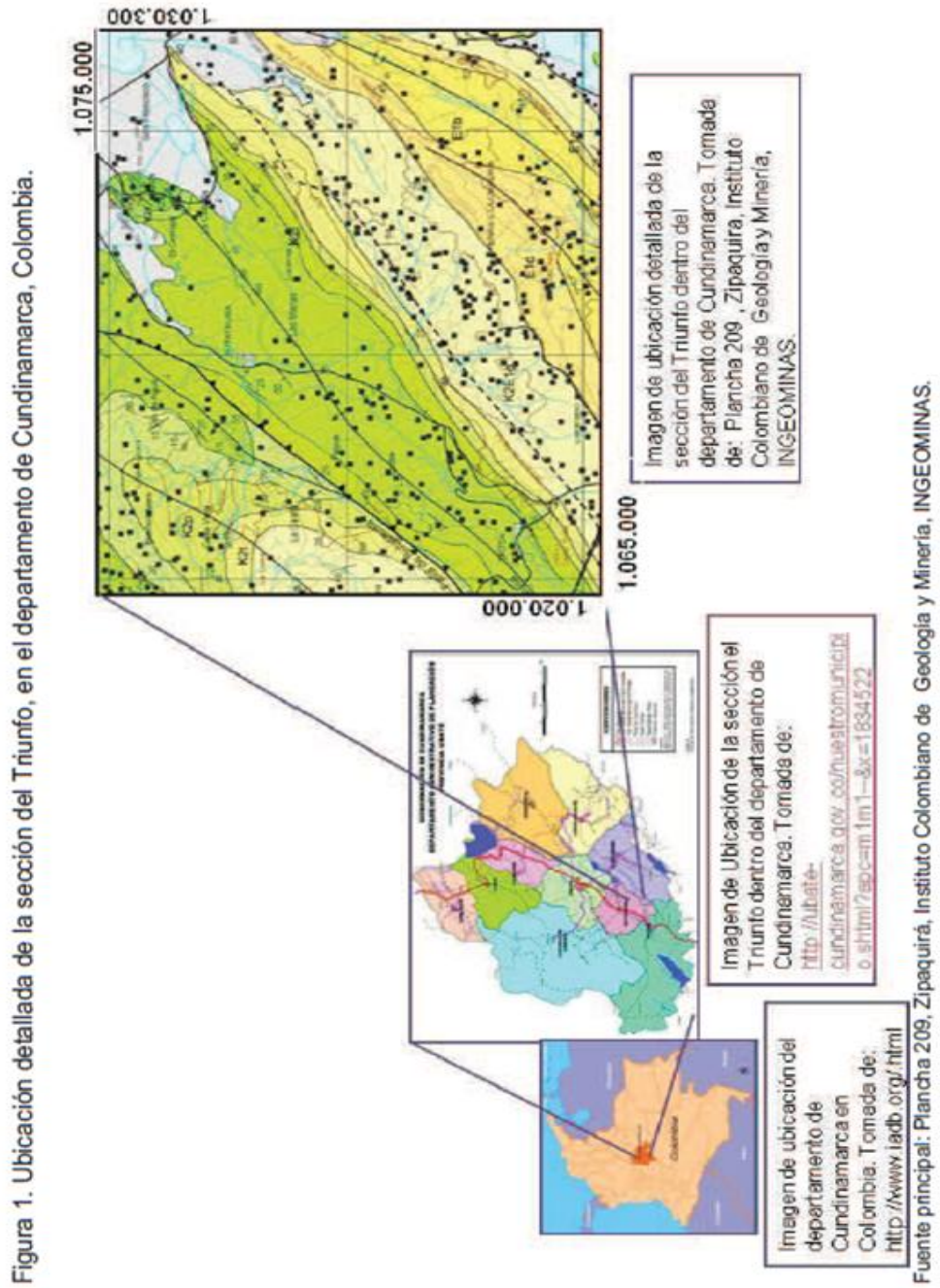
8 REFERENCIAS

1. BLASCO T. Resonancia magnética nuclear de sólidos. Instituto de tecnología química (UPV-CSIC).2003.
2. CAO,X. CHAPPEL, M. Chemical structure changes in Kerogen from bituminous coal in responded to dike intrusions as investigated by advanced solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. 2011
3. CARR.A.D, WILLIAMSON J.E. “the relationship between aromaty, vitrinite reflectance and maceral composition of coals: Implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter.”
4. CASTAÑO, C. y CARRILLO, R. Sistema de información ambiental de Colombia. Perfil del estado de los recursos naturales y del medio ambiente en Colombia. Tomo 3 editores. Colombia: 2002. P 102-111
5. CERNY, J.,y H. PAVLIKOVA, “structural análisis of Low-Rank-Coal extracts and their relation to parent coals”, Energy &Fuels 1994, 8,357.
6. D.W. VAN KREVELEN, COAL: Typology, physics, chemistry, constitution”. Elseviser, 3a Edición. Amsterdam 1993.
7. GARCIA M, MACGOWAN D. Coal as a source rock of petroleum and gas- a comparison between natural and artificial maturation of the almond formation coals, Greater Green River Basin in Wyoming. The future of energy gases U.S. Geological survey professional paper 1570 *fasc.* p.405 - 438 ,1993
8. HAVENS J, KOENING J. Chemical characterization of solid coals through magic-angle ^{13}C nuclear magnetic resonance. Department of materials science, pennsylvania state university. 1981.
9. LAWS D. solid states NMR spectroscopic methods in chemistry. Chem.int.ed.2002.

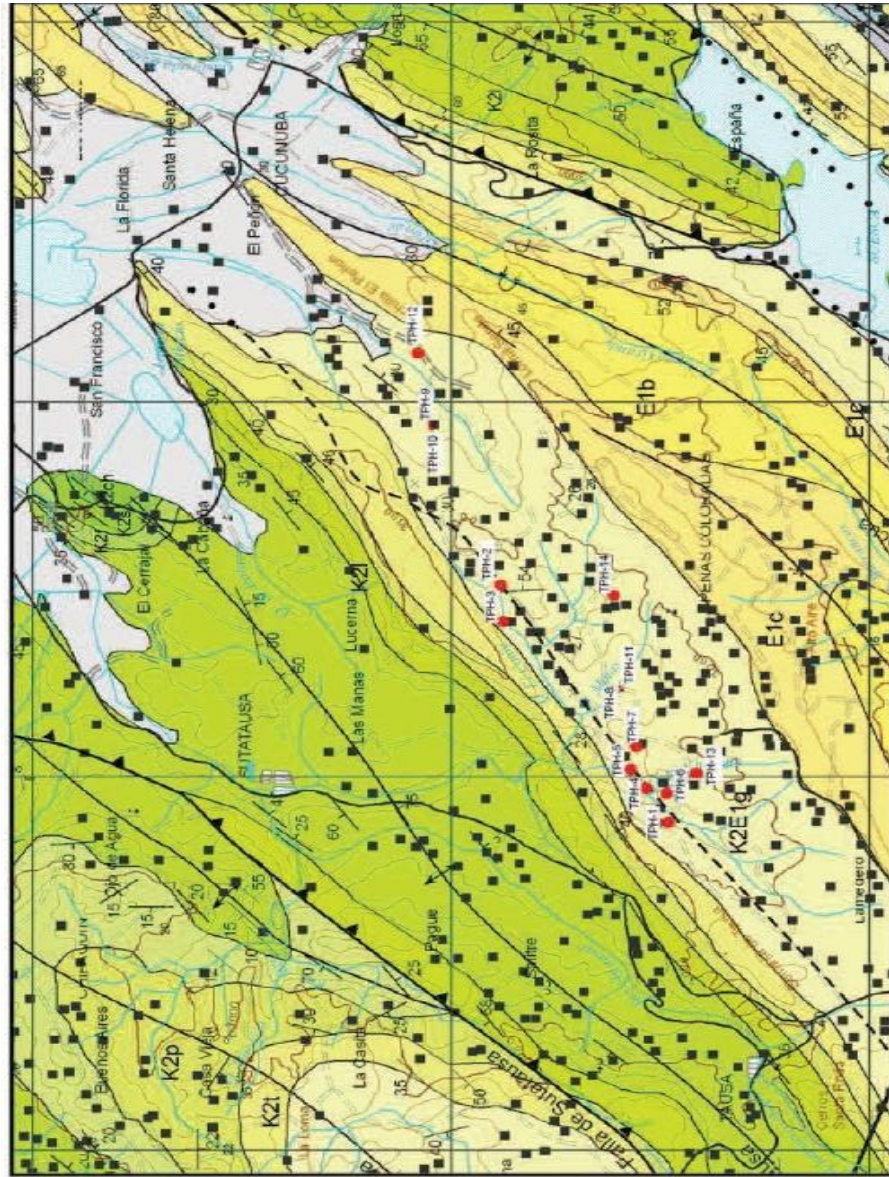
10. MASSIOT D. high resolution solid states NMR. LNP vol 596, ED C.Berthier, L.P. Levy, G Martinez, 2002.
11. MIKNIS, F.P, Sullivan, M, Bartuska, VJ y Maciel,G.E (1981, Cross-polarization magic angle spinning ^{13}C NMR spectra of coal of varying rank: Organic Geochemistry, V.3,p 19-28
12. ORREGO, J. Estudio de la estructura de algunos carbones colombianos por espectroscopia de Infrarrojo. Proyecto de Grado 2005 Universidad Industrial de Santander
13. PALMERA,T. Estudio "Estudio de la maduración termal de kerogenos tipo II y III mediante Resonancia Magnética nuclear (RMN) y reflectancia de vitrinita (R_o), en formación del cretáceo superior y del paleógeno en la cordillera Oriental de Colombia. Proyecto de grado 2011. Universidad Industrial de Santander
14. RINCON L y ROCHA A. Estratigrafía de secuencia de formcaion Guaduas en la cuenca de Bogotá, Colombia, Universidad Industrial de Santander
15. Servicio interdepartamental de investigación. Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido. Disponible en: <http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/mas-rmn.html> fecha de consulta: 11/11/2011

