

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS
DE CARBÓN EN LAS ÁREAS DE UBATÉ Y EL CERREJÓN POR MEDIO DE
CROMATOGRFIA DE GASES.**

YURY ANDREA MARTÍNEZ MEDINA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS
DE CARBÓN EN LAS ÁREAS DE UBATÉ Y EL CERREJÓN POR MEDIO DE
CROMATOGRAFIA DE GASES.**

YURY ANDREA MARTÍNEZ MEDINA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el Título de Química.

Director: Mario García González, Geólogo, Ph.D.

Co-directora: Martha Eugenia Niño, Química, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

BUCARAMANGA

2009

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida que es el don más valioso y preciado del mundo.
A mis padres, Adela y Argemiro, por su gran colaboración para la realización de mis metas y proyectos.
A mis hermanos, Giovanni y Freddy, por su motivación y cuidados.
A mi nonita Dioselina Q.E.P.D., mi nonito José Q.E.P.D. y mi nonita Ana Francisca, por todo su amor y gran alegría. Y a todos mis familiares, por sus consejos y cariño.
A Diego, por su gran sentido del humor, su compañía y su amor.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de Investigación en Geología de Hidrocarburos y Carbones de la Universidad Industrial de Santander y a COLCIENCIAS, por la financiación y realización de este proyecto de investigación 1102-06-17634 RC 325-2005.

Al doctor Mario García González, por su apoyo, paciencia, esfuerzo y orientación incondicional durante el desarrollo de este trabajo.

A la doctora Martha Eugenia Niño, por sus contribuciones y consejos para la realización de este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander, por mi formación académica.

A Jennifer, Jorge y Cesar, por su amistad y apoyo, en mi proceso de formación profesional y como ser humano.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. MARCO DE REFERENCIA | 3 |
| 1.1 MARCO DE ANTECEDENTES | 3 |
| 1.2 MARCO TEÓRICO | 5 |
| 1.2.1 Regiones de estudio | 5 |
| 1.2.2 Reservas potenciales de gas asociado a mantos de carbón en Colombia | 7 |
| 1.2.3 Generalidades de los gases asociados al carbón de las Cuencas de Bogotá y el Cerrejón | 8 |
| 1.2.4 Generación de los GAC | 13 |
| 1.2.5 Almacenamiento de los GAC | 14 |
| 1.2.6 Análisis instrumental : Cromatografía de gases | 15 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL | 19 |
| 2.1 MATERIALES | 19 |
| 2.1.1 Material de referencia certificado | 19 |
| 2.1.2 Material de laboratorio | 19 |
| 2.2 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS | 20 |
| 2.3 ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE CARBÓN | 23 |
| 2.4 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO | 25 |
| 2.4.1 Preparación de las muestras de GAC | 25 |
| 2.4.2 Análisis GC-TCD en la columna HP-PLOT Q | 25 |
| 2.4.3 Análisis GC-FID en la columna HP-1 | 26 |
| 2.4.4 Determinación de las figuras analíticas de mérito para CG | 27 |
| 2.4.4.1 Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención (t_R) y áreas | 27 |
| 2.4.4.2 Evaluación del rango dinámico lineal (RDL), y la sensibilidad del método cromatográfico | 28 |
| 2.4.4.3 Determinación de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.4.4 Evaluación de la exactitud del método para tiempos de retención (t_R) y áreas | 31 |
| 2.4.4.5 Evaluación de la reproducibilidad de los métodos | 32 |
| 2.4.5 Determinación de la composición de los gases asociados a mantos de carbón por cromatografía de gases. | 32 |
| 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 34 |
| 3.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN SEGÚN LA NOMENCLATURA ESTRATIGRÁFICA | 34 |
| 3.2 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO | 36 |
| 3.2.1 Separación de los componentes de los patrones de referencia por cromatografía de gases | 36 |
| 3.2.2 Figuras analíticas de mérito para GC | 38 |
| 3.2.2.1 Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para tiempos de retención (t_R) y áreas | 38 |
| 3.2.3 Evaluación del rango dinámico lineal (RDL) y de la sensibilidad del método | 40 |
| 3.2.4 Determinación de los límites de detección (LD) y límites cuantificación (LC) | 43 |
| 3.2.5 Exactitud del método | 43 |
| 3.2.6 Determinación de la reproducibilidad de los métodos | 45 |
| 3.3 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN POR CROMATOGRAFIA DE GASES. | 46 |
| 4 CONCLUSIONES | 54 |
| 5 RECOMENDACIÓN | 55 |
| BIBLIOGRAFÍA | 56 |
| ANEXOS | 63 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Reservas potenciales de GAC en varias regiones de Colombia. | 8 |
| Tabla 2. Densidades relativas de los gases metano, etano, propano y butano. | 8 |
| Tabla 3. Reacciones químicas para la producción de metano de origen bacterial. | 11 |
| Tabla 4. Composición de los patrones de referencia. | 19 |
| Tabla 5 Composición porcentual de los gases empleados para el cálculo del R_f . | 33 |
| Tabla 6. Muestras de gas, secciones del Triunfo, Lenguaque y Montecristo. | 34 |
| Tabla 7. Muestras de gas, secciones de los campos A1, B1 y C1. | 35 |
| Tabla 8. Repetibilidad de los t_R y las áreas, analizados por GC-FID, Columna HP-1. | 39 |
| Tabla 9. Repetibilidad de los t_R y las áreas, analizados por GC-TCD, Columna HP-PLOT Q. | 40 |
| Tabla 10. Factor de respuesta de los gases evaluados, medidos con el método 1. | 41 |
| Tabla 11. Factor de respuesta de los gases evaluados, medidos con el método 2. | 41 |
| Tabla 12. Prueba t al factor de respuesta. | 42 |
| Tabla 13. Los límites de detección y de cuantificación del FID y TCD. | 43 |
| Tabla 14. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención y áreas de los gases, medidos con el método 1. | 44 |
| Tabla 15. Evaluación de la exactitud en los t_R y áreas de los gases, medidos con el método 2. | 44 |
| Tabla 16. Reproducibilidad de los métodos 1 y 2 para el análisis de los gases. | 46 |
| Tabla 17. Composición de los GAC en las muestras del área de Ubaté de las secciones de Triunfo, Lenguaque y Montecristo. Analizadas con el método 1. | 50 |
| Tabla 18. Composición de los GAC en las muestras del área de Cerrejón de los Campos A1, B1 y C1. Analizadas con el método 1. | 51 |
| Tabla 19. Composición de los GAC en las muestras del área de Cerrejón de los Campos A1, B1 y C1. Analizadas con el método 2. | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Mapa de localización geográfica del área de trabajo en Cundinamarca. | 6 |
| Figura 2. Mapa de localización geográfica del área de trabajo en el Cerrejón. | 7 |
| Figura 3. Proceso de carbonificación. | 10 |
| Figura 4. Diagrama de flujo de la generación de metano bacterial a partir de materia orgánica. | 12 |
| Figura 5. Cantidad de gases generado durante el proceso de carbonificación. | 14 |
| Figura 6. Matriz de carbón que incluye cantidades de gas y agua. | 15 |
| Figura 7. Esquema de un cromatógrafo de gases. | 16 |
| Figura 8. Perfiles cromatográficos de la mezcla de los patrones de referencia de los gases nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, <i>iso</i> -butano y butano, medidos con el método 1. | 37 |
| Figura 9. Perfil cromatográfico de la mezcla del patrón de referencia de los gases metano, etano, propano, <i>iso</i> -butano, butano, <i>neo</i> -pentano, <i>iso</i> -pentano, pentano, hexano y heptano, medido con el método 2. | 38 |
| Figura 10. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área de Ubaté, sección del Triunfo, Lenguazaque y Montecristo, analizadas con el método 1. | 47 |
| Figura 11. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área del Cerrejón, Campo A1, B1 y C1, analizadas con el método 1. | 48 |
| Figura 12. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área del Cerrejón, Campo A1, B1 y C1, analizadas con el método 2. | 49 |

LISTA DE FOTOGRAFIAS

| | Pág. |
|--|------|
| Foto 1. Superficie expuesta del carbón en la cual se realizó el muestreo del canal. gac 12. Sección Montecristo. | 21 |
| Foto 2. Terminación típica de un pozo de gas. | 22 |
| Foto 3. Proceso de carga de las muestras de carbón en los canisters. | 23 |
| Foto 4. Acondicionamiento de los sensores a los canisters. | 24 |
| Foto 5. Almacenamiento de las muestras de gas extraídos de los canisters. | 25 |
| Foto 6. Cromatógrafo de gases <i>Agilent</i> , modelo HP 6890, Series GC System PLUS +. Se indica la programación de la temperatura del horno para análisis en la columna HP-PLOT Q. | 26 |
| Foto 7. Cromatógrafo de gases <i>Agilent</i> , modelo HP 6890, Series GC System PLUS +. Se indica la programación de la temperatura del horno para análisis en la columna HP- 1. | 27 |

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Especificaciones del estándar de referencia SUPELCO y AGAFANO.

Anexo B. Cálculo del factor de respuesta del nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, empleando el método 1.

Anexo C. Cálculo del factor de respuesta del metano, etano, propano, *iso*-butano, butano, *neo*-pentano, *iso*-pentano, pentano, hexano y heptano, empleando el método 2.

Anexo D. Valores de la distribución *t de student* para un 95 % de confianza.

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------------|--|
| BBL | Barril. |
| °C | Grados centígrados. |
| d_f | Espesor de la fase estacionaria, μm . |
| D.I. | Diámetro interno, mm. |
| FID | <i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionización en llama). |
| GC | <i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases, cromatógrafo de gases, según el contexto). |
| GC-MS | <i>Gas Chromatography / Mass Spectrometry</i> (Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas). |
| GAC | Gas asociado a mantos de carbón. |
| GLP | <i>Good Laboratory Practice</i> (Buenas Prácticas de Laboratorio). |
| GN | Gas natural. |
| GNL | Gas natural en estado líquido. |
| L | Longitud, m. |
| LC | Límite de cuantificación. |
| LD | Límite de detección. |
| m | Metros. |
| mm | Milímetro(s). |
| mL/min | Mililitros por minuto. |
| %p/p | Porcentaje peso a peso. |
| PSS | <i>Programmed-split/splitless</i> (programación –split/splitless). |
| QC | <i>Quality Control</i> (control de calidad). |
| RDL | Rango dinámico lineal. |
| SCF | Estándar pies cúbicos. |
| TCD | <i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de conductividad térmica). |
| TCF | Trillones de pies cúbicos de gas (1×10^{12} pies cúbicos de gas). |
| μm | Micrómetro(s). |
| μL | Microlitro(s). |

RESUMEN

TITULO:

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN EN LAS ÁREAS DE UBATÉ Y EL CERREJÓN POR MEDIO DE CROMATOGRFÍA DE GASES.

AUTOR: MARTÍNEZ MEDINA, Yury Andrea. **

PALABRAS CLAVES: Metano, Carbón, Hidrocarburos, Cuenca Ubaté, Área del Cerrejón, Cromatografía de Gases, TCD, FID.

DESCRIPCION:

En la presente investigación se implementaron las metodologías descritas en la norma ASTM D-1945-96 método estándar para el análisis de gas natural por cromatografía de gases, para la determinación y cuantificación en muestras de GAC, en las áreas de Ubaté y el Cerrejón (Colombia). La cuantificación de estos gases se realizó calculando el factor de respuesta (R_f) utilizando patrones de referencia certificados de Supelco y Agafano.

A continuación, se procedió a realizar una evaluación experimental a ambas metodologías empleando como criterio, las figuras de mérito analítica. Los resultados permitieron concluir que el método 1 utilizando TCD resultó ser más rápido mientras, que el método 2 utilizando FID es una técnica más repetible y reproducible; por lo tanto, el método 1, se recomienda para análisis de rutina y donde se requiera el análisis de gases permanentes como el nitrógeno y dióxido de carbono, y el método 2, se recomienda para el análisis donde se requiera mayor precisión, la concentración de los analitos sea mayor y para hidrocarburos livianos en el rango C_1 a C_7 .

Por otra parte, se evaluó la composición total de los gases nitrógeno, dióxido de carbono, metano, hexano y heptano en las muestras de GAC y se encontró que en la mayoría de los pozos del área de Ubaté se presentaban cantidades de nitrógeno de 51,2% a 99,2% p/p, de dióxido de carbono de 1,19% a 16,4% p/p y de metano de 1,0% a 47,5% p/p. Y en el área del Cerrejón se presentaban cantidades de metano de 8,0% a 99,9% p/p, de hexano de 0,03% a 6,5% p/p y de heptano de 0,01% a 7,9% p/p.

* Trabajo de Grado.

** Director: Mario García González, Ph.D., Profesor titular de Geología. Codirector: Martha Eugenia Niño Gómez, Doctora en Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias.

ABSTRACT

TITLE:

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE GASES ASOCIATED WITH COAL MANTLES IN UBATÉ AND CERREJÓN AREAS BY GAS CHROMATOGRAPHY.*

AUTHOR: MARTÍNEZ MEDINA, Yury Andrea. **

KEY WORDS: Methane, Coal, Hydrocarbons, Ubaté Basin, Cerrejón Basin, Gas Chromatography, TCD, FID.

DESCRIPTION:

In the present study were implemented methodologies described in ASTM D-1945-96 standard method for the analysis of natural gas by gas chromatography for the identification and quantification in samples of GAC, in Ubaté and Cerrejón areas (Colombia). The quantification of these gases was done by calculating the response factor (R_i) using certified reference standards from Supelco and Agafano.

Then, we proceeded to perform an experimental evaluation using both methods as a criterion, the analytical figures of merit. The results concluded that the method 1 using TCD was quicker while that of method 2, using FID is a more repeatable and reproducible, therefore, method 1 is recommended for routine testing and analysis where required permanent gases such as nitrogen and carbon dioxide, and method 2 is recommended for analysis where more precision is required, the concentration of analytes is higher and light hydrocarbons in the range C_1 to C_7 .

Furthermore, we assessed the overall composition of the gases nitrogen, carbon dioxide, methane, hexane and heptane in GAC samples and found that most of the wells in the Ubaté area were presented amounts of nitrogen of 51,2% to 99,2% w/w, carbon dioxide 1,19% to 16,4% w/w and methane from 1,0% to 47,5% w/w. And in the Cerrejón area were presented amounts of methane from 8,0% to 99,9% w/w, hexane of 0,03% to 6,5% w/w and heptane from 0,01% to 7,9% w/w.

* Graduation Project.

** Director: Mario García González, Ph.D, Geology's Titular professor. Codirector: Martha Eugenia Niño Gómez, Chemistry Doctor. Chemistry School. Science Faculty.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 10 años la producción de gas asociado a mantos de carbón (GAC) se ha incrementado rápidamente en diferentes partes del mundo, es así, como las reservas de gas no convencional han adquirido gran importancia en el sector hidrocarburífero global.

En Colombia, este tipo de recursos se ha estudiado en las cuencas del Cesar-Ranchería y en la Sabana de Bogotá.

Estudios adelantados previamente en diferentes cuencas colombianas han arrojado resultados interesantes, como, por ejemplo, el realizado por García – González (2001) [1], en la cuenca de Bogotá, el cual muestra un elevado potencial de yacimientos de GAC, equivalente a 6TCF.