9 ANEXOS

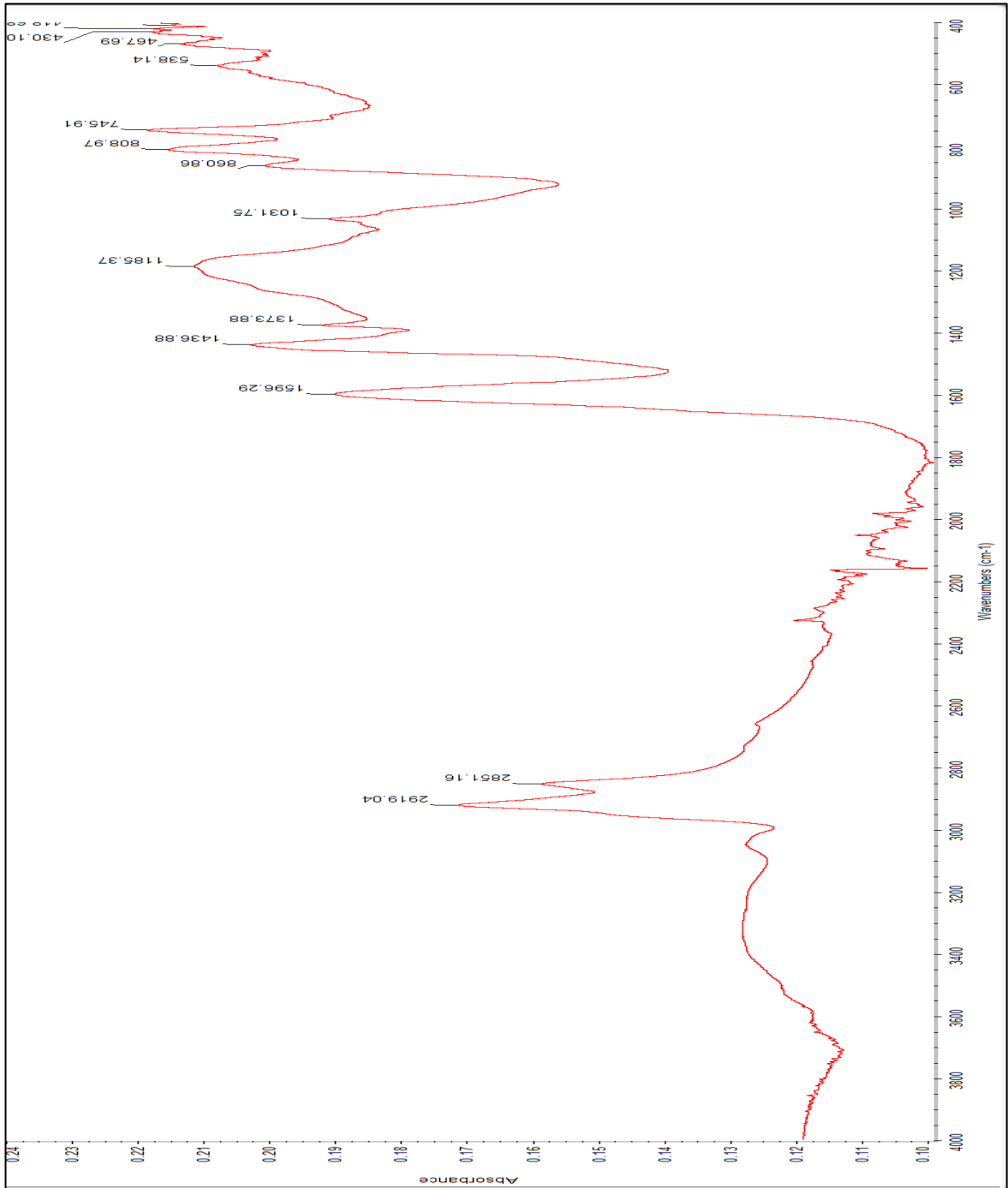
Anexo 1 Ubicación detallada de la sección de Triunfo, en el Departamento de Cundinamarca, Colombia



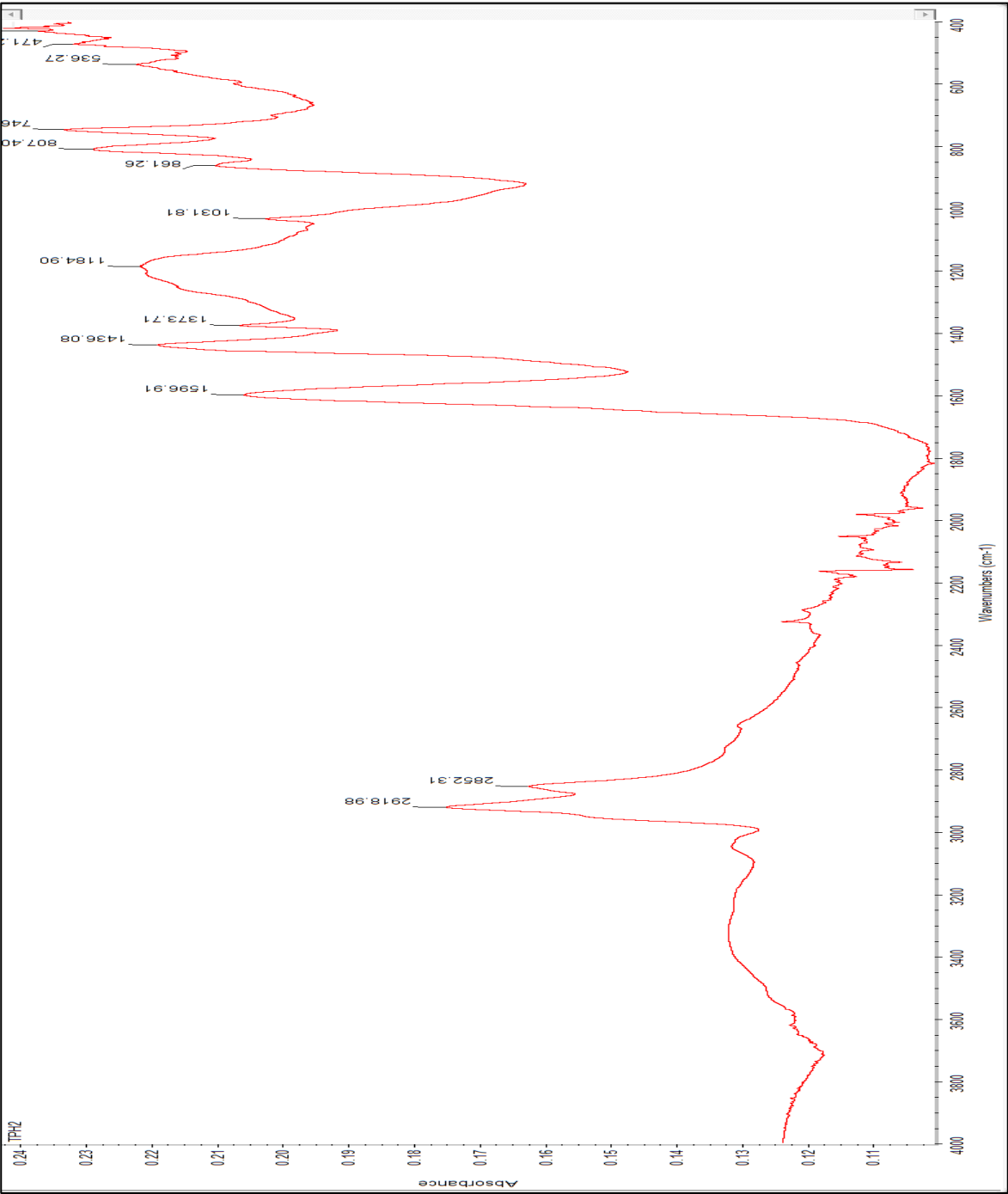
Anexo 2 Control estratigráfico de la sección de Triunfo.



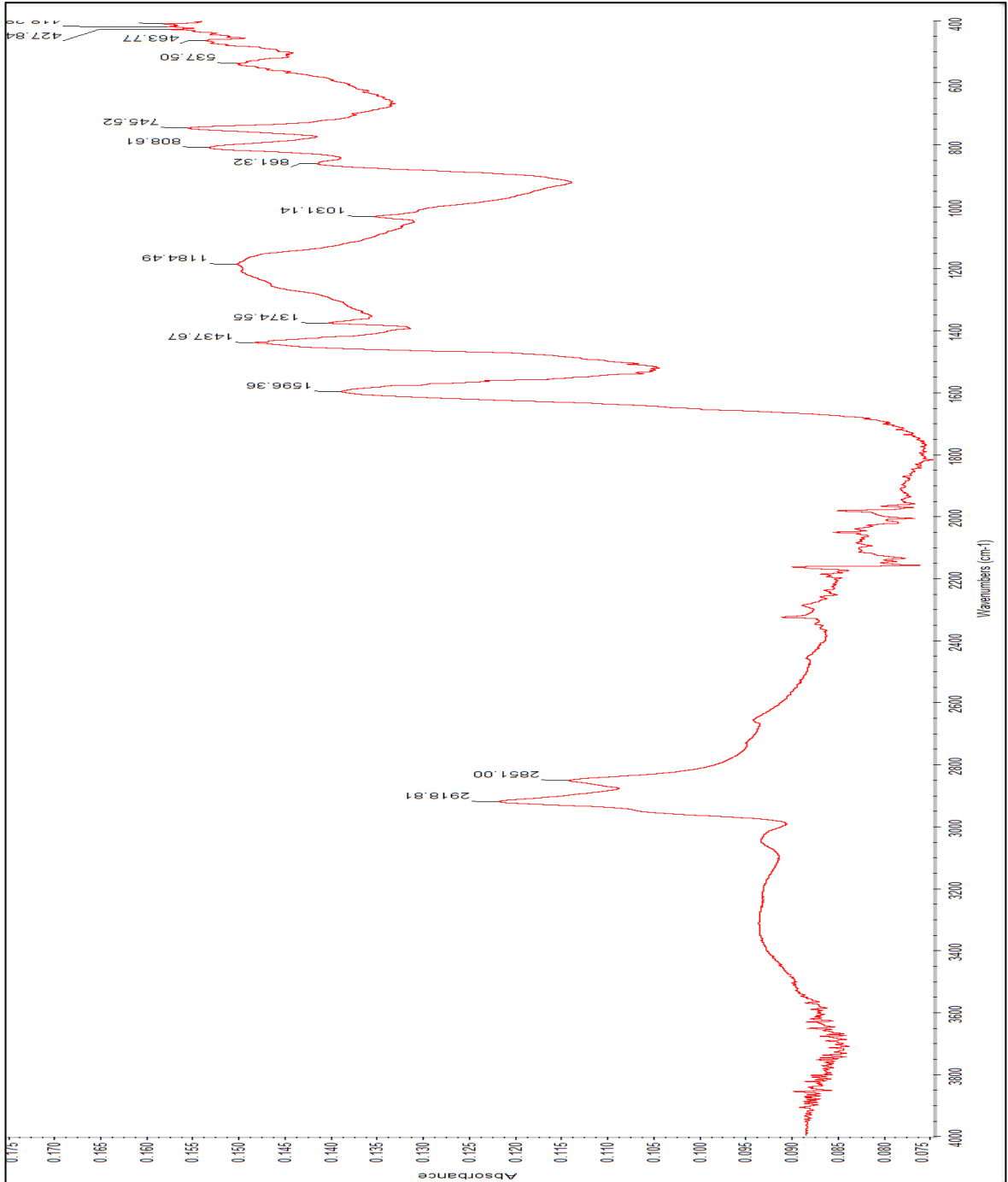
Anexo 3 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH1.