En los yacimientos de gases asociados al carbón en la región de Ubaté en la cuenca de la Sabana de Bogotá esta uno de los más importantes distritos mineros de carbón del país, en donde se evidenció la presencia de gas grisú o gas metano.

En estos yacimientos es indispensable conocer la composición de los gases, ya que ésta es determinante para calcular el poder calorífico de los gases asociados al carbón, éste es medido por unidad de volumen y por la cantidad de energía liberada cuando el gas se quema. Estudios de Cortes y Jiménez (2007) [2], indican que la composición química de la fracción de los gases de hidrocarburos está dominada por el metano, sin embargo, la fracción de los gases como el CO₂, O₂, aire, CO, etc., no fue reportada.

Estudios de García González (2005) [3], realizados en la cuenca de Bogotá revelan que los yacimientos de GAC se encuentran a profundidades que fluctúan entre 200 y 1000 m. En estos yacimientos se encuentran presentes gases de diversa composición entre los cuales se han detectado metano conocido por los mineros como gas grisú, etano, propano, butano, *iso*-butano, pentano y condensados, además de CO₂, CO conocidos en la minería del carbón como gas asfixiante, y aire.

Los yacimientos de GAC se encuentran en una estructura típica sinclinal en donde el mecanismo de entrapamiento es la presión hidrostática, la cual impide la migración de los gases hacia la superficie del terreno, este tipo de estructura se ha descrito en la cuenca de Bogotá y en otros lugares de Colombia como el Cerrejón y la Jagua municipio del Cesar.

La escasez de petróleo en el país ha propiciado un aumento considerable en el consumo de gas, lo cual otorga mayor importancia a los recursos energéticos no convencionales, como son los yacimientos de GAC.

El presente trabajo hace parte de la línea de investigación del Grupo de Investigaciones en Geología de Hidrocarburos y Carbones en su tarea de caracterizar la composición de los gases asociados a mantos de carbón en diferentes regiones del país por la técnica de cromatografía de gases.

En este proyecto, se determinó la composición del gas asociado a los diferentes mantos de carbón en el área de Ubaté y el Cerrejón, para precisar las características de los gases de los yacimientos de GAC.

La técnica utilizada para la determinación de la composición química de los gases metano, etano, propano, butano, *iso*-butano, pentano y condensados, además de CO₂, CO, y aire, fue la cromatografía de gases (GC) con detectores de ionización en llama (FID) y detectores de conductividad térmica (TC), ya que es ampliamente usada para medir la composición del gas natural. La determinación de la composición química de los gases asociados a mantos de carbón se realizó utilizando el factor de respuesta para cada uno de los gases, a partir de patrones de referencia suministrados por Supelco y Agafano.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 MARCO DE ANTECEDENTES

1. Geoquímica de los yacimientos de gas asociado a carbón en la cuenca de Bogotá.

Los estudios realizados en la cuenca de Bogotá por Cortes, Y. y Jiménez, M (2007) [2], han demostrado que poseen alta concentración de gas asociado al carbón (GAC). Los resultados del estudio reportan las características geoquímicas de los gases asociados a mantos de carbón de la Formación Guaduas, indicando que la composición geoquímica de los gases de GAC, presentan un control estratigráfico en donde la concentración de los gases metano a butano (C_1 a C_4) aumenta hacia la base de la secuencia estratigráfica de la Formación, mientras que la tendencia del *n*-pentano (C_5) aumenta de base a techo.

2. Estratigrafía, Petrográfica y Geoquímica de la ocurrencia de carbones metalúrgicos del terciario inferior en la cuenca de Bogotá (Formación Guaduas).

En estudios realizados por Moreno, M. y Bueno, L, (2005) [4], se estableció un paralelo entre las características geoquímicas y petrográficas de los diferentes mantos de carbón de la Formación Guaduas con respecto a la posición estratigráfica de los mismos, y la correlación que se pueda presentar entre los ambientes de depósito y las características geoquímicas y petrográficas de los mantos de carbón.

En la metodología se realizó una descripción estratigráfica de la Formación Guaduas en dos secciones del sinclinal Checua-Lenguazaque. En este estudio estratigráfico se describieron los siguientes aspectos: facies litológicas (como la forma, el tamaño, la disposición de los granos de la roca y su composición de minerales), variaciones del espesor de los paquetes de areniscas, lutitas y carbones, patrones de apilamiento, superficies de inundación, y límites entre parasecuencias de la Formación Guaduas. El objeto de este estudio fue establecer un marco estratigráfico de La Formación Guaduas que explicó la relación entre la geometría de los mantos de carbón, la frecuencia de la

ocurrencia de mantos de carbón con respecto a las variaciones del nivel del mar. Los carbones fueron analizados con los siguientes parámetros: análisis de humedad, cenizas, materia volátil (carbono fijo), índice de hinchamiento, carbono orgánico total, azufre total, la petrografía orgánica incluyó, conteo de puntos para macerales y minerales, reflectancia de vitrinita y fluorescencia de los macerales de liptinita y vitrinita. El propósito de este estudio fue establecer la correlación entre las características geoquímicas y petrográficas de los carbones y los ambientes de depósito de los diferentes mantos de carbón.

El aspecto práctico de esta investigación consistió en producir un modelo estratigráfico de la Formación Guaduas que permitió explicar la ocurrencia de mantos de carbones coquizables en la formación, este modelo permitió la localización de nuevos mantos de carbón coquizables los cuales son escasos con relación a mantos de carbón térmico.

3. El potencial de generación de gas y petróleo de los carbones de la Formación Guaduas en Colombia.

El potencial de generación de gas y petróleo de los carbones de la Formación Guaduas fue cuantificado por Valenzuela, A. y García, M. (2003) [5], mediante una serie de experimentos de hidropirólisis. En estas experiencias se empleó una muestra inmadura de carbón con reflectancia de vitrinita (R_o) de 0.6%. La muestra de carbón fue recolectada del sector sur del sinclinal Checua-Lenguazaque, cuenca de Bogotá. En total se realizaron nueve experimentos de hidropirólisis con variación en la temperatura. Los gases generados fueron analizados y cuantificados por cromatografía de gases. Los resultados de las experiencias de hidropirólisis indicaron que los carbones de la Formación Guaduas tienen un excelente potencial generador de hidrocarburos, ya que pueden generar 2400 SCF de gas/ton de carbón y 1.2 BBL de petróleo/ton de carbón. La composición de la fase gaseosa está dominada por metano (65 - 70%) seguida de etano, propano, *iso*-butano y butano.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Regiones de estudio

El área de estudio del presente trabajo de investigación, se encuentra ubicada a 80 Km., al noreste de Bogotá, entre las poblaciones de Nemocón al sur y Fúquene al norte, en el Departamento de Cundinamarca, comprende los municipios de Tausa, Satatausa, Cucunubá, Ubaté y Lenguazaque.

El área está comprendida dentro del flanco noroccidental del sinclinal Checua-Lenguazaque, el cual corresponde a una estructura asimétrica de rumbo noreste – suroeste, dirección predominante en todas las estructuras que comprenden la zona. A nivel de superficie el sinclinal presenta las formaciones Chipaque, Arenisca Dura, Plaeners, Arenisca de Labor y Tierna, Guaduas, Cacho y Bogotá. Los mantos de carbón se encuentran en la Formación Guaduas, siendo está la de mayor importancia para el desarrollo de la investigación (Figura 1).

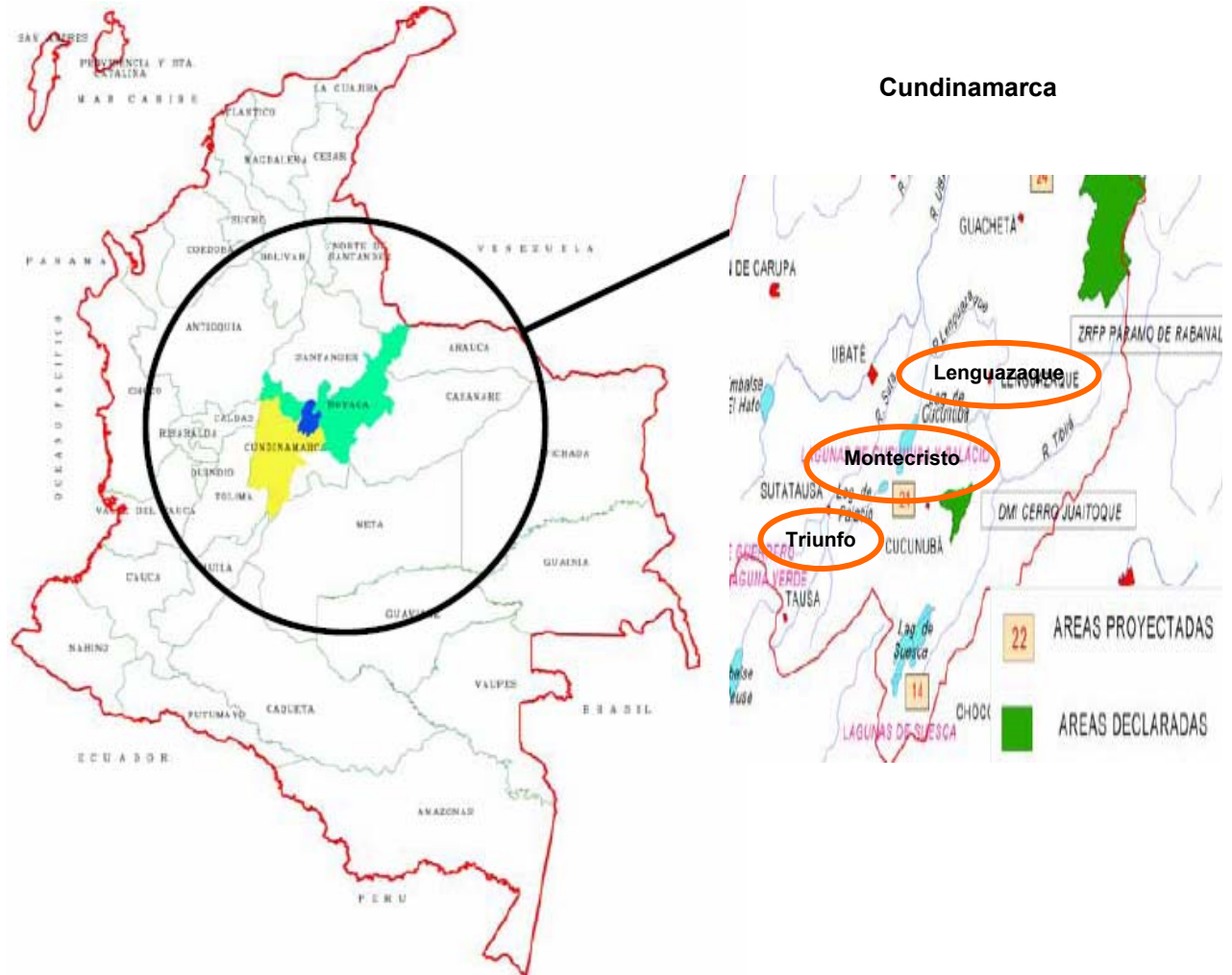


Figura 1. Mapa de localización geográfica del área de trabajo en Cundinamarca.

El área del Cerrejón [6] abarca un área de más de 50.000 km² al noreste de Colombia. Se encuentra al sur La Falla de Oca. Es limitado al oeste y norte por el Mar Caribe, y al este por la frontera con Venezuela (Figura 2).

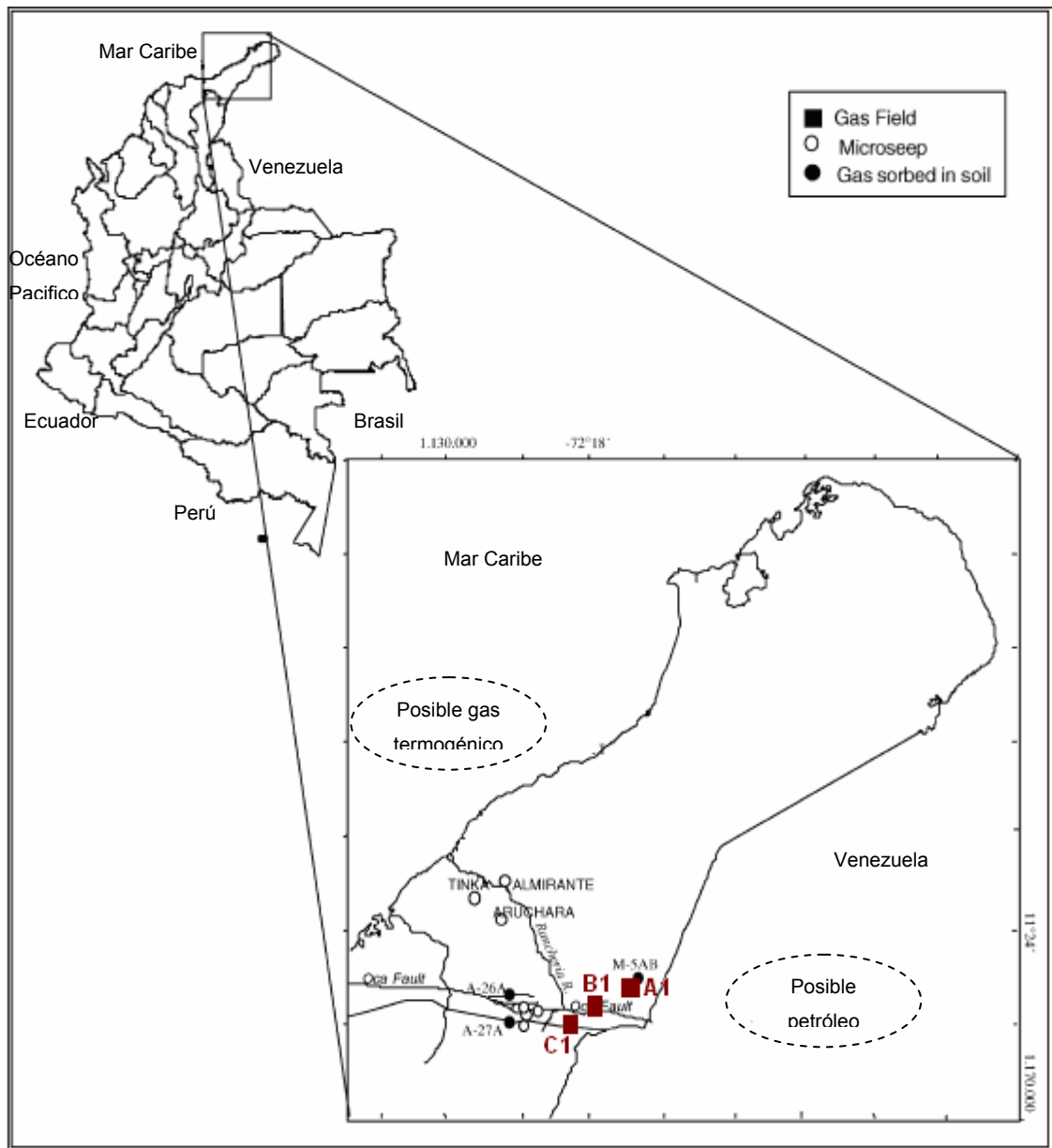


Figura 2. Mapa de localización geográfica del área de trabajo en el Cerrejón [7].

1.2.2 Reservas potenciales de gas asociado a mantos de carbón en Colombia

Los principales yacimientos de GAC [3] en Colombia están localizados en las cuencas de la Cordillera Oriental, Cesar- Ranchería y Valle del Cauca en donde se dan condiciones geológicas ideales para la acumulación de trampas de gas estructural que pueden

contener campos de gas con reservas superiores a 1 TCF; la Tabla 1 reporta algunas de las reservas de gas asociado al manto de carbón en Colombia [8].

Tabla 1. Reservas potenciales de GAC en varias regiones de Colombia [3].

| Cuenca | Reservas de carbón (Toneladas) | Formación geológica con carbón | Recurso de GAC en pies cúbicos de gas |
|--------------|---|--------------------------------|---|
| Bogotá | $1,21 \times 10^{10}$ | Guaduas | $6,06 \times 10^{12}$ |
| Catatumbo | $2,32 \times 10^{08}$ | Barco/Cuervos/Carb. | $1,16 \times 10^{11}$ |
| Cesar | $2,52 \times 10^{09}$ | Cuervos | $1,26 \times 10^{12}$ |
| Ranchería | $3,45 \times 10^{09}$ | Cerrejón | $1,73 \times 10^{12}$ |
| Valle Cauca | $1,33 \times 10^{08}$ | Guachinte/Ferreira | $6,65 \times 10^{10}$ |
| Total | $5,54 \times 10^{11}$ | | $9,23 \times 10^{12}$ |

Tabla 2. Densidades relativas de los gases metano, etano, propano y butano [9].

| GAS | Densidad relativa (aire =1,3) |
|---------|-------------------------------|
| Metano | 0,55 |
| Etano | 1,04 |
| Propano | 1,52 |
| Butano | 2,01 |

Densidad absoluta: Masa que tiene una unidad de volumen de la sustancia.

Densidad relativa: Relación entre la densidad absoluta del gas y la densidad del aire.

El gas natural es menos denso [9] que el aire al contrario de lo que le sucede al propano y al butano.

1.2.3 Generalidades de los gases asociados al carbón de las Cuencas de Bogotá y el Cerrejón

Los gases asociados al carbón o los gases naturales son un combustible de origen fósil que se extrae del subsuelo y es más ligero que el aire (Tabla 2). Este combustible ocupa el tercer lugar en el *ranking* de fuentes de energía más utilizadas en el mundo y representa la quinta parte del consumo energético mundial [10-12]. Los mantos de carbón

con acumulaciones de metano se encuentran en todos los continentes, pero apenas hace pocos años se inicia su aprovechamiento como reserva energética [11,13]. El gas asociado al carbón está compuesto por más de un 90% de CH₄ (metano), por lo que se encuentra compitiendo en el mercado bajo condiciones similares a las de otros tipos de yacimientos de gas. Muchos mercados están apuntando a la búsqueda de nuevas fuentes no convencionales de gas para atender la creciente demanda de este hidrocarburo [14-15].

El gas se produce como resultado del proceso de carbonificación que se presenta a partir de la turba (material orgánico compacto, de color pardo oscuro y rico en carbono) y que finaliza con el carbón, el cual va generando al mismo tiempo grandes cantidades de gas, que es almacenado en la matriz del carbón [2,16].

El gas natural empacado en el carbón se encuentra en la naturaleza bajo tierra, éste gas está cubierto por capas impermeables que impiden su salida al exterior y se puede encontrar acompañando al crudo en pozos petrolíferos (gas natural asociado) o bien en yacimientos exclusivos de gas natural (gas natural no asociado) [2,11,15,17-19].

El gas natural es una mezcla de gases, cuyos componentes principales son hidrocarburos gaseosos [15,17-20]. El gas que se encuentra en mayor proporción es metano en este tipo de yacimientos [20-21], sin embargo, se encuentran pequeñas cantidades de otros gases tales como etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano y dióxido de carbono en la matriz del carbón como resultado de diversos procesos físicos y químicos [2].

El carbón se forma a partir de material rico en carbono por alteración química y térmica de restos orgánicos como plantas [22-23]. Durante este proceso, llamado de carbonificación (Figura 3), se generan productos que incluyen agua, metano y dióxido de carbono. Con el aumento del rango del carbón (maduración) desde la turba hasta la antracita, se generan cerca de 113 m³ (5000 pies cúbicos) de metano por tonelada, pero este volumen excede la capacidad de almacenaje del carbón, que con metano adicional desprendido durante el proceso de entierro, migra y se acumula en los yacimientos arenosos tradicionales que acompañan los mantos de carbón.

Después de generado el metano durante el proceso de la carbonificación, éste se almacena en el carbón como una capa monomolecular adsorbida sobre las superficies internas de la matriz del carbón [11,22]. La cantidad de metano adsorbida puede ser significativa, puesto que las moléculas están empaçadas y el carbón tiene una gran área de superficie interna, más de $93 \times 10^6 \text{ m}^2$ (1×10^9 pies cuadrados) por tonelada. Como resultado, el carbón puede contener dos o tres veces más gas que el mismo volumen de un yacimiento arenoso.

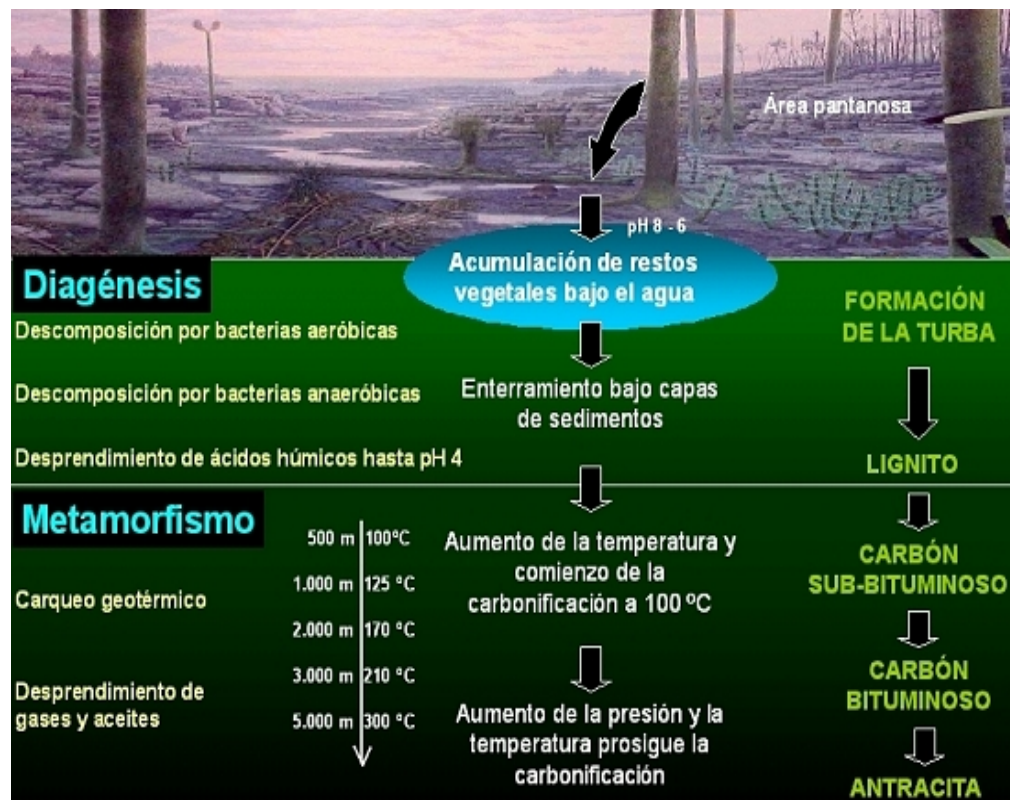


Figura 3. Proceso de carbonificación [24].

Dos importantes procesos naturales son conocidos en la formación de metano en importantes cantidades. Estos dos procesos son: 1). El proceso biogénico o bacteriogénico [22,25] en donde el gas es producido por la actividad bacteriana en la materia orgánica; y 2). El proceso termogénico [25,11,15,17-19,22] en el cual el gas es generado por la degradación térmica de la molécula de kerógeno [11,15,17-19,22,26].

En el proceso bacteriogénico la producción de metano es controlado por factores físicos, químicos y biológicos. El metano producido depende del tipo y disponibilidad de materia orgánica durante la descomposición.

Las principales reacciones químicas para la producción de metano de origen bacterial son: 1). La reducción del dióxido de carbono y hidrógeno; y 2). La fermentación del anión acetato. La mayoría del metano biogénico se genera por reducción del CO₂. Otras especies de bacterias generan metano a partir de la reducción del formiato como se indica en la reacción de la Tabla 3. En la Figura 4 se ilustra el diagrama de flujo de la generación de metano bacterial a partir de la fermentación o de la reducción de CO₂ en dos condiciones geoquímicas diferentes. Éstas son la presencia o ausencia del ion sulfato [25].

Los otros tipos de reacciones químicas que generan metano, indicadas en la Tabla 3 son empleados por un reducido número de bacterias.

Tabla 3. Reacciones químicas para la producción de metano de origen bacterial [25].

| Sustratos metanogénicos | Reacción | ΔG(kJ/mol) |
|-------------------------|---|------------|
| Dióxido de carbono | $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -139 |
| Formiato | $4\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{HCO}_3^-$ | -127 |
| Metanol | $4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -103 |
| <i>m</i> -metilamina | $4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$ | -102 |
| Acetato | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ | -28 |
| Dimetil sulfuro | $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.5\text{CH}_4 + 0.5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ | -74 |

El metano generado por procesos termogénicos se da a temperaturas superiores a los 80°C en donde las bacterias no están presentes en el carbón. A estas temperaturas, el metano es producido por el rompimiento de enlaces metálicos de la molécula del kerógeno. La mayoría de las acumulaciones comerciales del gas metano asociado al carbón son de origen termogénico [25].

El metano generado migra hacia rocas reservorio adyacentes o hacia la superficie o queda atrapado en los microporos del carbón debido a procesos de absorción o adsorción [2].

La velocidad de producción del gas metano de carbón (GMC) [27] es producto de varios factores que varían de una cuenca a otra, desarrollo de permeabilidad por fracturas, migración del gas, maduración del carbón, distribución del carbón, estructura geológica, tipo de terminación de los pozos, manejo de la producción del agua. En aquellas áreas donde en las estructuras geológicas han ocurrido fallas localizadas, tienden a inducirse fracturas naturales las cuales incrementan las vías de producción dentro de las vetas.

1.2.4 Generación de los GAC

Como se mencionó anteriormente, el gas asociado a mantos de carbón es producido a partir de dos fuentes: biogénica y termogénica. La generación del gas biogénico ocurre cuando la temperatura del carbón alcanza los 50°C, debido al enterramiento, aumento de presión y un tiempo adecuado. Para este mismo tiempo cerca de dos terceras partes de la humedad han sido expulsadas y el carbón ha alcanzado el rango de subbituminoso (ver, Figura 5) [11, 28].

A temperaturas por encima de 80°C, se inicia la producción de gas termogénico, la cual se da como consecuencia del alto gradiente geotérmico y del excesivo enterramiento, es así como se produce dióxido de carbono, nitrógeno, metano, propano, butano y agua. En este punto la cantidad de carbón o materia volátil, rica en hidrógeno y oxígeno, ha incrementado haciendo que el carbón alcance rangos de bituminosos (ver, Figura 5) [11,16].

Después que la temperatura excede los 99°C, la producción de dióxido de carbono incrementa con una pequeña producción de metano. En carbones de altos rangos de bituminosos volátiles, cuando la temperatura está alrededor de los 121°C la generación de dióxido de carbono es mayor que la de metano [15].

El principal contaminante del metano asociado al carbón es el N₂. Las emisiones de nitrógeno se inician como amoníaco (NH₃) alrededor de los 120° y después de exceder ésta temperatura se elimina como N₂. El CO₂, aunque aparece como el principal componente del gas termogénico inicial, está presente en cantidades variables, pero normalmente pequeñas, y con la característica de ser muy soluble en el agua [16]. El CO₂

puede tener diferentes orígenes, por descarboxilación térmica, devolatilización del carbón, destrucción térmica de carbonatos y degradación bacteriana, entre otros [29].

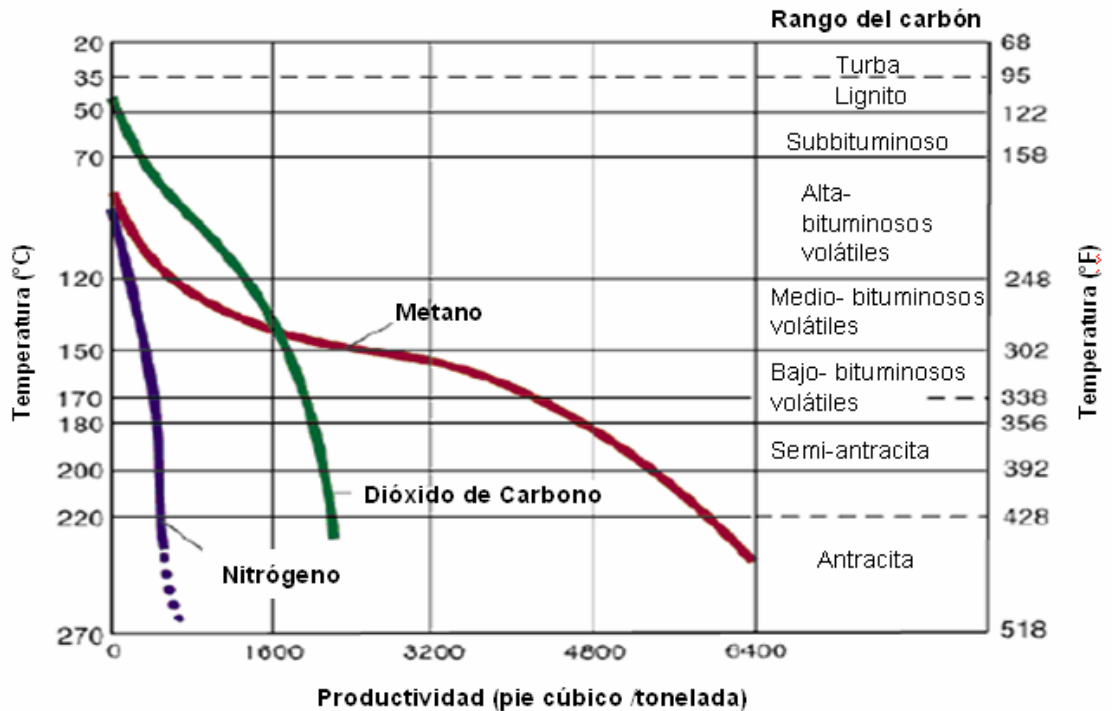


Figura 5. Cantidad de gases generados durante el proceso de carbonificación [2].