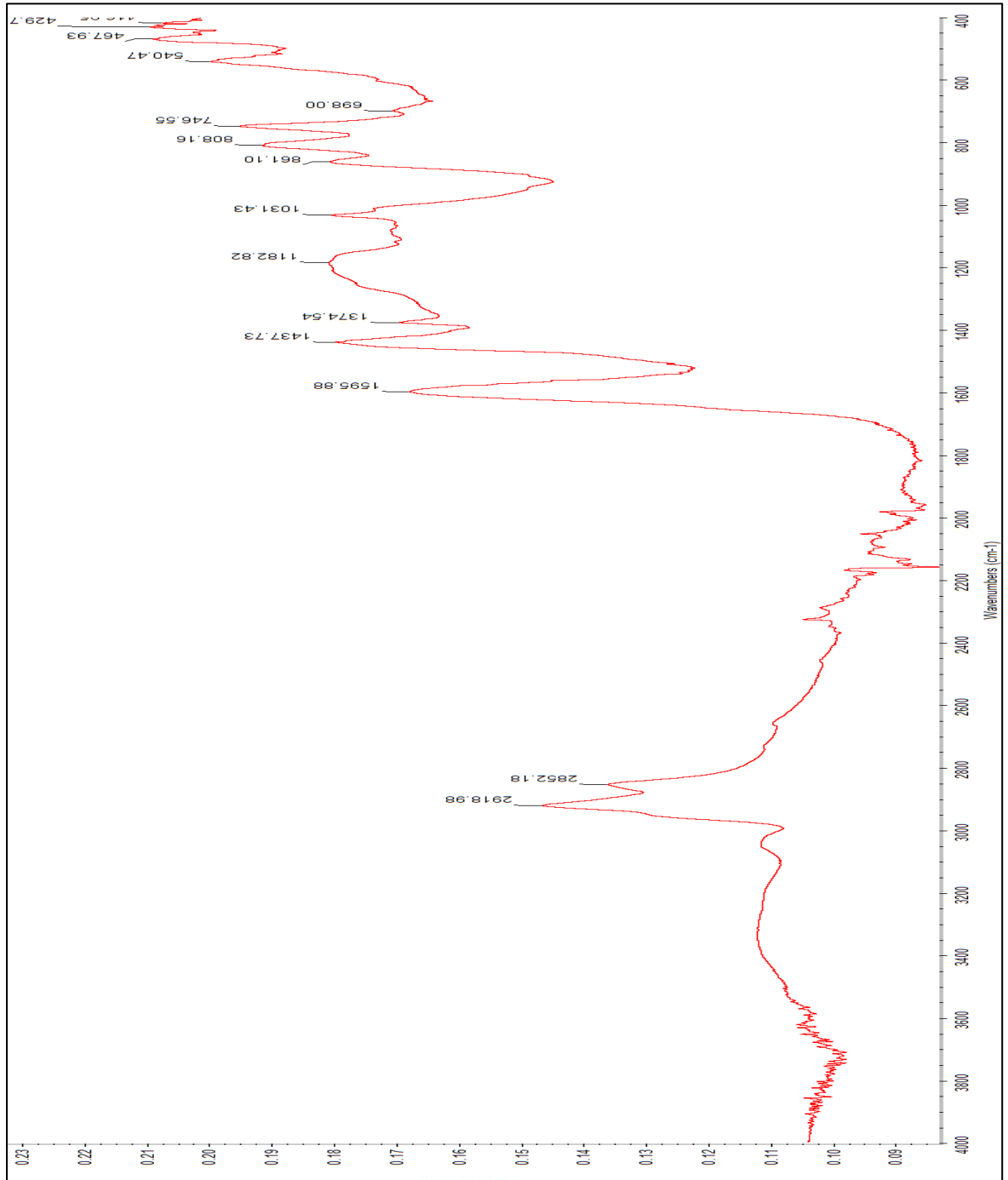
Anexo 4 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH2



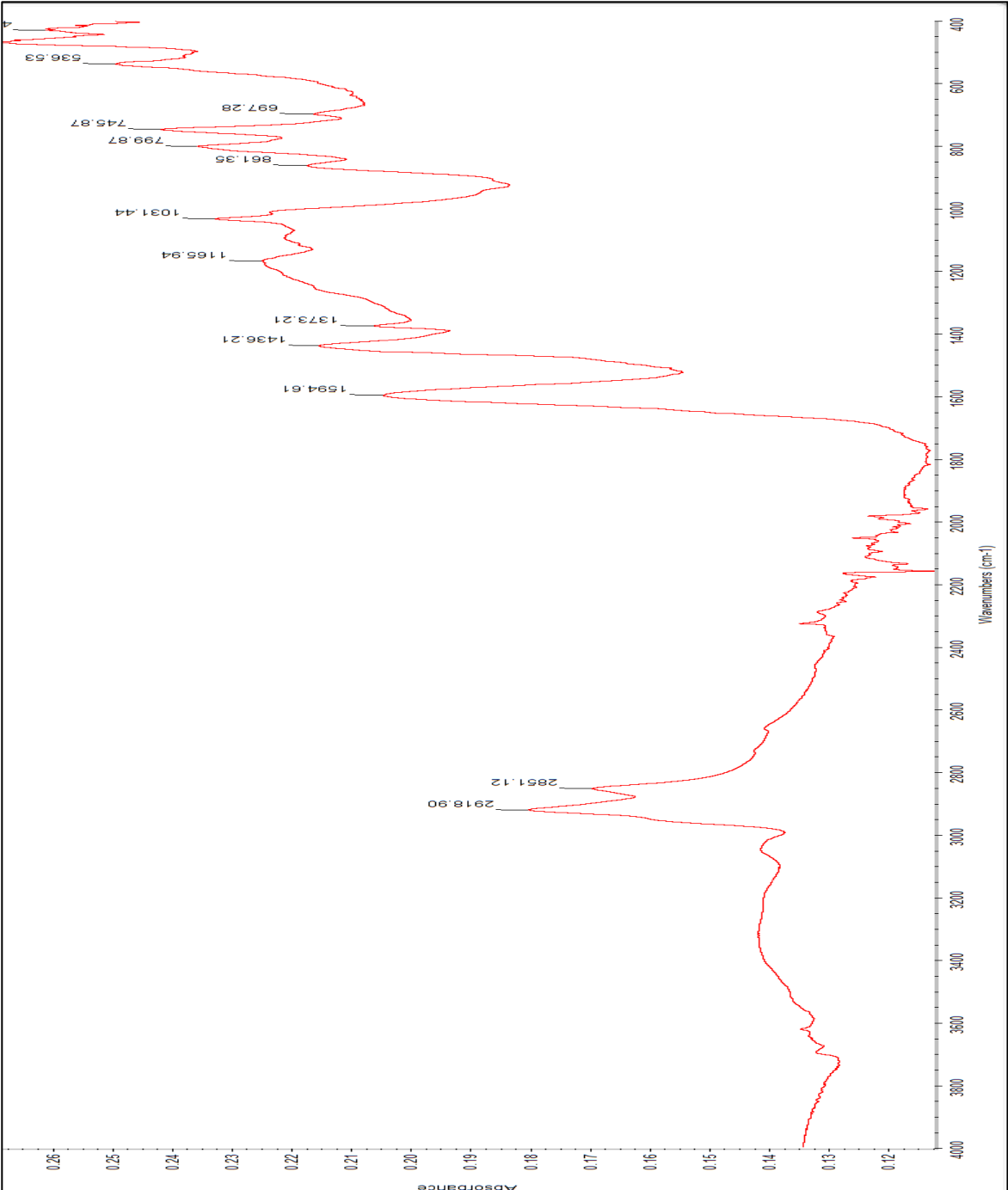
Anexo 5 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH3



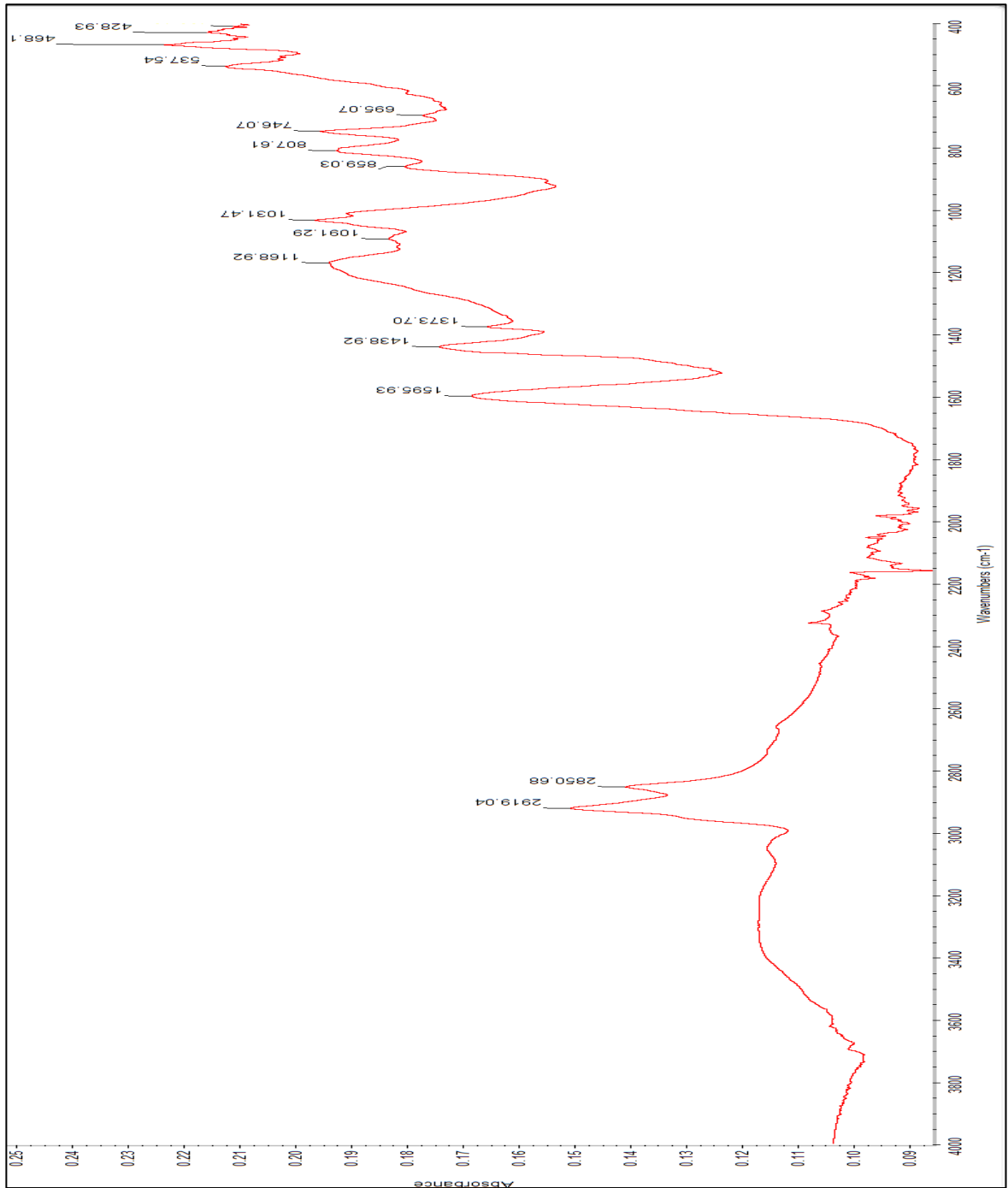
Anexo 6 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH4