1.2.5 Almacenamiento de los GAC

Los yacimientos de GAC constituyen reservorios de gas no convencionales, debido a las cantidades de gas y la manera en la cual éste se almacena. En reservorios convencionales el gas en areniscas o carbonatos se encuentra libre o disuelto, mientras que en los yacimientos de GAC un 98% del gas se encuentra absorbido [29]. El gas absorbido se encuentra en capas monomoleculares sobre la superficie interna del carbón, mientras que el gas disuelto y libre, se encuentra en las fracturas y poros, en donde también hay agua (Figura 6), debido a que el carbón es un sólido microporoso, éste presenta una gran área superficial y, por tanto, tiene una alta capacidad para almacenar gas, mucho más que las areniscas o rocas convencionales en el almacenamiento.

Debido a que la absorción de gas está demarcada por el carbón, se tiene que a medida que el rango del carbón aumenta desde la turba hasta la antracita, el contenido de gas será más alto, y la estructura y el tamaño de los poros del carbón controlan el volumen y la velocidad a la cual el gas puede ser desprendido.

En general, se puede afirmar, que los mantos de carbón son fuente del gas y reservorio del mismo.

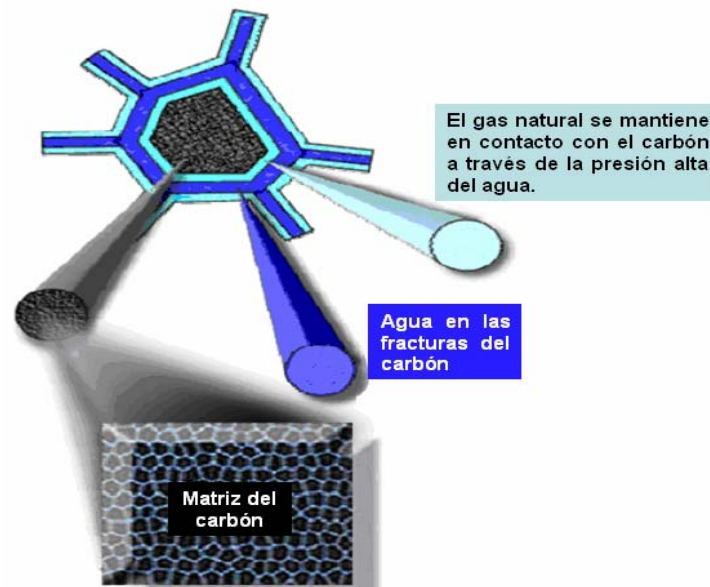


Figura 6. Matriz de carbón que incluye cantidades de gas y agua [2].

1.2.6 Análisis instrumental : Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija y otra móvil. En cromatografía gaseosa, la fase móvil es un gas que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija [34-37,39,58]. Esta fase fija puede ser una película líquida delgada que recubre un sólido particulado o las paredes de la columna (cromatografía gas-líquido o CGL). El proceso que produce la separación es la partición de los mismos entre las fases líquida y gaseosa [30].

La cromatografía de gases descrita por James y Martin en 1952, es un método de separación, que se usa ampliamente en investigación, química aplicada, tecnología del petróleo, control ambiental y medicina, entre otras áreas [31-33].

La muestra es transportada por la columna, por el flujo de fase inerte, fase móvil gaseosa (helio), que proviene de cilindros provistos con válvulas reductoras de presión. La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía de gases, es la selección de la fase estacionaria de la columna [34-37]. El cromatógrafo de gases (Figura 7) contiene un puerto de inyección en el cual la muestra se introduce con una microjeringa a través de un *septum* de goma. Allí se produce la vaporización instantánea de la misma y su introducción en la corriente de gas. La columna se halla dentro de un horno, lugar en donde hay una amplia posibilidad de programar la temperatura, para que se realice la separación de los componentes de la muestra [38].

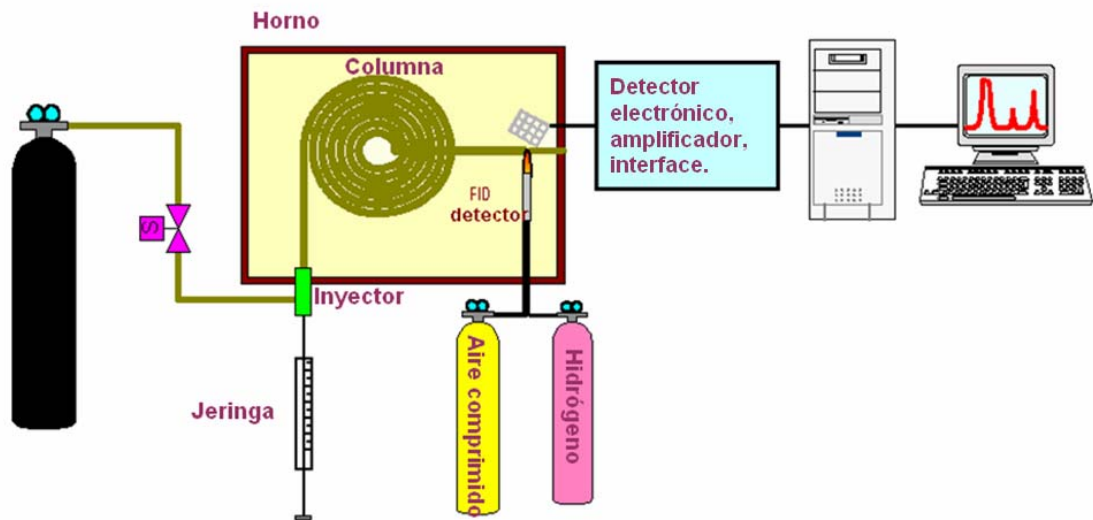


Figura 7. Esquema de un cromatógrafo de gases [32].

Las columnas capilares contienen una fase estacionaria, que es adsorbida sobre la superficie de un sólido inerte [34,35,39].

El material de soporte de las columnas empaquetadas debe ser capaz de tolerar altas temperaturas (hasta 350°C), presiones moderadas (hasta 5 atm), ser inerte y disponible en tamaños de partícula diferentes [34,35,39].

Un método muy utilizado para el análisis de gas natural es la cromatografía de gases con un sistema de detección el cual consiste en un detector de conductividad térmica (TCD) y

un detector de ionización de llama (FID) [10,40,41]. Una característica de este método es que se pueden analizar varios componentes presentes en una misma muestra con diferentes columnas y detectores cromatográficos. El TCD es utilizado habitualmente para medir el aire, monóxido de carbono, nitrógeno, dióxido de carbono, agua y sulfuro de hidrogeno, el TCD y FID son utilizados para el análisis de hidrocarburos de bajo peso molecular (hasta C₇) [10]. La respuesta del GC se calibra utilizando un conjunto de gases de referencia [40-42], con valores de composición certificados para cada componente. Se obtiene una gráfica para hallar el factor de respuesta para cada uno de los componentes calculando por regresión la medida del área de los picos y los valores certificados de los patrones de referencia. Se determinan las figuras analíticas de mérito para los métodos utilizados [10,40].

En este trabajo, se utilizó un modelo cromatográfico (método 1 y 2) basado en la norma ASTM D- 1945-96 [43], este modelo cubre la determinación de la composición química del gas natural.

Una de las mayores fuentes de incertidumbre en este tipo de análisis resulta de las variaciones en la cantidad de gas inyectado en el GC. Estas variaciones se conocen como variaciones en el "tamaño de la muestra" y están fuertemente correlacionadas con las condiciones ambientales, en particular, con la presión del ambiente, la temperatura del bucle de muestreo, y el flujo de muestreo. Además, algunos cambios en las condiciones instrumentales, como cambios en el detector, pueden producir variaciones en el aparente tamaño de la muestra [40,44,45].

Otros parámetros físicos importantes incluyen el tamaño de partícula (entre más pequeños sean los tamaños de partícula proporcionan más platos teóricos), la porosidad y el área de la superficie (un área de la superficie más grande que es determinada por la porosidad requerirá que más fase líquida alcance una capa completa), y la densidad del empaquetado [34,38,46].

También hay una dependencia de la temperatura programada en el *split* usando la técnica PSS (programada-*split/splitless*); el modo de inyección con la técnica PSS, afecta la introducción de volúmenes grandes de muestra para una mezcla de alcanos en el GC con

columna capilar. En la literatura [34-35], se encuentra información sobre diferentes factores como la velocidad de inyección, presencia de adsorbente en el *liner*, el diámetro interno del *liner*, la temperatura inicial y final del inyector, la velocidad de flujo del *split* inicial y el tiempo del *split*, y cómo afectan la señal cromatográfica de compuestos diferentes [34-35].

El análisis de hidrocarburos alifáticos de matrices ambientales es difícil porque con frecuencia son encontrados en niveles de trazas. Esto requiere de una optimización cuidadosa que reduzca al mínimo las pérdidas de hidrocarburos volátiles y disminuya la discriminación de algunos compuestos sobre otros [41]. La fuente principal para probar la discriminación es producida por vaporización selectiva de la aguja de la jeringa cuando es colocada en un inyector caliente [38,47].

Los detectores más útiles en GC son los detectores de conductividad térmica y de ionización en llama; son detectores excelentes para los tipos rutinarios de análisis, por ejemplo, en el control de calidad (QC). La única desventaja de estos detectores consiste en que ellos no son muy específicos [9,37-38,40]. El TCD es aplicable a todo tipo de componente y su rango mínimo detectable es de 10^{-6} a 10^{-7} g, el FID es aplicable para el análisis cuantitativo de compuestos orgánicos y su rango mínimo detectable es de 10^{-12} g [59].

El detector produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de muestra inyectada al cromatógrafo, a medida que cada componente separado fluye a través de él. Esa señal es enviada al registrador que realiza un gráfico de área en función del tiempo (cromatograma) [46,48-49].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1 Material de referencia certificado. Los patrones de referencia certificados, fueron obtenidos de *Scott Specialty Gases* (SUPELCO, *Bellefonte*, EE.UU.), con N° de Lote: 828901L, con caducidad el 7 de noviembre del 2010 y con una precisión analítica de +/- 0.5%. y de AGAFANO S.A.(Bogotá, Colombia), con N° de Cilindro: CC302312; con caducidad el 22 de octubre del 2010 y con un nivel de confianza del 95% (ver Anexo A). En la Tabla 4 se describe la composición de los patrones de referencia suministrados por Supelco y Agafano.

Tabla 4. Composición de los patrones de referencia.

| SUPELCO | |
|--------------------|--------------------------------|
| Sustancia | Porcentaje peso a peso (% p/p) |
| Metano | 76,619 |
| Etano | 5,587 |
| Propano | 2,375 |
| iso- Butano | 1,243 |
| n- Butano | 1,259 |
| neo- Pentano | 0,595 |
| iso- Pentano | 0,587 |
| n- Pentano | 3,885 |
| n- Hexano | 0,232 |
| n- Heptano | 0,108 |
| Dióxido de carbono | 7,126 |
| Nitrógeno | 0,385 |

| AGAFANO | |
|-----------|--------------------------------|
| Sustancia | Porcentaje peso a peso (% p/p) |
| Nitrógeno | 99.052 |

2.1.2 Material de laboratorio. Se utilizó una jeringa para inyección especial de gases de 100µL de *Agilent Technologies, Analytical Science Pty. Ltd. SGE (Melbourne, Australia)*, con una precisión y reproducibilidad (volumen desplazado) +/- 1%. Los canister fueron

suministrados por el Centro Internacional de Física (CIM), (Universidad Nacional de Colombia), de 50 cm de longitud y 10 cm de diámetro interno. Bolsas Tedlar capacidad 1L, suministrado por SUPELCO, ref. 24633. Viales de vidrio, *BD Vacutainer Serum* de 10 mL, suministrado por *BD Franklin Lakes NJ USA*, ref. 366430, lote 7178923. Aguja *sterile vacutainer*, suministrado por *BD Franklin Lakes NJ USA*, ref. 1141102.

2.2 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras de gases asociadas a mantos de carbón de las cuencas de Ubaté y el Cerrejón, saturadas en gas, fueron recolectadas durante la realización del trabajo de tesis de Cortes y Jiménez (2007) [2].

Esta etapa constó de cuatro salidas de campo [2], dentro de las cuales se realizó:

1. Reconocimiento a detalle del área de trabajo, haciendo especial énfasis en la identificación de las unidades estratigráficas que componen la sección del sinclinal Checua-Lenguazaque, se enfocó el estudio en la Formación de Guaduas (área de Ubaté).
2. Muestreo de carbones en la sección de Montecristo, el Triunfo y Lenguazaque, y prueba del funcionamiento de los equipos de degasificación (canisters).
3. Reconocimiento a detalle del área del Cerrejón.
4. Muestreo de gas del área de Cerrejón provenientes de los Campos A1, B1 y C1.

Se tomaron muestras *in situ*, siguiendo los siguientes parámetros: para la toma de muestras se seleccionaron minas cuyos frentes de explotación estaban en producción, con el fin de relacionar estos análisis de carbón con el contenido de gas presente, para esto, fue necesario que la muestra estuviera fresca.

El muestreo se realizó en el flanco Occidental del sinclinal Checua-Lenguazaque debido a que en éste hay mayor ocurrencia de gas que en el flanco Oriental, de esta manera, se abarcó la parte del sinclinal que se encuentra más hacia el sur, la parte media y una sección más hacia el norte, lo cual otorgó datos que permitieron analizar la influencia de gas de sur a norte.

A nivel general, se dividió la zona en tres secciones: Triunfo, Montecristo y Lenguazaque, haciendo referencia a los mantos ubicados en la parte sur, media y norte del sinclinal respectivamente.

En la fase de la Formación de Guaduas se seleccionaron muestras provenientes de las secciones Triunfo, Lenguaque y Montecristo. Se visitaron 12 minas en el Triunfo donde se obtuvieron 10 muestras, 10 minas en Lenguaque en donde se obtuvieron 6 muestras y 11 minas en Montecristo donde se obtuvieron 2 muestras, para un total de 18 muestras.

En el área del Cerrejón se seleccionaron muestras provenientes de los Campos A1, B1 y C1. Se visitaron 1 mina en el Campo A1, donde se obtuvieron 6 muestras; 2 minas en el Campo B1, de las cuales se obtuvieron 4 muestras y 7 minas en el Campo C1, de las cuales se obtuvieron 15 muestras, para un total de 25 muestras.

La metodología que se utilizó en la toma de estas muestras, inicia con el descenso por los inclinados por los cuales se tiene acceso a cada uno de los frentes de explotación de las minas un ejemplo de ello se muestra en la Foto 1, donde se observa la superficie expuesta del carbón donde se realizó el muestreo.

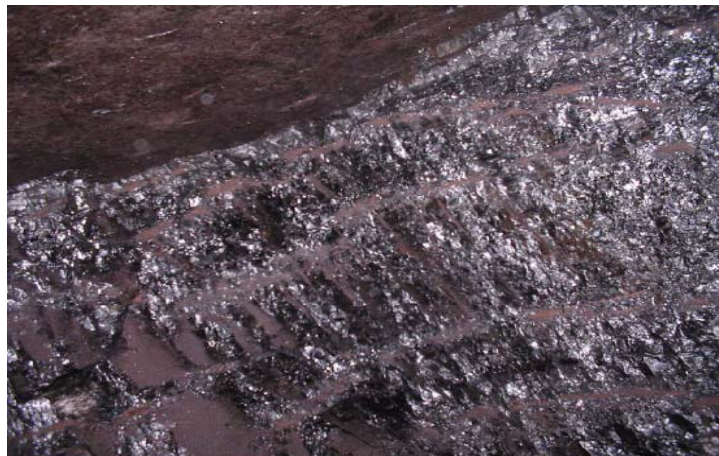


Foto 1. Superficie expuesta del carbón en la cual se realizó el muestreo del canal. Gac 12. Sección Montecristo.