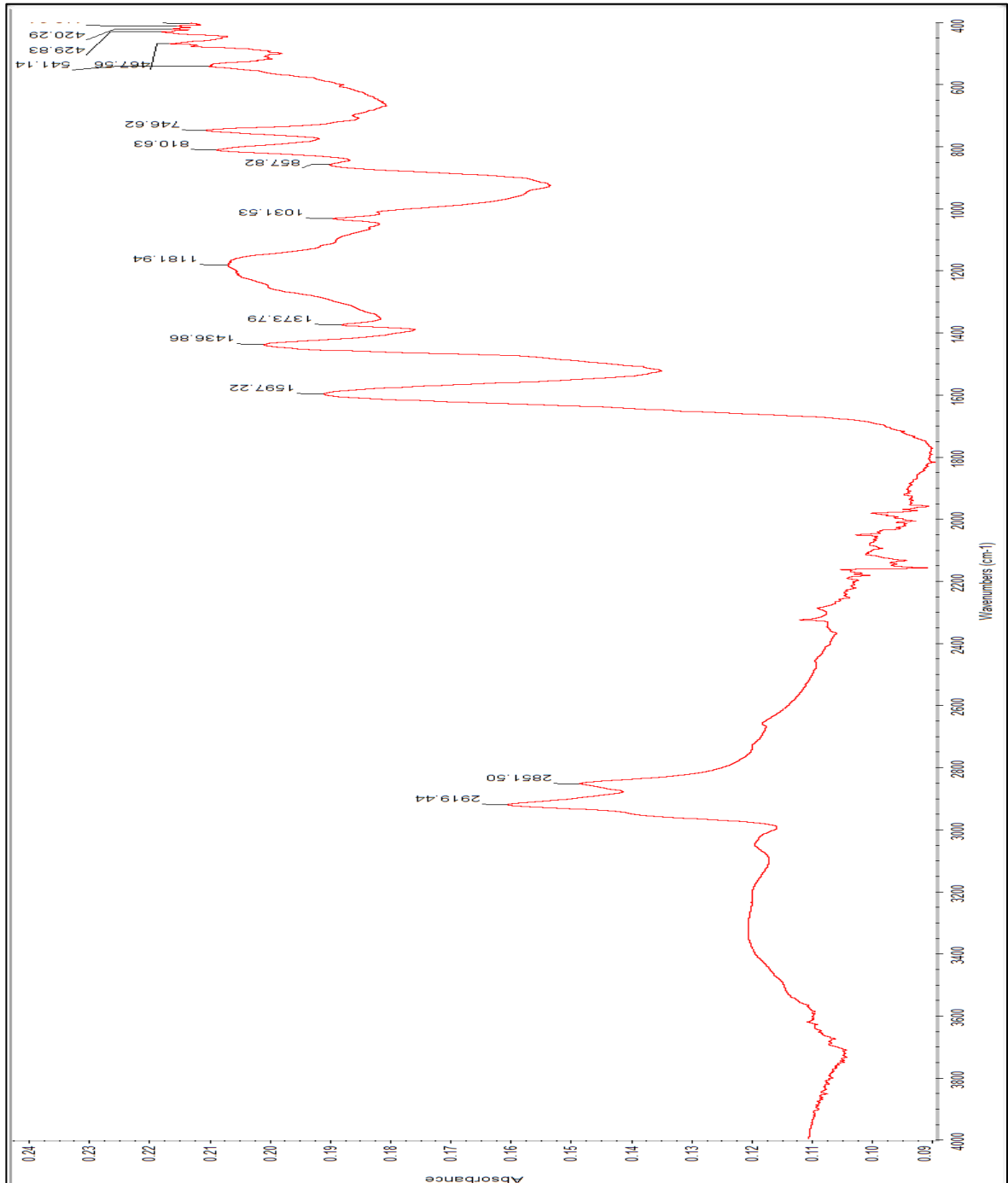
Anexo 7 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH5.



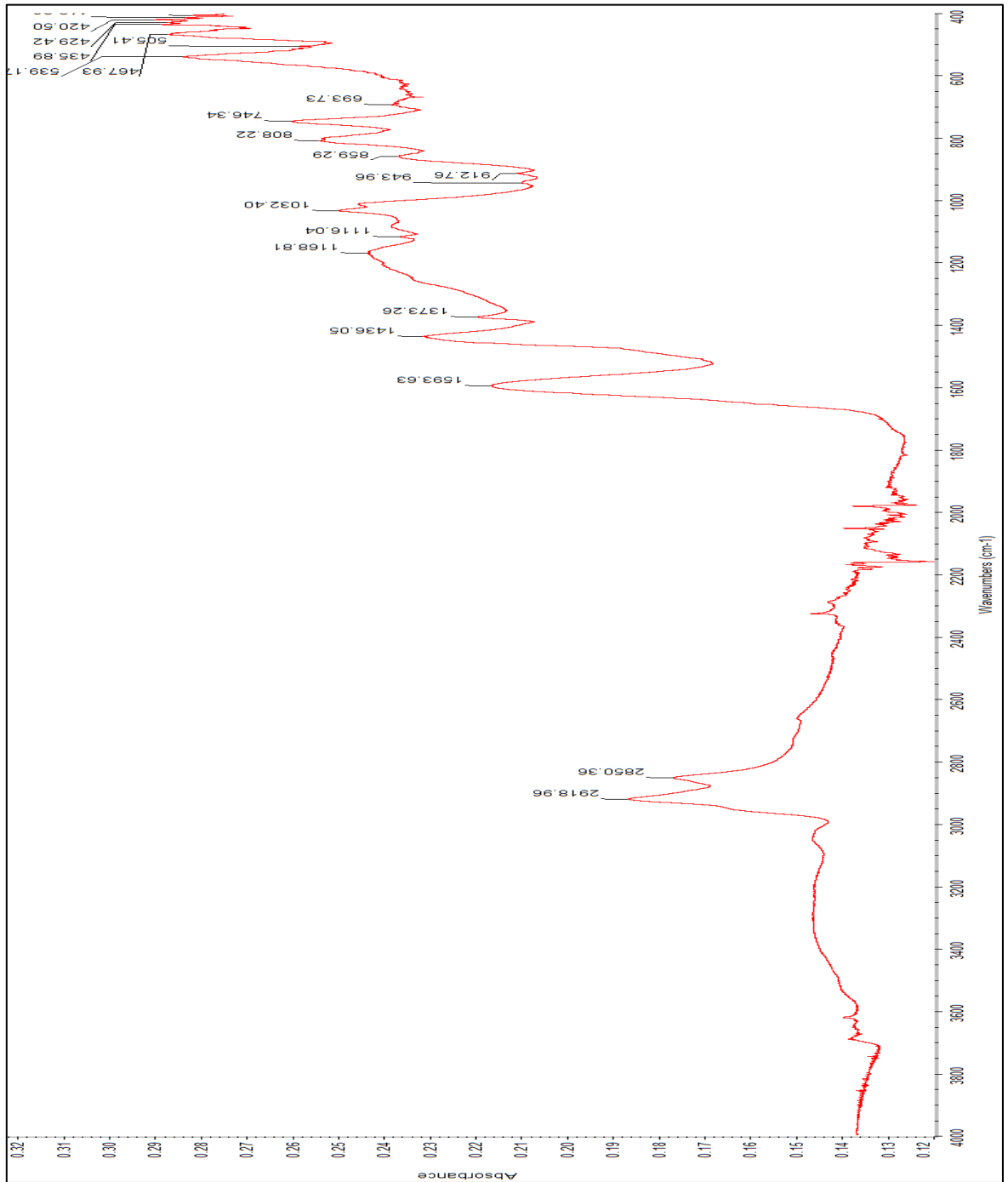
Anexo 8 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH6



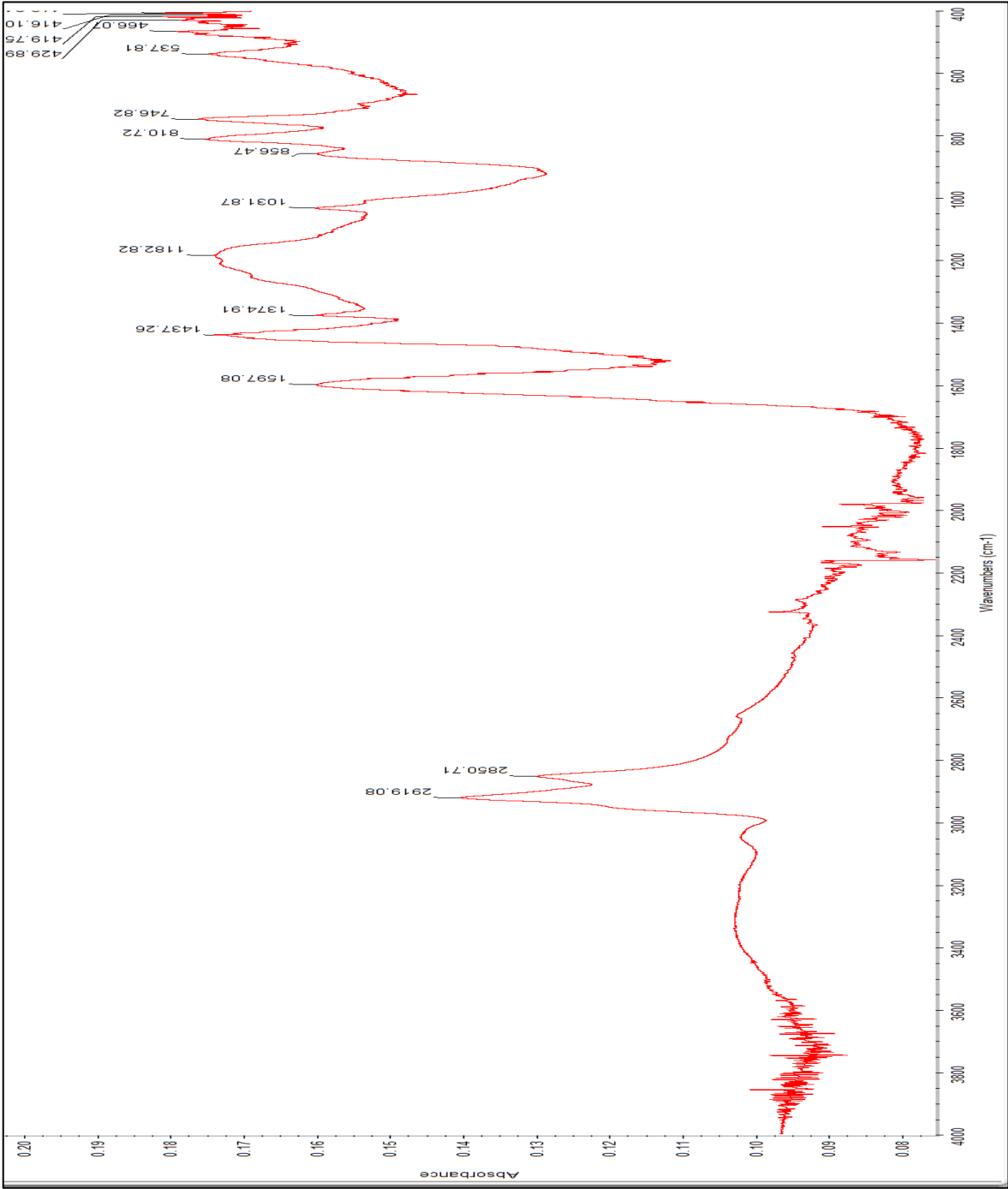
Anexo 9 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH7



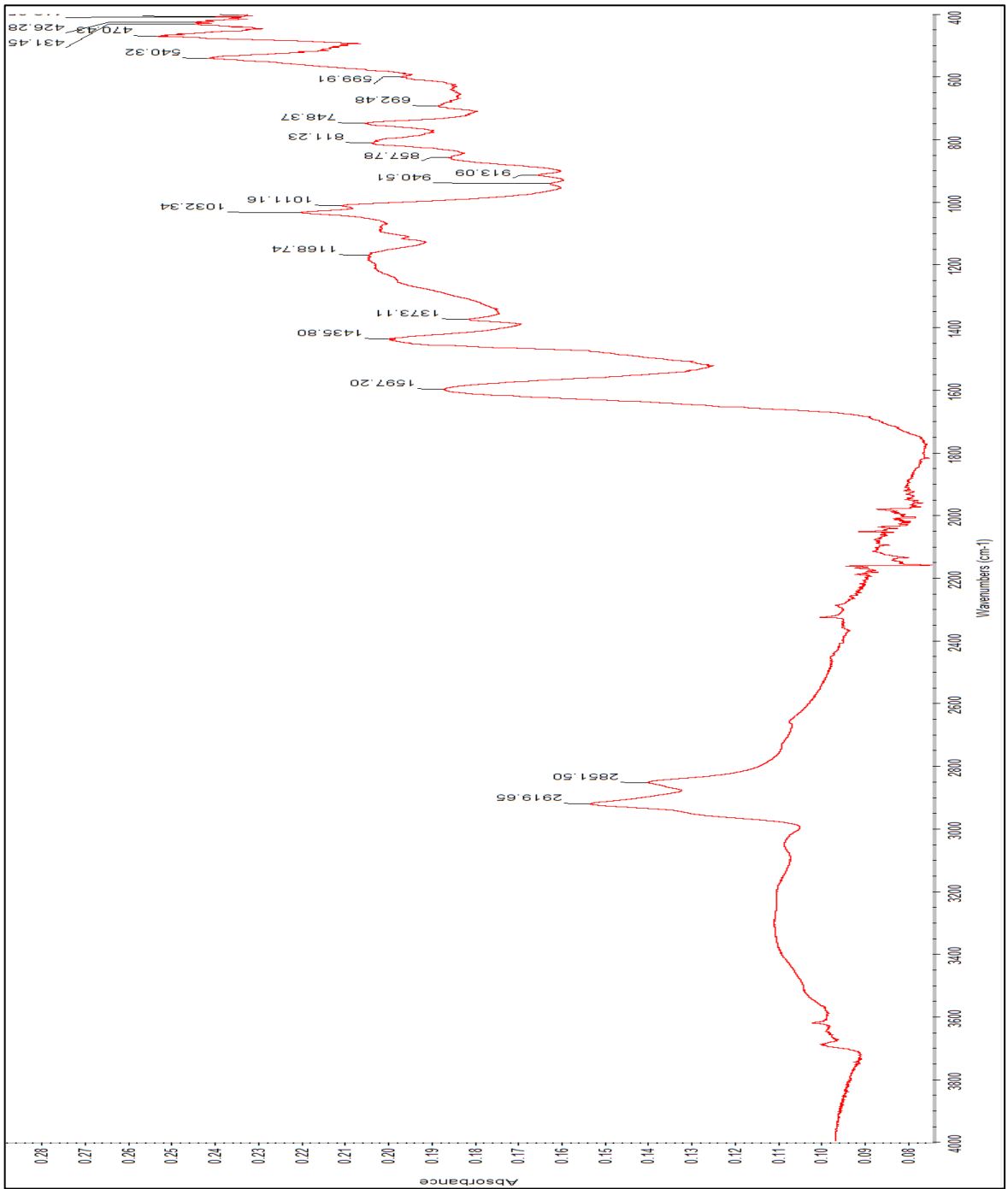
Anexo 10 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH8



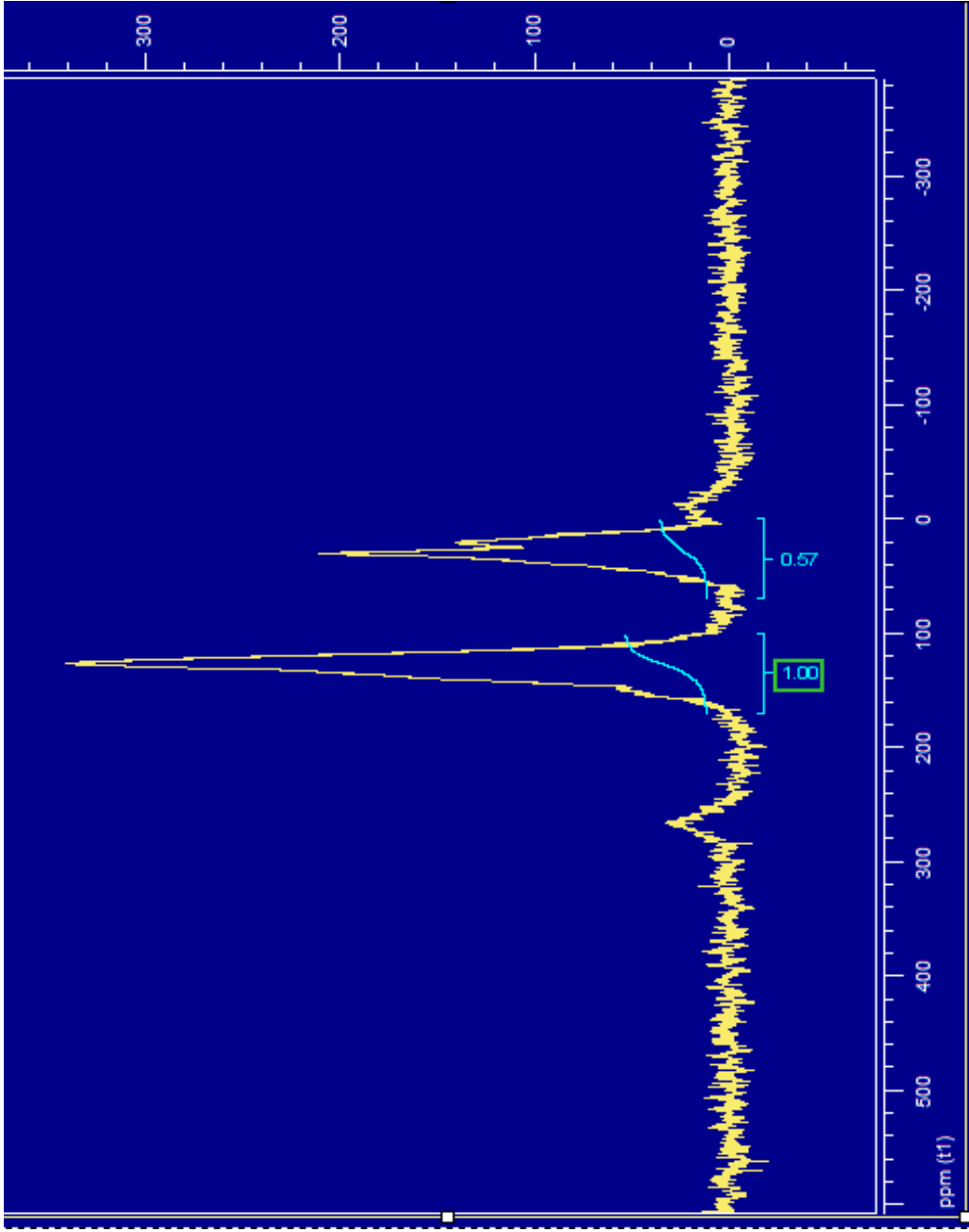
Anexo 11 ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA MUESTRAS TPH11



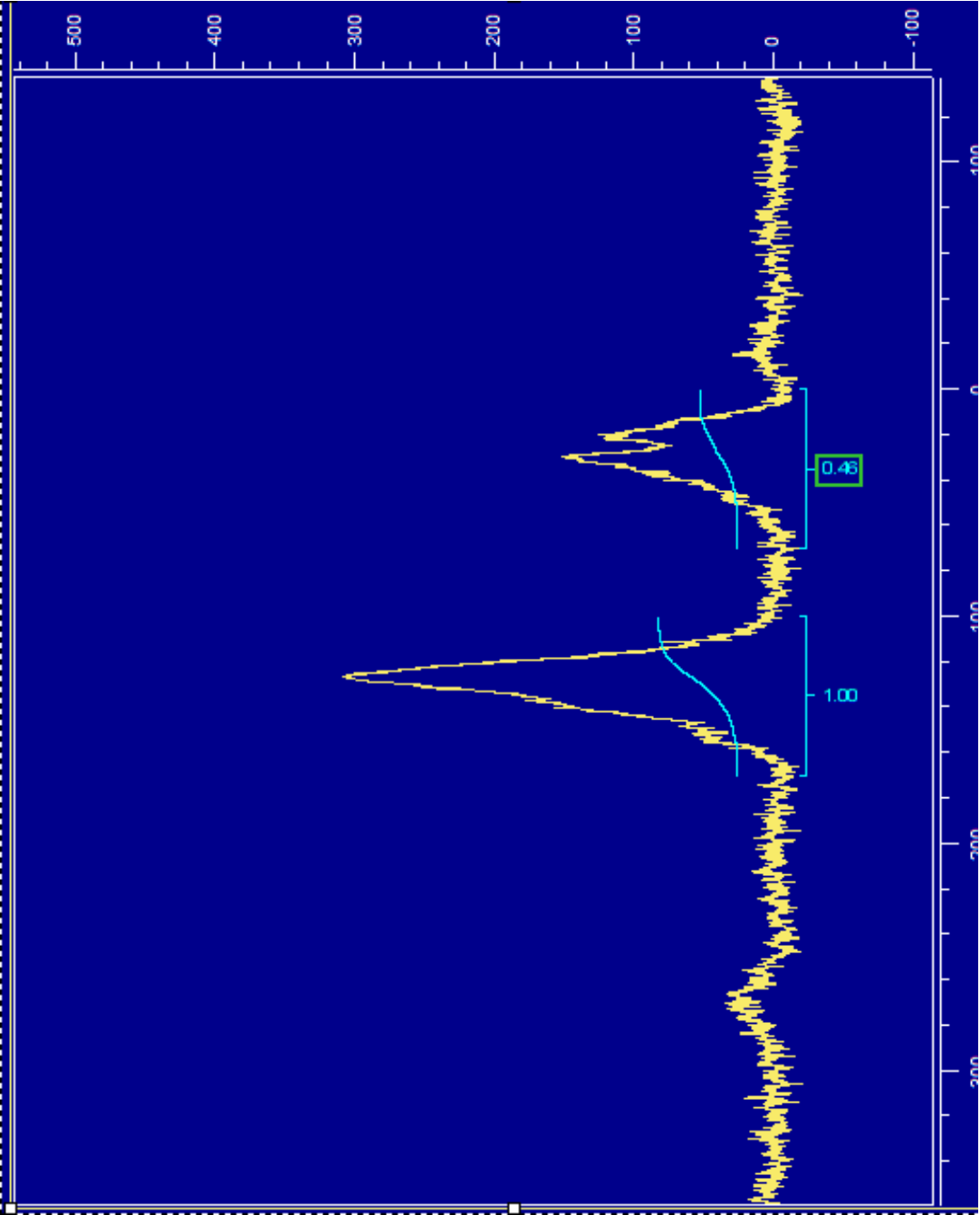
Anexo 12 Espectro de infrarrojo de la muestras TPH14