Una vez seleccionado el lugar de muestreo, se procedió a despejar el manto, eliminando una delgada capa de carbón de aproximadamente 10 cm, el método que se utilizó en el muestreo es el del canal (Foto 2), buscando representatividad en cada una de las muestras.



Foto 2. Terminación típica de un pozo de gas.

Una vez se tuvo expuesta una parte fresca del manto, se procedió a limpiar el piso, retirando fragmentos de estériles y de carbón picado con anterioridad, luego, se extendió una fibra en el suelo con el fin de aislar el carbón que cae cuando se está en el proceso de realizar el canal.

Se recolectó una muestra de aproximadamente 20 kg obtenida a partir de un canal perpendicular a la estratificación con dimensiones de alrededor de 25 cm de profundidad, 40 cm de ancho y la altura dependió del espesor de cada uno de los mantos a muestrear. Una vez picada la totalidad de la muestra, se mezcló sobre la fibra y se seleccionó con el fin de aislar partículas estériles que pudieran contaminar el carbón y alterar el resultado de los ensayos de laboratorio; se realizó una serie de cuarteos hasta obtener la cantidad de muestra requerida (aproximadamente 2 kg), la cual fue depositada en el equipo de degasificación (caníster), éste, finalmente, se llenó de agua mineral y se selló para evitar posteriores pérdidas de gas.

Las muestras obtenidas fueron empacadas en bolsas de polietileno, selladas en el mismo frente, para evitar que sufrieran posteriores alteraciones; estas muestras fueron referenciadas inmediatamente teniendo en cuenta el nombre de la mina, el nombre del manto (según las compañías mineras), las coordenadas (latitud norte (N), longitud oeste (O,) y la altura sobre el nivel del mar (Z)) (Tablas 6 y 7) obtenidas mediante GPS en la boca de la mina y el área minera definida inicialmente en este trabajo.

2.3 ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE CARBÓN

El procedimiento para el almacenamiento [2] de las muestras de carbón en canisters, se muestran en las Fotos 3 y 4. Los canisters fueron diseñados y construidos por el Centro Internacional de Física (CIF), siguiendo la norma del manual CGMS Centro Internacional de Física, 2006. Estos canisters registran en forma automática el volumen de gas liberado por las muestras de carbón.



1. Se abrió la llave de paso de gas y se actuó sobre la válvula para liberar el posible gas atrapado en el vaso del canister.



2. Con un desarmador, se giró el dispositivo de cierre para liberar la tapa.



3. Se rotó la tapa en sentido antihorario para liberar las guías de los pines que tiene el vaso.



4. Se levantó verticalmente la tapa para liberarla finalmente.

5. Una vez se colocó la muestra de carbón al interior del vaso, se agregó agua hasta una altura de 7cm del borde.



6. Se colocó la tapa y se rotó en sentido horario hasta que encajaran las guías y los pines del vaso.



7. Se actuó sobre el dispositivo de cierre de la tapa por medio de un desarmador, se verificó que la tapa quedara bien puesta para así evitar fugas de gas.



8. Finalmente, se cerró la válvula de paso de gas.



Foto 3. Proceso de carga de las muestras de carbón en los canisters [2].



1. Se verificó que el número del vaso, de la tapa y del módulo de sensores fuera el mismo ya que estos fueron calibrados en conjunto.

2. Se colocó el módulo sobre la tapa y se deslizó a través de los tornillos de soporte.

3. Se colocaron las tuercas en los tornillos de soporte apretando preferiblemente con los dedos para prevenir fuerzas exageradas que puedan dañar la tapa.

4. Una vez se ha asegurado el módulo sobre la tapa, se conectó el sensor de temperatura.

5. Se conectó la manguera a la terminal ubicado en la tapa haciendo presión hacia abajo.

6. Finalmente se abrió el paso de gas, haciendo girar la llave hasta que quedará paralela a la dirección de flujo.



Foto 4. Acondicionamiento de los sensores a los canisters [2].

El propósito de este muestreo fue obtener muestras de carbón saturadas en gas. Igualmente, el muestreo se realizó teniendo en cuenta la posición estratigráfica de los mantos de carbón [50], los parámetros de los carbones y las condiciones a las cuales éste se encontraba. Se hizo importante abarcar gran parte de la columna en cada una de las áreas, de esta manera, las muestras colectadas corresponden en la columna estratigráfica a la parte inferior, media y superior de cada sección, con el fin de determinar la variabilidad en profundidad del contenido de gas.

2.4 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

2.4.1 Preparación de las muestras de GAC

El caníster fue conectado a través de su válvula extractora a un vial de vidrio *BD Vacutainer Serum* de 10 mL, suministrado por *BD Franklin Lakes NJ USA*, ref. 366430, lote 7178923 (ver, Foto 5), mediante una aguja *sterile vacutainer*, suministrado por *BD Franklin Lakes NJ USA*, ref. 1141102, la cual perforó el tapón del vial de vidrio y el tapón de la válvula extractora del caníster, para que se depositara el gas recogido en los canisters dentro de los viales de vidrio. Por medio de una jeringa para gases, se extrajeron 100 μ L de la muestra y se inyectó al cromatógrafo.



Foto 5. Almacenamiento de las muestras de gas extraídos de los canisters.

2.4.2 Análisis GC-TCD en la columna HP-PLOT Q

El análisis cromatográfico de los GAC para determinar el contenido de nitrógeno, dióxido de carbono y metano, obtenidos, de las áreas de Ubaté y el Cerrejón, se realizó empleando un equipo *Agilent*, modelo HP 6890 Series GC System PLUS + (*Agilent Technologies*, Palo Alto, California, EE.UU.) (ver, Foto 6). La separación de los analitos se realizó empleando el método 1, utilizando una columna HP-PLOT Q de 30 m, L., x 0.53 mm., D.I. x 40 μ m, d_f , con fase estacionaria de poli(estireno)-divinilbenceno, suministrada por *Agilent Technologies*. El gas de arrastre empleado en el análisis fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de columna de 10.04 psi. La temperatura del horno se

programó desde 60°C (2 min) a razón de 30°C/min hasta alcanzar 220°C (2 min). La temperatura del inyector se mantuvo a 40°C y la temperatura del detector se fijó en 250°C. El volumen de inyección de la muestra fue de 100 µL, la velocidad volumétrica del flujo de gas fue de 30 mL/min [51], el tiempo de corrida de cada una de las muestras fue de 15 minutos, los cromatogramas se obtuvieron utilizando un detector de conductividad térmica. Los datos cromatográficos fueron adquiridos y procesados con el *software HP ChemStation*, 1997.

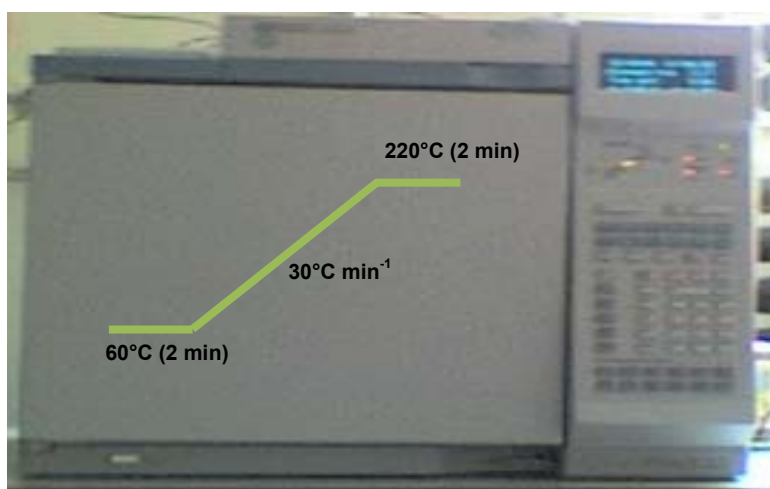


Foto 6. Cromatógrafo de gases *Agilent*, modelo HP 6890, Series GC System PLUS +. Se indica la programación de la temperatura del horno para análisis en la columna HP-PLOT Q.

2.4.3 Análisis GC-FID en la columna HP-1

El análisis cromatográfico de los GAC para determinar el contenido de metano, hexano y heptano, obtenidos, del área del Cerrejón, se desarrolló en el equipo *Agilent*, modelo HP 6890 Series GC System PLUS + (ver, Foto 7). La separación de los analitos se realizó empleando el método 2, utilizando una columna HP-1 de 100 m, L., x 0.25 mm., D.I. x 0.5 µm, d_f , con fase estacionaria de poli(dimetilsiloxano), suministrada por *Agilent Technologies*. El gas de arrastre empleado en el análisis fue helio. La temperatura del horno se programó desde 35°C (5 min) a razón de 5°C/min hasta alcanzar 80°C (2 min). La temperatura del inyector se mantuvo a 240°C y la temperatura del detector se fijó en

240°C. El volumen de inyección de la muestra fue de 100 µL, la velocidad volumétrica del flujo de gas fue de 20 mL/min, el tiempo de corrida de cada una de las muestras fue de 20 minutos, los cromatogramas se obtuvieron utilizando un detector de ionización en llama [51]. Los datos cromatográficos fueron adquiridos y procesados con el *software HP ChemStation*, 1997.

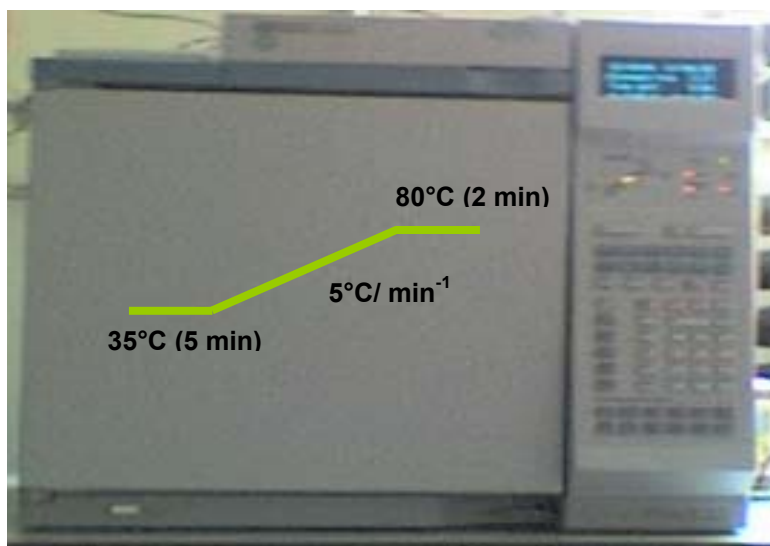


Foto 7. Cromatógrafo de gases *Agilent*, modelo HP 6890, Series GC System PLUS +. Se indica la programación de la temperatura del horno para análisis en la columna HP- 1.

2.4.4 Determinación de las figuras analíticas de mérito para CG: Se determinaron las figuras de mérito, tales como precisión (expresada como repetibilidad), límite de detección (LD), y límite de cuantificación (LC), rango dinámico lineal (RDL), sensibilidad y exactitud (expresada en error absoluto y relativo) [52-54].

2.4.4.1 Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención (t_R) y áreas: La repetibilidad del método cromatográfico se evaluó en términos del coeficiente de variación (%CV, Ecuación.1) [52-54] del t_R y del área, para una concentración de 7 %p/p para el dióxido de carbono, 3,8 y 99 %p/p para el nitrógeno, 77 %p/p para el metano, 6 %p/p para el etano, 2,4 %p/p para el propano, 1,3 %p/p para el butano, 0,6 %p/p para el pentano, 0,3 %p/p para el hexano y 0,1 %p/p para el heptano, de los gases provenientes de los patrones de referencia.

$$CV, \% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (1)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(N-1)}} \quad (3)$$

Donde:

\bar{X} = Valor promedio de la variable X (tiempos de retención o áreas);

X_i = Valor "iésimo" obtenido para la variable X en una medición;

N = Número de mediciones;

S = Desviación estándar;

%CV = Coeficiente de variación.

2.4.4.2 Evaluación del rango dinámico lineal (RDL), y la sensibilidad del método

cromatográfico: El RDL se determinó evaluando el rango de concentraciones en que la respuesta del detector es lineal, y se reportó como el coeficiente de correlación, (ver anexo B y C), también se realizó la prueba de *t de student* a la recta de mínimos cuadrados para comprobar la linealidad de la misma dentro del rango dinámico lineal. Fue necesario utilizar una prueba estadística adecuada para ver si el coeficiente de correlación era realmente significativo, considerando el número de pares de valores usados en su cálculo. El método más simple fue calcular el valor *t* usando la ecuación 4:

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (4)$$

Donde *r* es el coeficiente de correlación y *n* el número de pares usados para calcular *r*. El valor calculado de *t* se compara con el tabulado al nivel de significación deseado, usando una prueba *t* de dos colas y *n*-2 grados de libertad, ver anexo D. La hipótesis nula en este caso es que no existe correlación entre X y Y. Si el valor calculado de *t* es mayor que el tabulado la hipótesis nula se rechaza y se concluye que existe una correlación significativa.

La sensibilidad se reportó como la pendiente de la recta de mínimos cuadrados a un nivel de confianza del 95%. Si la recta de mínimos cuadrados es lineal, la sensibilidad es constante e independiente de la concentración. Si no es lineal, la sensibilidad cambia al cambiar la concentración y no es un solo valor.

Se calcularon las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada, las cuales están dadas por las Ecuaciones 5-7.

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (5)$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad (6)$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \quad (7)$$

A partir de S_{xx} , S_{yy} y S_{xy} , pueden calcularse seis parámetros muy útiles:

1. La pendiente de la recta, m: $m = S_{xy} / S_{xx}$. (8)

2. La ordenada en el origen b: $b = \bar{y} - m\bar{x}$ (9)

3. La desviación estándar de la regresión, o el error estándar del cálculo de los residuales S_r ($y_c - mx - b$):

$$S_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (10)$$

4. La desviación estándar de la pendiente S_m :

$$S_m = S_r / \sqrt{S_{xx}} \quad (11)$$

5. La desviación estándar de la ordenada en el origen S_b :

$$S_b = S_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = S_r \sqrt{\frac{1}{N - ((\sum x_i)^2 / \sum x_i^2)}} \quad (12)$$

6. La desviación estándar de los resultados analíticos S_c obtenidos a partir de los parámetros de los datos ajustados por mínimos cuadrados:

$$S_c = \frac{S_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (13)$$

La ecuación 13 permite calcular la desviación estándar de la media y_G , de un conjunto de M análisis replicados cuando se usa una recta de mínimos cuadrados de N puntos; donde y es el valor de la media de y para los N datos utilizados para la realización del cálculo del factor de respuesta.

Los intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada, se dan por las Ecuaciones 14 y 15.