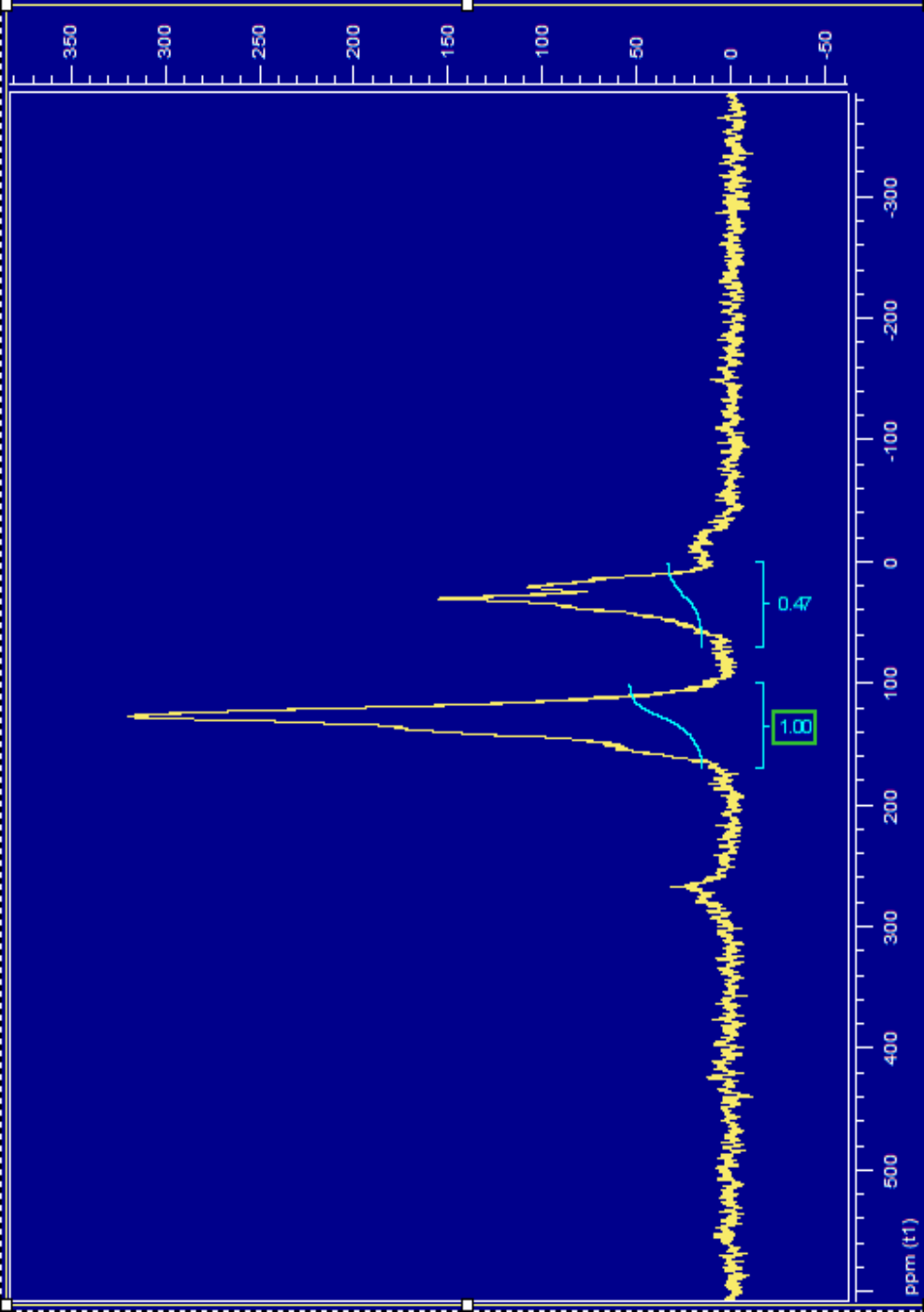
Anexo 13 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH1



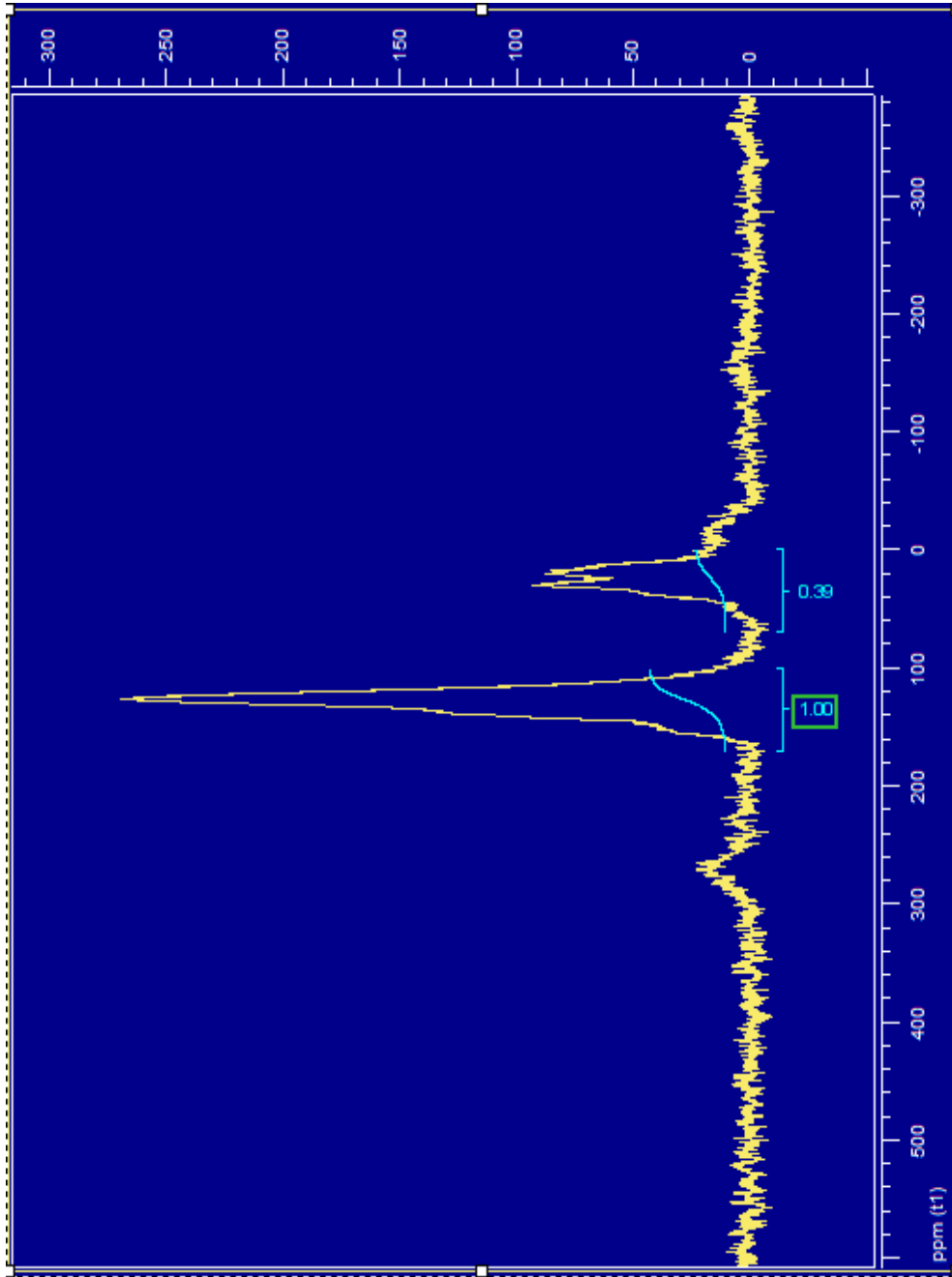
Anexo 14 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH2



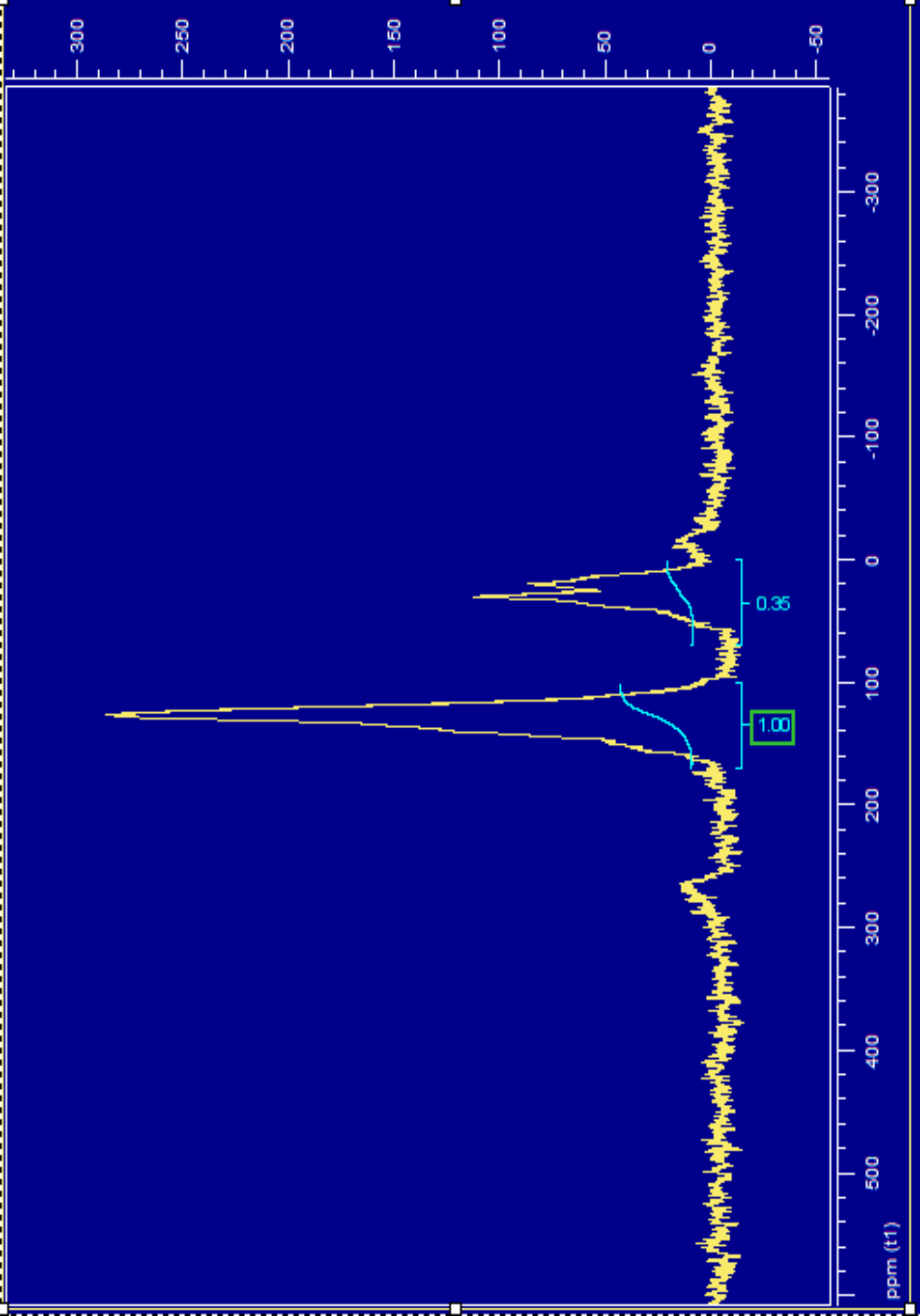
Anexo 15 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH3



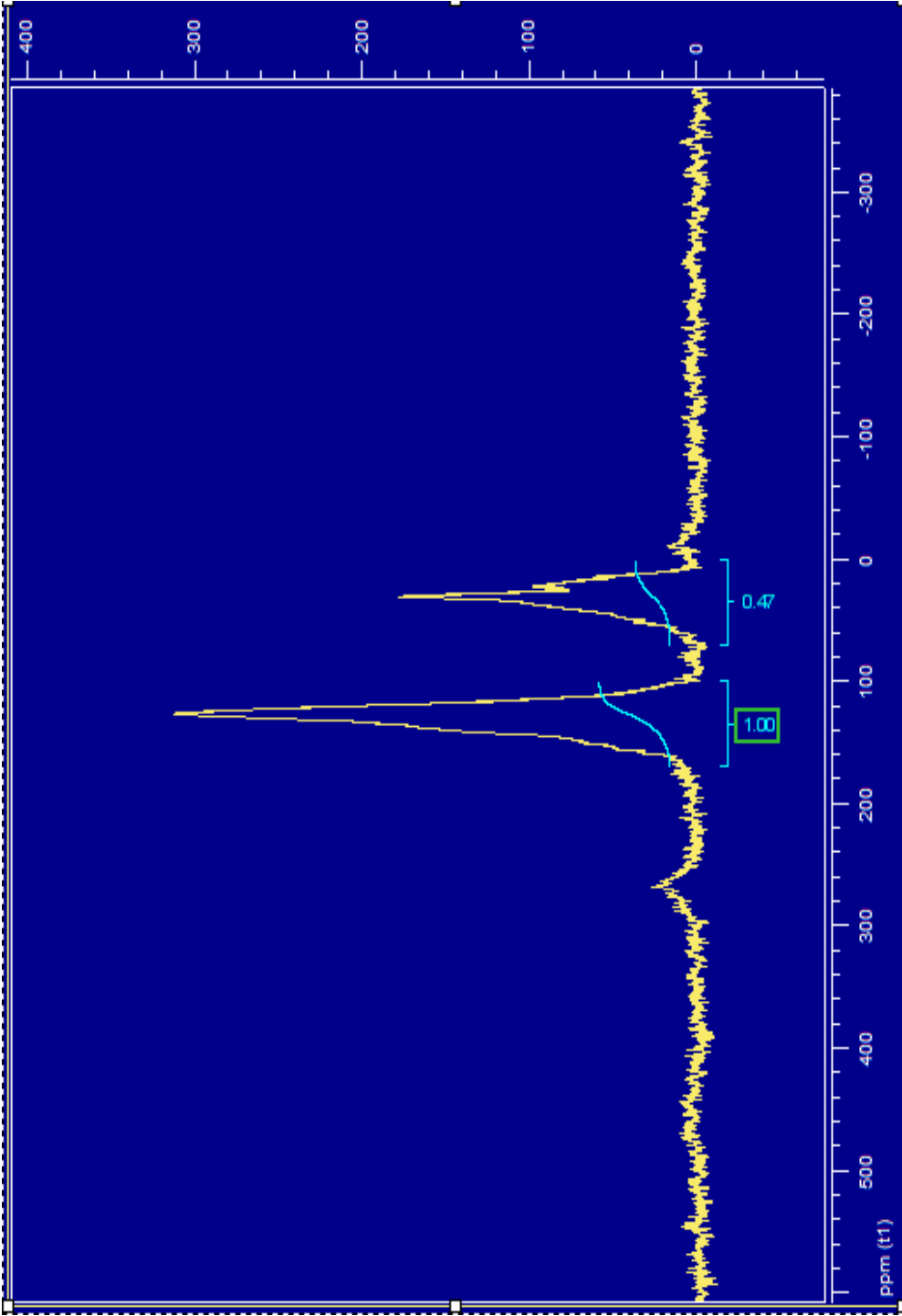
Anexo 16 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH4



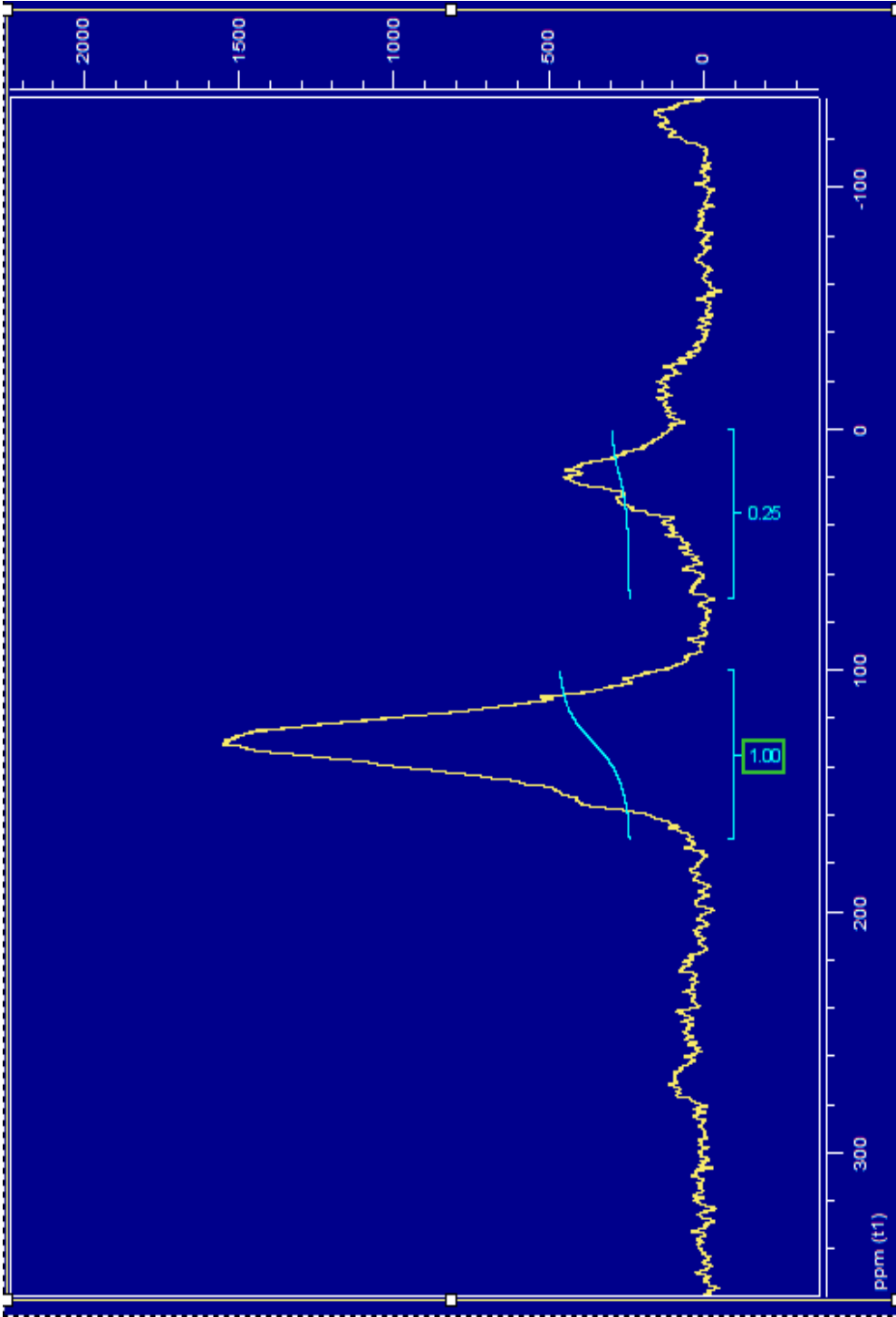
Anexo 17 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH5



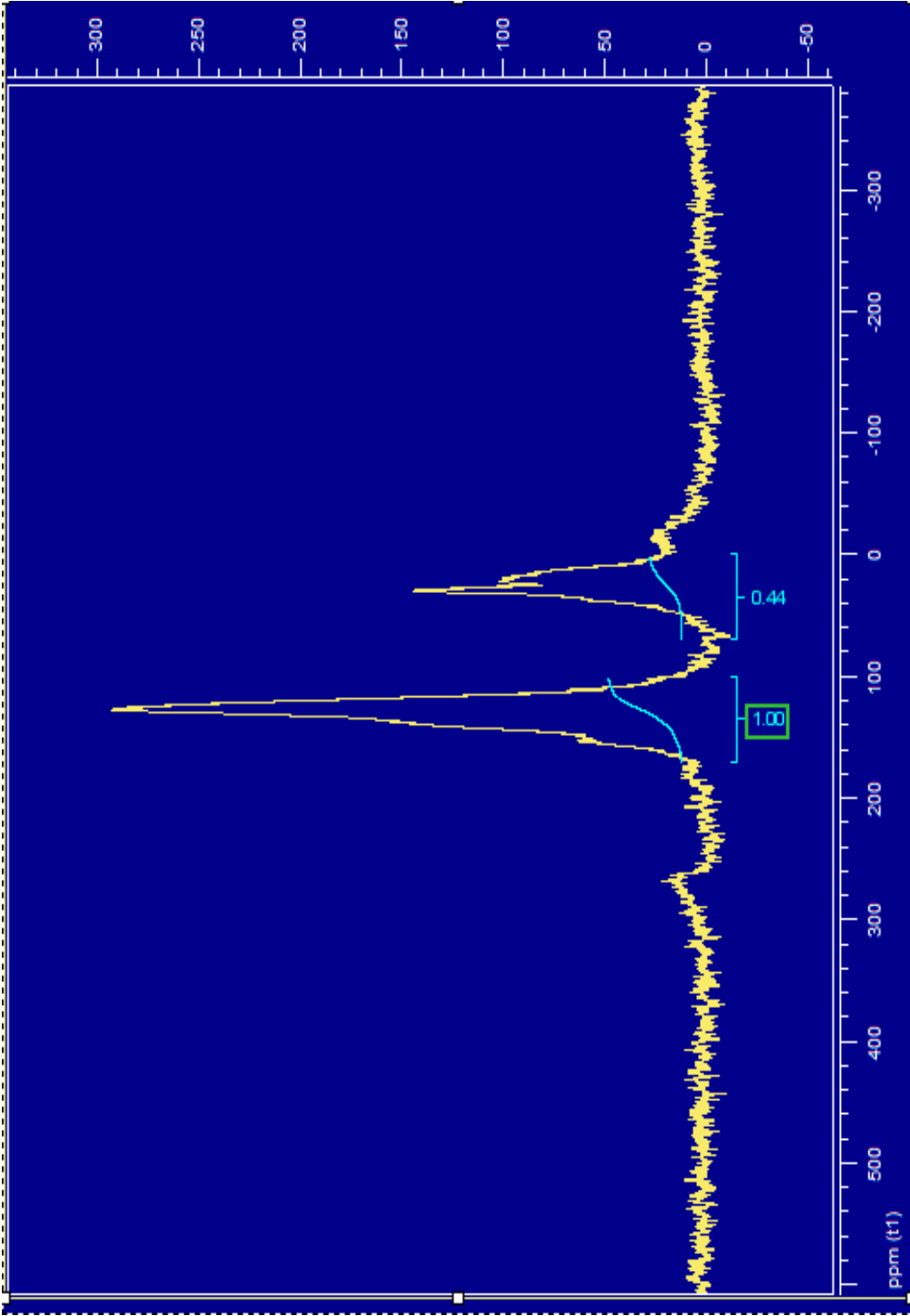
Anexo 18 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH6