Intervalo de confianza para la pendiente: $b \pm tS_b / \sqrt{N}$ (14)

Intervalo de confianza para la ordenada: $m \pm tS_m / \sqrt{N}$ (15)

Donde:

S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} = Desviación estándar de la serie de mediciones repetidas.

y_i = Valor "iésimo", para la variable y (área en pA^*s o $25\text{uV}^*\text{s}$)

\hat{y}_i = Valor "iésimo", para la variable y (área en pA^*s o $25\text{uV}^*\text{s}$), correspondiente a los valores individuales de x (concentración, %p/p), es decir, los valores de y "ajustados" o calculados mediante las ecuaciones para cada gráfica del factor de respuesta.

N = Número de concentraciones preparadas.

n = Número de mediciones repetidas.

t = parámetro estadístico *t de student*, utilizados para los niveles de probabilidad.

2.4.4.3 Determinación de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC). El límite de detección (LD) se define como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado [60].

En una definición más reciente, la ISO [ISO, 1997] introduce el término general "concentración neta mínima detectable" (equivalente al límite de detección), como la cantidad neta verdadera del analito en el material sujeto a análisis que conducirá, con una probabilidad $(1-\beta)$, a la conclusión de que la cantidad de analito en el material analizado es mayor que la de un blanco. La IUPAC [IUPAC, 1995], proporcionaba una definición similar y adoptaba el término 'valor (verdadero) mínimo detectable', como equivalente al límite de detección.

De acuerdo con las definiciones de la ISO y la IUPAC, el LD es un parámetro del método analítico definido *a priori*, porque se fija antes de que se realice la medida. El LD es pues esencialmente diferente a la decisión sobre si se detecta un analito o no, puesto que dicha decisión se toma una vez se conoce el resultado de la medida. En otras palabras: *a posteriori*. [60]

Para determinar el límite de detección se inyectó un volumen de 20 µL del patrón de referencia con las siguientes especificaciones: 0,776 %p/p de nitrógeno, 15,302 %p/p de metano, 1,424 %p/p de dióxido de carbono, 1,13 %p/p de etano, 0,479 %p/p de propano, 0,251 %p/p de *iso*-butano, 0,253 %p/p de butano, 0,155 %p/p de *neo*-pentano, 0,236 %p/p de *iso*-pentano, 0,239 %p/p de pentano, 0,095 %p/p de hexano y 0,043 %p/p de heptano. Y se leyó el área de los picos obtenidos para cada uno de los gases. El límite de detección se determinó calculando la desviación estándar y aplicando la ecuación 16.

$LD = \bar{X} + 3SD$ (16) Donde \bar{X} es el valor medio de las determinaciones y SD es la desviación estándar de las medidas.

El límite de cuantificación es la concentración más pequeña a la que se puede determinar por un método analítico de forma reproducible, con criterios de exactitud y precisión conocidos.

El límite de cuantificación (LC) se definió para un valor de $k=10$ [11,32,38,45,54,55,58].

Con el valor medio y desviación estándar de las medidas usadas en el cálculo del límite de detección, se calculó el límite de cuantificación utilizando la ecuación 17.

$LC = \bar{X} + 10SD$ (17) Donde \bar{X} es el valor medio de las determinaciones y SD es la desviación estándar.

2.4.4.4 Evaluación de la exactitud del método para tiempos de retención (t_R) y áreas:

Error absoluto: El error absoluto E en la medida de una cantidad x viene dado por la ecuación 18 [52-54]:

$E = x_i - x_t$ (18) Donde x_i es el valor verdadero o aceptado de la cantidad y x_t es el valor obtenido en la medida.

Error relativo: Es frecuente que el error relativo [52-54], E_r , sea una cantidad más útil que el error absoluto. El error relativo en porcentaje viene dado por la Ecuación 19:

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_i} \times 100\% \quad (19)$$

2.4.4.5 Evaluación de la reproducibilidad de los métodos: La reproducibilidad fue evaluada como el CV, % de la concentración en %p/p, representado en las áreas del cromatograma, de un triplicado del análisis de una muestra de GAC, y analizadas bajo las condiciones establecidas en el diseño experimental.

2.4.5 Determinación de la composición de los gases asociados a mantos de carbón por cromatografía de gases.

La determinación de los gases presentes en los GAC, se realizó comparando los t_R de los picos cromatográficos correspondientes a cada uno de los gases de los patrones de referencia suministrados por Supelco y Agafano, ver anexo A, con los de los picos cromatográficos observados en las muestras de GAC, analizadas bajo las mismas condiciones cromatográficas.

Para la cuantificación de cada una de las muestras de GAC, se utilizó el factor de respuesta (R_f). El cálculo del factor de respuesta se obtuvo utilizando patrones de referencia. Se midieron volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μL cuya composición porcentual se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición porcentual de los gases empleados para el cálculo del R_f .

| Sustancia | %p/p | %p/p | %p/p | %p/p | %p/p |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Supelco | | | | | |
| Nitrógeno | 0,776 | 1,553 | 2,329 | 3,105 | 3,882 |
| Dióxido de carbono | 1,424 | 2,848 | 4,272 | 5,696 | 7,120 |
| Metano | 15,302 | 30,604 | 45,906 | 61,208 | 76,510 |
| Etano | 1,130 | 2,259 | 3,389 | 4,518 | 5,648 |
| Propano | 0,479 | 0,959 | 1,438 | 1,918 | 2,397 |
| iso-butano | 0,251 | 0,502 | 0,753 | 1,004 | 1,255 |
| Butano | 0,253 | 0,507 | 0,760 | 1,014 | 1,267 |
| neo-pentano | 0,078 | 0,155 | 0,233 | 0,311 | 0,388 |
| iso-pentano | 0,118 | 0,236 | 0,354 | 0,472 | 0,590 |
| Pentano | 0,120 | 0,239 | 0,359 | 0,478 | 0,598 |
| Hexano | 0,047 | 0,095 | 0,142 | 0,189 | 0,237 |
| Heptano | 0,022 | 0,043 | 0,065 | 0,086 | 0,108 |
| Agafano | | | | | |
| Nitrógeno | 19,810 | 39,621 | 59,431 | 79,241 | 99,052 |

Los volúmenes se inyectaron por triplicado al cromatografo de gases y se obtuvieron 15 medidas. Con el promedio de los valores de las áreas para cada uno de los gases se cálculo el factor de respuesta.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN SEGÚN LA NOMENCLATURA ESTRATIGRÁFICA

La nomenclatura empleada, corresponde a la propuesta por el estudio estratigráfico realizado por Cortés y Jiménez (2007) [2], en el cual se dió una nomenclatura unificada para los mantos del área de Ubaté y el Cerrejón. Los datos de la nomenclatura se resumen en las Tablas 6-7, y están basados en la evaluación de las columnas levantadas en las secciones del Triunfo, Lenguazaque y Montecristo, y en los campos A1, B1 y C1.

Tabla 6. Muestras de gas, secciones del Triunfo, Lenguazaque y Montecristo.

| TRIUNFO | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|---------------|----------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Caníster | Nombre Manto | Nombre de la mina | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | | N | O | Z (m) | |
| Gac 1 | 11 | La esperanza | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2925 | 204 |
| Gac 2 | 7 | Penagos | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2881 | 93 |
| Gac 5 | 12 | La esperanza | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2936 | 154 |
| Gac 8 | 7 | La esperanza | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2936 | 182 |
| Gac 11 | 18 | La Toma | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2934 | 73 |
| Gac 14 | 5 | Penagos | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2881 | 184 |
| Gac 45 | 5 | Penagos | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2881 | 184 |
| Gac 46 | 15 | La esperanza | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2925 | 214 |
| Gac 48 | 5 | Penagos | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2881 | 158 |
| Gac 50 | 11 | Penagos | 5° 11.29' 26" | 73° 51.10' 87" | 2936 | 210 |

Continuación, **Tabla 6**

| LENGUAZAUQUE | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|---------------|----------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Caníster | Nombre Manto | Nombre de la mina | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | | N | O | Z (m) | |
| Gac 3 | 13 | Luis Chiquiza | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2656 | 158 |
| Gac 6 | 1 | Cajón | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2625 | 76 |
| Gac 7 | 13 | Pinos Ltda | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2766 | 151 |
| Gac 9 | 11 | Indeterminada | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2728 | 77 |
| Gac 10 | 7 | Cajón 2 | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2591 | 181 |
| Gac12 | 15 | Indeterminada | 5° 17.28' 46" | 73° 45.35' 12" | 2787 | 109 |

| MONTECRISTO | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|---------------|----------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Caníster | Nombre Manto | Nombre de la mina | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | | N | O | Z (m) | |
| Gac 42 | 2 | Montecristo | 5° 14.03' 14" | 73° 48.10' 47" | 2678 | 145 |
| Gac 44 | 6 | Montecristo | 5° 14.03' 14" | 73° 48.10' 47" | 2674 | 177 |

Tabla 7. Muestras de gas, secciones de los campos A1, B1 y C1.

| CAMPO A1 | | | | | |
|---------------------------------------|-------|----------------|-------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Caníster | Manto | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | N | O | Z (m) | |
| A1 01730 | 4540 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 632 |
| A1 01730 | 4547 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 592 |
| A1 01730 | 4555 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 569 |
| A1 01730 | 4560 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 560 |
| A1 01730 | 4565 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 549 |
| A1 01730 | 4570 | 11° 07' 10,09" | 72° 38' 57" | 60 | 517 |

| CAMPO B1 | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------------|-------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Caníster | Manto | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | N | O | Z (m) | |
| B1 01968 | 4570 | 11° 02' 30" | 72° 43' 44" | 60 | 528 |
| B1 02752 | 4602 | 11° 02' 30" | 72° 43' 44" | 60 | 569 |
| B1 02752 | 4605 | 11° 02' 30" | 72° 43' 44" | 60 | 527 |
| B1 02752 | 4610 | 11° 02' 30" | 72° 43' 44" | 60 | 502 |

Continuación, **Tabla 7**

| CAMPO C1 | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------------|-------------|-------|-----------------|
| Identificación con el Número Canister | Manto | COORDENADAS | | | Profundidad (m) |
| | | N | O | Z (m) | |
| C1 08027 | 4614 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 584 |
| C1 08020 | 4615 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 487 |
| C1 06720 | 4600 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 635 |
| C1 06414 | 4630 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 608 |
| C1 08020 | 4610 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 566 |
| C1 07216 | 4635 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 563 |
| C1 06414 | 4655 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 526 |
| C1 06414 | 4645 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 565 |
| C1 06414 | 4635 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 595 |
| C1 03810 | 4645 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 602 |
| C1 03810 | 4655 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 543 |
| C1 03810 | 4660 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 300 |
| C1 11025 | 4615 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 591 |
| C1 11035 | 4615 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 470 |
| C1 03810 | 4670 | 10° 58' 39" | 72° 44' 59" | 60 | 470 |

3.2 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

3.2.1 Separación de los componentes de los patrones de referencia por cromatografía de gases

En las Figuras 8 y 9 aparecen los perfiles cromatográficos de los gases metano, dióxido de carbono, etano, propano, *iso*-butano, butano, *neo*-pentano, *iso*-pentano, pentano, hexano y heptano de los patrones de referencia suministrados por Supelco y Agafano, para el cálculo del Rf.

Figura 8. Perfiles cromatográficos de la mezcla de los patrones de referencia de los gases nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, *iso*-butano y butano, medidos con el método 1.

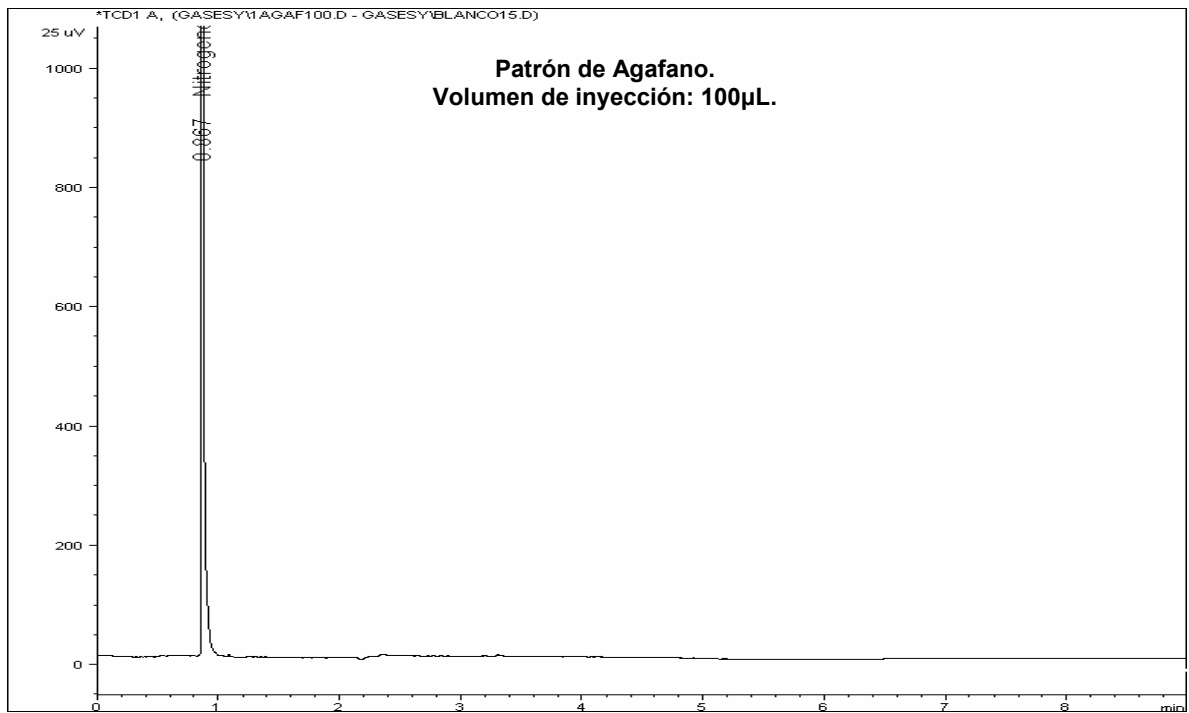
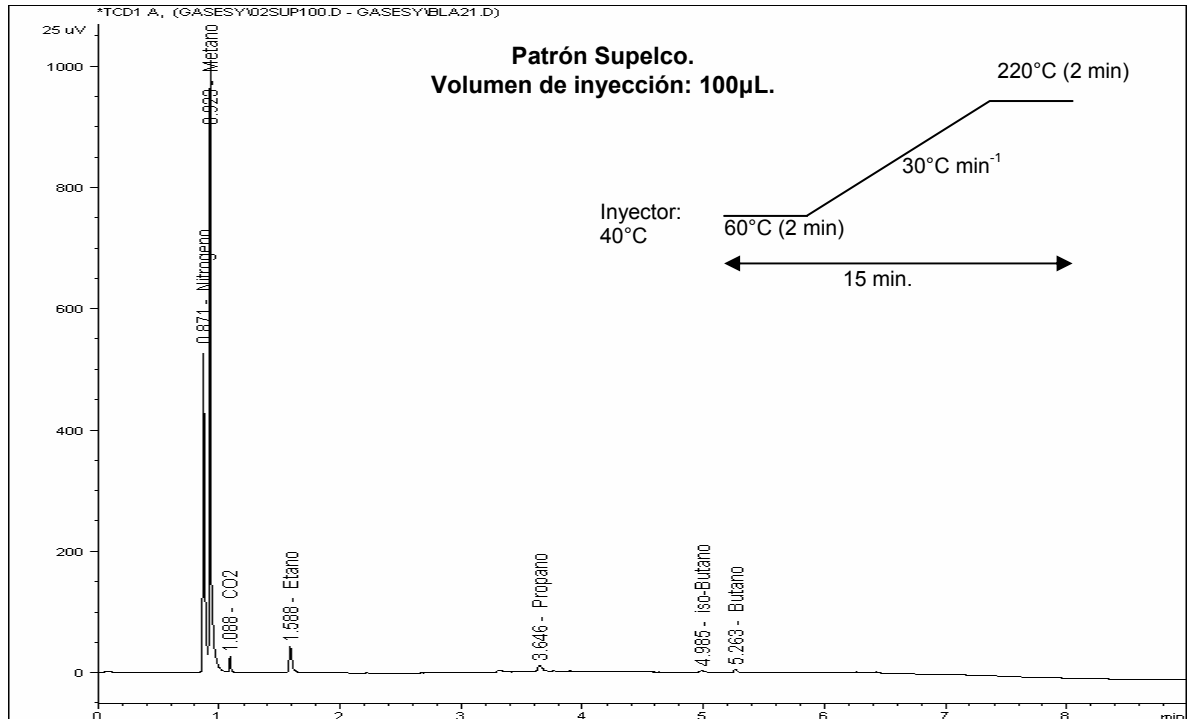
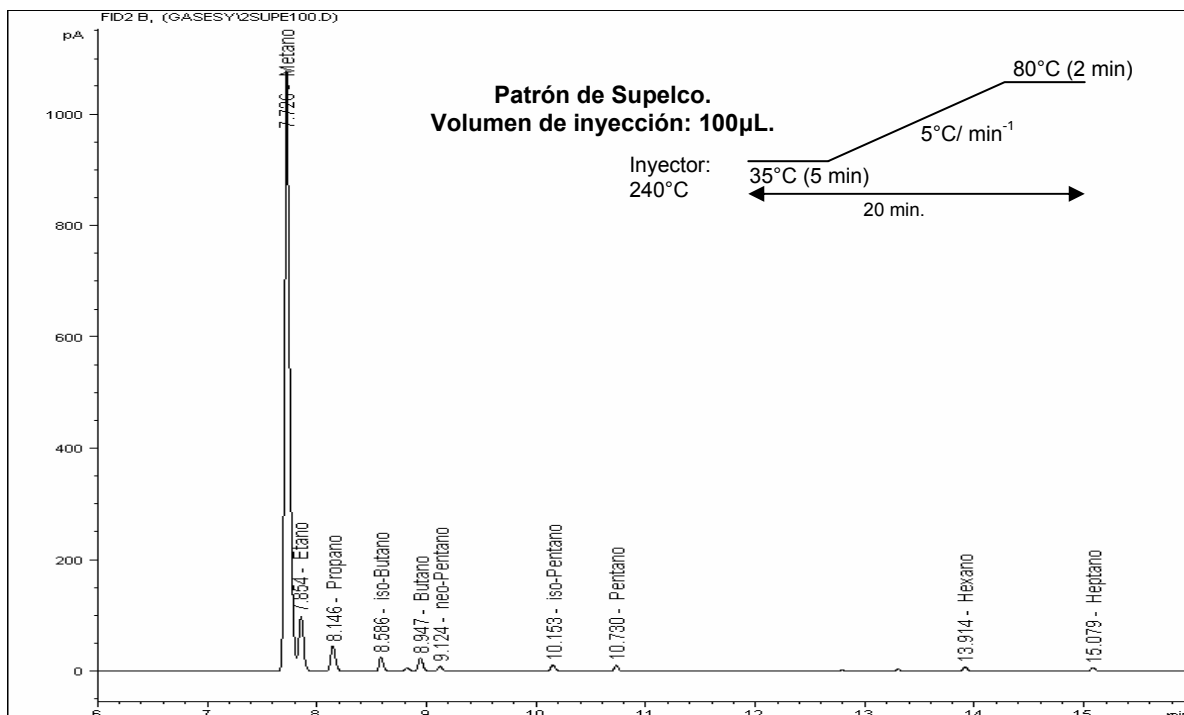