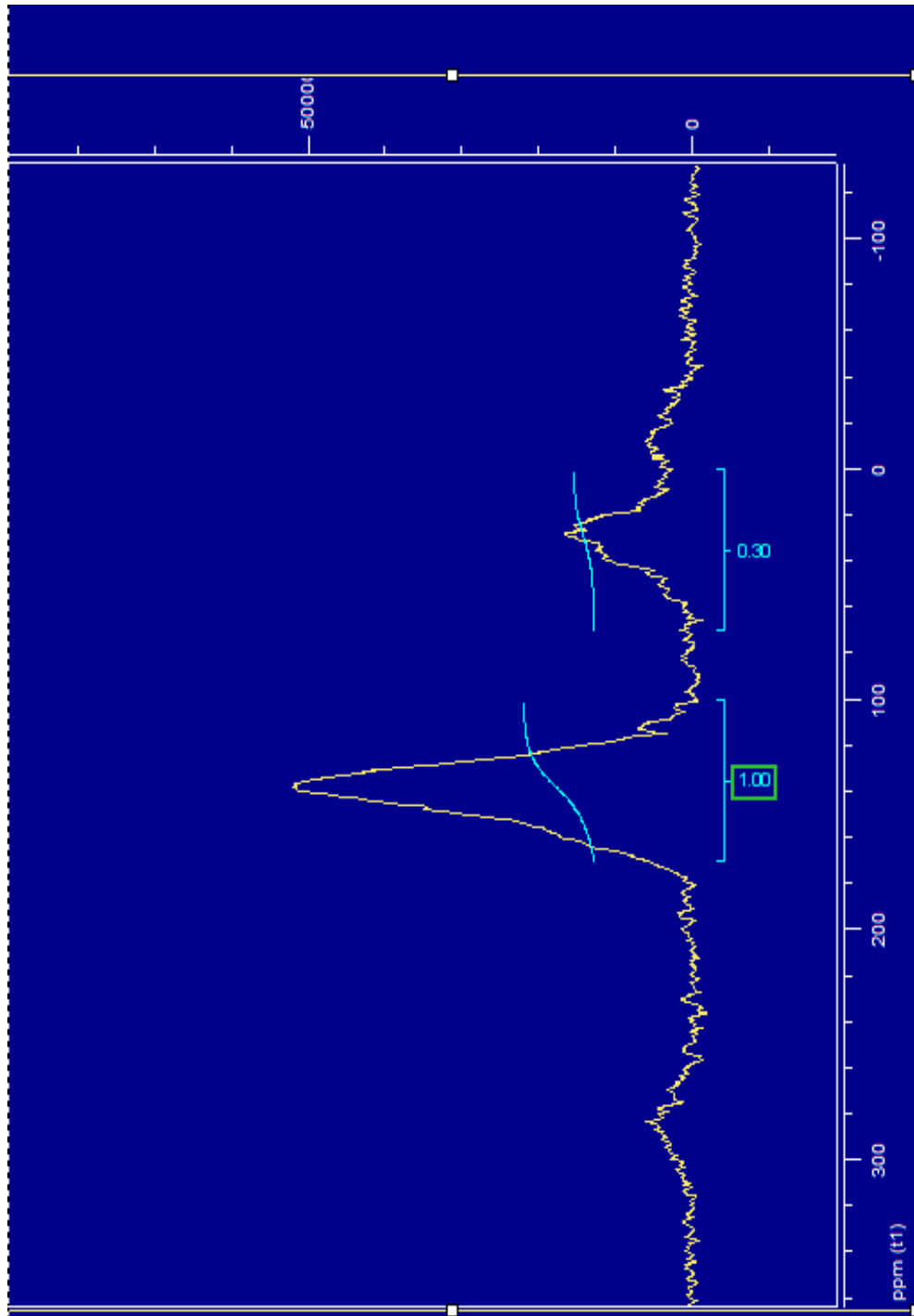
Anexo 19 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH7



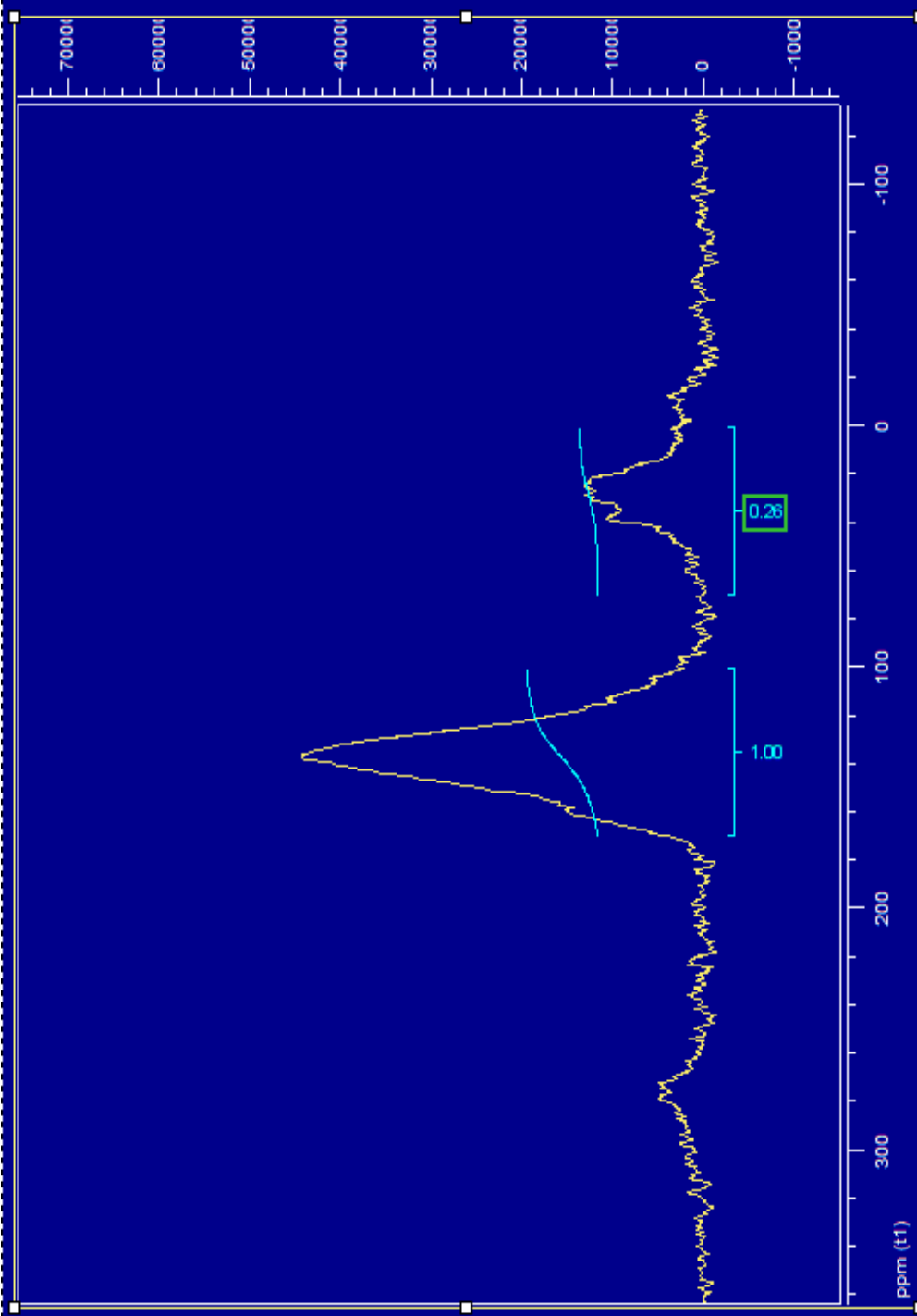
Anexo 20. Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH8



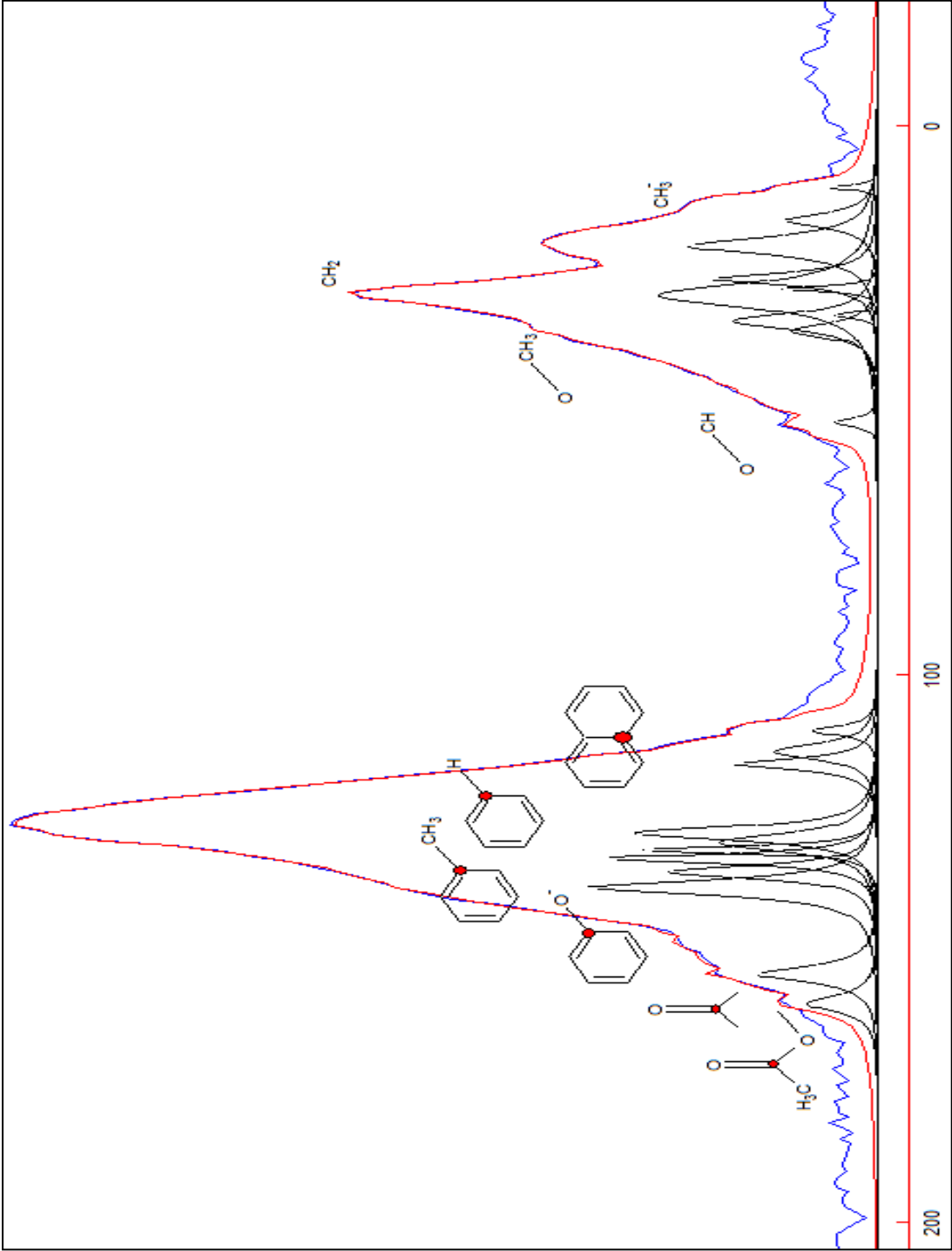
Anexo 21 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH11



Anexo 22 Espectro de resonancia magnética nuclear de la muestras TPH14



Anexo 23 Deconvolución de resonancia magnética nuclear de muestras de manto inferior



Anexo 24 Deconvolución de resonancia magnética nuclear de muestras de manto intermedio