Figura 9. Perfil cromatográfico de la mezcla del patrón de referencia de los gases metano, etano, propano, *iso*-butano, butano, *neo*-pentano, *iso*-pentano, pentano, hexano y heptano, medido con el método 2.



3.2.2 Figuras analíticas de mérito para CG

3.2.2.1 Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para tiempos

de retención (t_R) y áreas. Al inyectar tres veces la mezcla de gases de los patrones de referencia, suministrados por Supelco y Agafano (20, 40, 60, 80 y 100 μ l), se determinó la repetibilidad del método. Los resultados de la evaluación de la repetibilidad de t_R y áreas de los picos cromatográficos, se observan en las Tablas 8 y 9, respectivamente.

Los datos aleatoriamente distribuidos se analizaron mediante las siguientes técnicas estadísticas: cálculo de valor promedio (o media), grado de variabilidad o desviación estándar absoluta (s), coeficiente de variación (%CV) e intervalos o límites de confianza para un valor promedio calculado donde la *t de Student* = 4,30 [52] se obtuvo para el nivel de confianza del 95 % y (n-1) grados de libertad donde n = 3 para las mezclas de gases.

En las Tablas 8 y 9, se muestran los gases de los patrones de referencia Supelco y Agafano, para un volumen de inyección de 100µL. Se observa que los coeficientes de variación, CV, no superan el 6% para la medición de áreas y en 1% para los t_R , cumpliendo con lo recomendado por las GLP (*Good Laboratory Practice*)[61].

Tabla 8. Repetibilidad de los t_R y áreas, analizados por GC-FID, Columna HP-1.

| VOLUMEN DE 100 µL | | | | | | | |
|---------------------|-------------|----------|----------|--------------|-------|-------|---|
| Mezcla de gases (S) | t_R , min | | | \bar{X} | S | CV, % | Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$ |
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | | |
| Metano | 7,72 | 7,73 | 7,73 | 7,73 | 0,004 | 0,05 | 7,73 ± 0,01 |
| Etano | 7,85 | 7,85 | 7,86 | 7,85 | 0,004 | 0,06 | 7,85 ± 0,01 |
| Propano | 8,14 | 8,15 | 8,15 | 8,15 | 0,004 | 0,05 | 8,15 ± 0,01 |
| iso-Butano | 8,58 | 8,59 | 8,59 | 8,58 | 0,005 | 0,05 | 8,58 ± 0,01 |
| Butano | 8,94 | 8,95 | 8,95 | 8,95 | 0,005 | 0,05 | 8,95 ± 0,01 |
| neo-Pentano | 9,12 | 9,12 | 9,13 | 9,12 | 0,005 | 0,05 | 9,12 ± 0,01 |
| iso-Pentano | 10,15 | 10,15 | 10,16 | 10,15 | 0,005 | 0,05 | 10,15 ± 0,01 |
| Pentano | 10,72 | 10,73 | 10,73 | 10,73 | 0,005 | 0,05 | 10,73 ± 0,01 |
| Hexano | 13,91 | 13,91 | 13,92 | 13,91 | 0,006 | 0,04 | 13,91 ± 0,02 |
| Heptano | 15,07 | 15,08 | 15,08 | 15,08 | 0,006 | 0,04 | 15,08 ± 0,02 |

| Mezcla de gases (S) | Área, pA*s | | | \bar{X} | S | CV, % | Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$ |
|---------------------|------------|----------|----------|----------------|--------|-------|---|
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | | |
| Metano | 3742,84 | 3524,22 | 3511,51 | 3592,86 | 130,05 | 3,62 | 3592,86 ± 322,86 |
| Etano | 220,21 | 199,56 | 207,82 | 209,20 | 10,39 | 4,97 | 209,20 ± 25,80 |
| Propano | 138,68 | 130,40 | 129,47 | 132,85 | 5,07 | 3,81 | 132,85 ± 12,58 |
| iso-Butano | 73,95 | 69,74 | 68,93 | 70,88 | 2,70 | 3,80 | 70,88 ± 6,69 |
| Butano | 71,27 | 66,90 | 65,83 | 68,00 | 2,88 | 4,24 | 68,00 ± 7,16 |
| neo-Pentano | 24,17 | 22,68 | 22,49 | 23,12 | 0,92 | 3,98 | 23,12 ± 2,28 |
| iso-Pentano | 32,20 | 29,93 | 29,70 | 30,61 | 1,38 | 4,51 | 30,61 ± 3,43 |
| Pentano | 28,75 | 26,52 | 26,04 | 27,10 | 1,45 | 5,34 | 27,10 ± 3,59 |
| Hexano | 18,94 | 18,12 | 17,70 | 18,25 | 0,63 | 3,45 | 18,25 ± 1,56 |
| Heptano | 14,67 | 14,58 | 14,28 | 14,51 | 0,21 | 1,41 | 14,51 ± 0,51 |

n= 3 replicas

Tabla 9. Repetibilidad de los t_R y áreas, analizados por GC-TCD, Columna HP-PLOT Q.

| VOLUMEN DE 100 μ L | | | | | | | |
|------------------------|-------------|----------|----------|-------------|-------|-------|---|
| Mezcla de gases | t_R , min | | | \bar{X} | S | CV, % | Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$ |
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | | |
| Nitrógeno (S) | 0,87 | 0,89 | 0,89 | 0,88 | 0,011 | 1,26 | 0,88 \pm 0,03 |
| Metano (S) | 0,92 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,012 | 1,26 | 0,94 \pm 0,03 |
| CO ₂ (S) | 1,09 | 1,11 | 1,11 | 1,10 | 0,014 | 1,30 | 1,10 \pm 0,04 |
| Etano (S) | 1,59 | 1,63 | 1,63 | 1,61 | 0,022 | 1,38 | 1,61 \pm 0,06 |
| Propano (S) | 3,65 | 3,68 | 3,69 | 3,67 | 0,022 | 0,60 | 3,67 \pm 0,05 |
| Nitrógeno(A) | 0,87 | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,010 | 1,14 | 0,88 \pm 0,02 |

| Mezcla de gases | Área, 25 μ V*s | | | \bar{X} | S | CV, % | Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$ |
|---------------------|--------------------|----------|----------|----------------|-------|-------|---|
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | | |
| Nitrógeno (S) | 551,74 | 592,72 | 619,05 | 587,84 | 33,92 | 5,77 | 587,84 \pm 84,21 |
| Metano (S) | 1143,58 | 1198,70 | 1255,60 | 1199,29 | 56,01 | 4,67 | 1199,29 \pm 139,06 |
| CO ₂ (S) | 29,22 | 31,45 | 31,82 | 30,83 | 1,41 | 4,56 | 30,83 \pm 3,49 |
| Etano (S) | 70,11 | 74,21 | 79,19 | 74,51 | 4,55 | 6,10 | 74,51 \pm 11,29 |
| Propano (S) | 28,34 | 27,51 | 29,95 | 28,60 | 1,24 | 4,34 | 28,60 \pm 3,08 |
| Nitrógeno(A) | 8765,55 | 8773,59 | 8776,45 | 8771,86 | 5,65 | 0,06 | 8771,86 \pm 14,03 |

n= 3 replicas (S) = Supelco (A)= Agafano

3.2.3 Evaluación del rango dinámico lineal (RDL) y de la sensibilidad del método. El RDL y la sensibilidad se determinaron con base en los datos del cálculo del R_f obtenidos para cada uno de los gases de los patrones de referencia analizados. En las Tabla 10 y 11, se muestran, para cada gas presente en los patrones de referencia, la ecuación de la recta de mínimos cuadrados, el factor de respuesta, R_f , y el coeficiente de correlación, R^2 , que mide el ajuste de la recta para el rango de concentraciones, ver Tabla 5; la pendiente de la recta y la desviación estándar de la pendiente, miden la sensibilidad del método.

Tabla 10. Factor de respuesta de los gases evaluados, medidos con el método 1.

| Gases | Ecuación | R ² | R _f | S R _f | R _f ± t(SR _f) |
|---------------------|-----------------------|----------------|----------------|------------------|--------------------------------------|
| Nitrógeno (S) | y = 98,077 x + 229,26 | 0,9958 | 98,077 | 7,39 | 98,077 ± 3,74 |
| Metano (S) | y = 14,192 x + 168,26 | 0,9917 | 14,192 | 0,74 | 14,192 ± 0,38 |
| CO ₂ (S) | y = 4,1488 x + 4,1472 | 0,9931 | 4,1488 | 0,38 | 4,149 ± 0,19 |
| Etano (S) | y = 11,855 x + 10,874 | 0,9954 | 11,855 | 0,72 | 11,855 ± 0,36 |
| Propano (S) | y = 10,882 x + 3,2277 | 0,9927 | 10,882 | 0,65 | 10,882 ± 0,33 |
| Nitrógeno (A) | y = 51,621 x + 3532,3 | 0,9952 | 51,621 | 1,00 | 51,621 ± 0,50 |

R_f = Pendiente. S R_f = Desviación estándar de la pendiente. t=2,16 para un 95% de confianza.

(S) = Supelco (A) = Agafano

Tabla 11. Factor de respuesta de los gases evaluados, medidos con el método 2.

| Gases (S) | Ecuación | R ² | R _f | S R _f | R _f ± t(SR _f) |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|------------------|--------------------------------------|
| Metano | y = 54,391x - 554,1 | 0,9999 | 54,391 | 0,35 | 54,391 ± 0,18 |
| Etano | y = 42,628 x - 28,969 | 0,9978 | 42,628 | 1,16 | 42,628 ± 0,53 |
| Propano | y = 64,226 x - 20,773 | 0,9999 | 64,226 | 0,31 | 64,226 ± 0,16 |
| iso-Butano | y = 65,396 x - 11,027 | 0,9999 | 65,396 | 0,30 | 65,396 ± 0,15 |
| Butano | y = 62,051 x - 10,414 | 0,9999 | 62,051 | 0,33 | 62,051 ± 0,17 |
| neo-Pentano | y = 68,732 x - 3,5007 | 0,9999 | 68,732 | 0,45 | 68,732 ± 0,23 |
| iso-Pentano | y = 60,164 x - 4,8505 | 1 | 60,164 | 0,22 | 60,164 ± 0,11 |
| Pentano | y = 52,151 x - 3,9867 | 0,9998 | 52,151 | 0,50 | 52,151 ± 0,25 |
| Hexano | y = 89,361 x - 2,8543 | 0,9998 | 89,361 | 0,87 | 89,361 ± 0,44 |
| Heptano | y = 157,31 x - 2,4474 | 0,9999 | 157,31 | 1,08 | 157,31 ± 0,55 |

R_f = Pendiente. S R_f = Desviación estándar de la pendiente. t=2,16 para un 95% de confianza

En las Tablas 10 y 11, se observa que el R² de las gráficas del cálculo del factor de respuesta se encuentra en el rango de 0,9917 a 0,9958 con el método 1 y un rango de rango de 0,9978 a 1 para los datos obtenidos con el método 2, mostrando una dependencia lineal existente entre el área y la concentración de los gases presentes en los patrones de referencia, es decir existe correlación lineal del método en el rango evaluado.

Por lo tanto, el RDL del método implementado fue de 0,7 a 3,8 %p/p y 19,8 a 99 %p/p para el nitrógeno, de 1,4 a 7 %p/p para el dióxido de carbono, de 15 a 77 %p/p para el metano, 1 a 6 %p/p para el etano, 0,4 a 2,4 %p/p para el propano, 0,2 a 1,3 %p/p para el butano, 0,1 a 0,6 %p/p para el pentano, 0,04 a 0,3 %p/p para el hexano y 0,02 a 0,1 %p/p para el heptano.

La sensibilidad del método se determinó como el factor de respuesta, el cual se muestra en las Tablas 10 y 11. Estos valores de R_f fueron tomados de la pendiente de la recta y se observa que una variación en la concentración, por ejemplo, para el metano es de 14,19 generando un cambio detectable por el equipo en el área. En términos prácticos el método es capaz de diferenciar dos muestras diferentes solo si sus concentraciones de análisis difieren en 14,19 % p/p o más.

Se realizó la prueba t al factor de respuesta del gas metano para verificar la linealidad en el intervalo de la recta.

Hipótesis nula: No existe correlación entre X y Y.

$t_{cal} = 360,5$ reemplazando en la ecuación 4.

$t_{tab} = 2,16$ Con un 95% de confianza y 13 grados de libertad.

Como $t_{cal} > t_{tab}$ la hipótesis se rechaza y se concluye que existe una correlación significativa entre X y Y. Esto mismo se realizó para los otros gases y se reporta la prueba t en la Tabla 12.

Tabla 12. Prueba t al factor de respuesta.

| Columna HP-PLOT Q, GC-TCD | | | |
|---------------------------|--------|--------|------------|
| Gases | T cal. | T tab. | hipótesis |
| Nitrógeno (S) | 55,4 | 2,16 | se rechaza |
| Metano (S) | 39,2 | 2,16 | se rechaza |
| Dióxido de carbono (S) | 43,1 | 2,16 | se rechaza |
| Etano (S) | 52,9 | 2,16 | se rechaza |
| Propano (S) | 41,9 | 2,16 | se rechaza |
| Nitrógeno (A) | 51,8 | 2,16 | se rechaza |

(S)= Supelco

(A)= Agafano

| Columna HP-1, GC-FID | | | |
|----------------------|--------|--------|------------|
| Gases (S) | T cal. | T tab. | Hipótesis |
| Metano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| Etano | 76,8 | 2,16 | se rechaza |
| Propano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| iso-Butano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| Butano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| neo-Pentano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| iso-Pentano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |
| Pentano | 254,9 | 2,16 | se rechaza |
| Hexano | 254,9 | 2,16 | se rechaza |
| Heptano | 360,5 | 2,16 | se rechaza |

3.2.4 Determinación de los límites de detección (LD) y límites cuantificación (LC).

Para la determinación del LD y LC del FID y TCD se siguieron los criterios descritos en la Sección 2.4.4.3. En la Tabla 13 se observan los LD y LC para cada una de los gases de los patrones de referencia estudiados.

Tabla 13. Los límites de detección y de cuantificación del FID y TCD.

| Columna HP-PLOT Q , GC-TCD | | |
|----------------------------|----------|----------|
| Gases | LD, %p/p | LC, %p/p |
| Nitrógeno (A) | 0,155 | 0,518 |
| Metano (S) | 0,151 | 0,503 |
| Dióxido de carbono (S) | 0,321 | 1,070 |
| Etano (S) | 0,457 | 1,524 |
| Propano (S) | 0,125 | 0,418 |
| Nitrógeno (S) | 0,279 | 0,930 |

(S)= Supelco (A)= Agafano

| Columna HP-1, GC-FID | | |
|----------------------|----------|----------|
| Gases | LD, %p/p | LC, %p/p |
| Metano | 0,242 | 0,805 |
| Etano | 0,054 | 0,805 |
| Propano | 0,009 | 0,031 |
| <i>iso</i> -Butano | 0,004 | 0,012 |
| Butano | 0,004 | 0,805 |
| <i>neo</i> -Pentano | 0,011 | 0,035 |
| <i>iso</i> -Pentano | 0,024 | 0,082 |
| Pentano | 0,027 | 0,089 |
| Hexano | 0,009 | 0,029 |
| Heptano | 0,003 | 0,010 |

3.2.5 Exactitud del método: Para determinar la exactitud del método, se calcularon los errores absolutos y relativos siguiendo los criterios descritos en la sección 2.4.4.4, teniendo en cuenta los tiempos de retención y las áreas obtenidas en los cromatogramas de los patrones de referencia. En las Tablas 14 y 15, se muestran, para cada uno de los gases, los errores absolutos y relativos.

Tabla 14. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención y áreas de los gases, medidos con el método 1.

| Columna HP-PLOT Q , GC-TCD | | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|--|----------------|----------------|
| Gases | Promedio de los t_R (min) Teórico | Promedio de los t_R (min) Experimental | Error absoluto | Error relativo |
| Nitrógeno (S) | 0,88 | 0,87 | 0,01 | 1,45 |
| Metano (S) | 0,94 | 0,92 | 0,01 | 1,45 |
| Dióxido de carbono (S) | 1,10 | 1,09 | 0,02 | 1,50 |
| Etano (S) | 1,61 | 1,59 | 0,03 | 1,59 |
| Propano (S) | 3,67 | 3,65 | 0,03 | 0,69 |
| Nitrógeno (A) | 0,88 | 0,87 | 0,01 | 1,14 |

| Columna HP-PLOT Q , GC-TCD | | | | |
|----------------------------|--|---|----------------|----------------|
| Gases | Promedio de las áreas (25uV*s) Teórico | Promedio de las áreas (25uV*s) Experimental | Error absoluto | Error relativo |
| Nitrógeno (S) | 587,84 | 609,99 | 22,16 | 3,77 |
| Metano (S) | 1199,29 | 1254,09 | 54,80 | 4,57 |
| Dióxido de carbono (S) | 30,83 | 33,69 | 2,86 | 9,27 |
| Etano (S) | 74,51 | 77,83 | 3,33 | 4,46 |
| Propano (S) | 28,60 | 29,31 | 0,71 | 2,49 |
| Nitrógeno (A) | 8771,86 | 8645,46 | 126,40 | 1,44 |

(S) = SUPELCO (A)= AGAFANO

Tabla 15. Evaluación de la exactitud en los t_R y áreas de los gases, medidos con el método 2.

| Columna HP-1, GC-FID | | | | |
|----------------------|-------------------------------------|--|----------------|----------------|
| Gases (S) | Promedio de los t_R (min) Teórico | Promedio de los t_R (min) Experimental | Error absoluto | Error relativo |
| Metano | 7,73 | 7,72 | 0,004 | 0,057 |
| Etano | 7,85 | 7,85 | 0,005 | 0,059 |
| Propano | 8,15 | 8,14 | 0,005 | 0,059 |
| iso-Butano | 8,58 | 8,58 | 0,005 | 0,059 |
| Butano | 8,95 | 8,94 | 0,005 | 0,058 |
| neo-Pentano | 9,12 | 9,12 | 0,005 | 0,058 |
| iso-Pentano | 10,15 | 10,15 | 0,006 | 0,057 |
| Pentano | 10,73 | 10,72 | 0,006 | 0,054 |
| Hexano | 13,91 | 13,91 | 0,007 | 0,049 |
| Heptano | 15,08 | 15,07 | 0,007 | 0,048 |

Continuación, **Tabla 15**

| Columna HP-1, GC-FID | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|---|----------------|----------------|
| Gases | Promedio de las áreas (pA*s) Teórico | Promedio de las áreas (pA*s) Experimental | Error absoluto | Error relativo |
| Metano | 3592,86 | 3607,36 | 14,50 | 0,40 |
| Etano | 209,20 | 211,79 | 2,60 | 1,24 |
| Propano | 132,85 | 133,18 | 0,33 | 0,25 |
| <i>iso</i> -Butano | 70,88 | 71,04 | 0,17 | 0,24 |
| Butano | 68,00 | 68,20 | 0,21 | 0,30 |
| <i>neo</i> -Pentano | 23,12 | 23,17 | 0,05 | 0,22 |
| <i>iso</i> -Pentano | 30,61 | 30,65 | 0,04 | 0,13 |
| Pentano | 27,10 | 27,20 | 0,10 | 0,35 |
| Hexano | 18,25 | 18,32 | 0,07 | 0,39 |
| Heptano | 14,51 | 14,54 | 0,03 | 0,21 |

En la Tabla 14, se observa que el error relativo para los t_R es menor del 2% respectivamente, y para las áreas es menor del 10% respectivamente. En la Tabla 15, se observa que el error relativo para los t_R es menor del 0,1% respectivamente, y para las áreas es menor del 1,5% respectivamente. Por tanto, el método 2 fue más exacto que el método 1, debido a que los valores de los errores fueron menores a un 5 % para el método 2, cumpliendo con lo recomendado por las *Good Laboratory Practice* [61].

3.2.6 Determinación de la reproducibilidad de los métodos. Para calcular la reproducibilidad de los métodos, se realizó un triplicado de dos muestras de GAC, B1 02752 Manto 4605 y Gac 8. La reproducibilidad fue evaluado como el CV, % (ver Tabla 16).

Tabla 16. Reproducibilidad de los métodos 1 y 2 para el análisis de los gases.

| Columna HP-1, GC-FID | | | | | | |
|------------------------------------|------------|----------|----------|----------------|------|-------|
| Gases (B1 02752 Manto 4605) | Area, pA*s | | | \bar{X} | S | CV, % |
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | |
| Metano | 1711,99 | 1712,06 | 1710,97 | 1711,67 | 0,61 | 0,04 |
| Hexano | 11,11 | 11,10 | 11,13 | 11,11 | 0,02 | 0,16 |
| Heptano | 14,29 | 14,26 | 14,39 | 14,31 | 0,07 | 0,48 |

| Columna HP-PLOT Q , GC-TCD | | | | | | |
|----------------------------|------------|----------|----------|----------------|------|-------|
| Gases (Gac8) | Area, pA*s | | | \bar{X} | S | CV, % |
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | | | |
| Nitrógeno | 8.109,95 | 8.105,50 | 8.108,36 | 8107,93 | 2,25 | 0,03 |
| Metano | 275,70 | 276,82 | 275,21 | 275,91 | 0,83 | 0,30 |
| Dióxido de carbono | 304,64 | 303,88 | 304,07 | 304,20 | 0,40 | 0,13 |

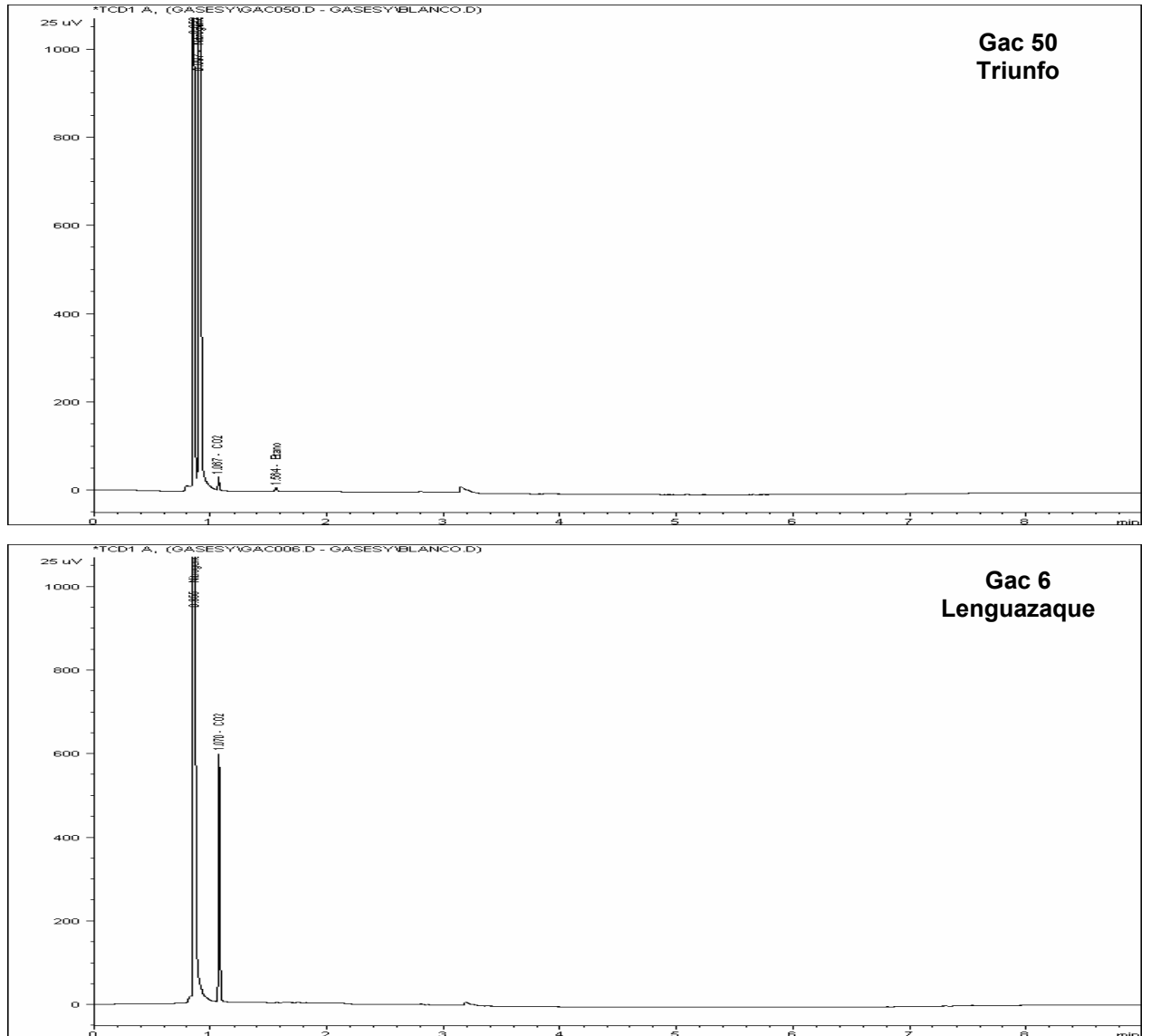
En la Tabla 16, se muestran los coeficientes de variación, y se observa una baja dispersión de los datos ya que todos los %CV no superan el 5%, según las *Good Laboratory Practice* [61], estos valores son aceptados y la metodología se considera precisa para los fines previstos.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

Una vez implementada la metodología de análisis de los gases metano, etano, propano, *iso*-butano, butano, *neo*- pentano, *iso*- pentano, pentano, hexano, heptano, dióxido de carbono y nitrógeno, ésta se aplicó a las muestras de GAC de las áreas de Ubaté y el Cerrejón.

En las Figuras 10 y 11, se observan los perfiles cromatográficos típicos de los gases aislados de diferentes muestras de GAC, analizadas por los métodos 1. Observándose la presencia de gases como el nitrógeno, metano, dióxido de carbono y butano, presentes en las áreas de Ubaté y el Cerrejón. En la Figura 12, se observan los perfiles cromatográficos típicos de los gases aislados de diferentes muestras de GAC, analizadas por los métodos 2. Observándose la presencia de gases como el metano, hexano y heptano en el área del Cerrejón.

Figura 10. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área de Ubaté, sección del Triunfo, Lenguazaque y Montecristo, analizadas con el método 1.



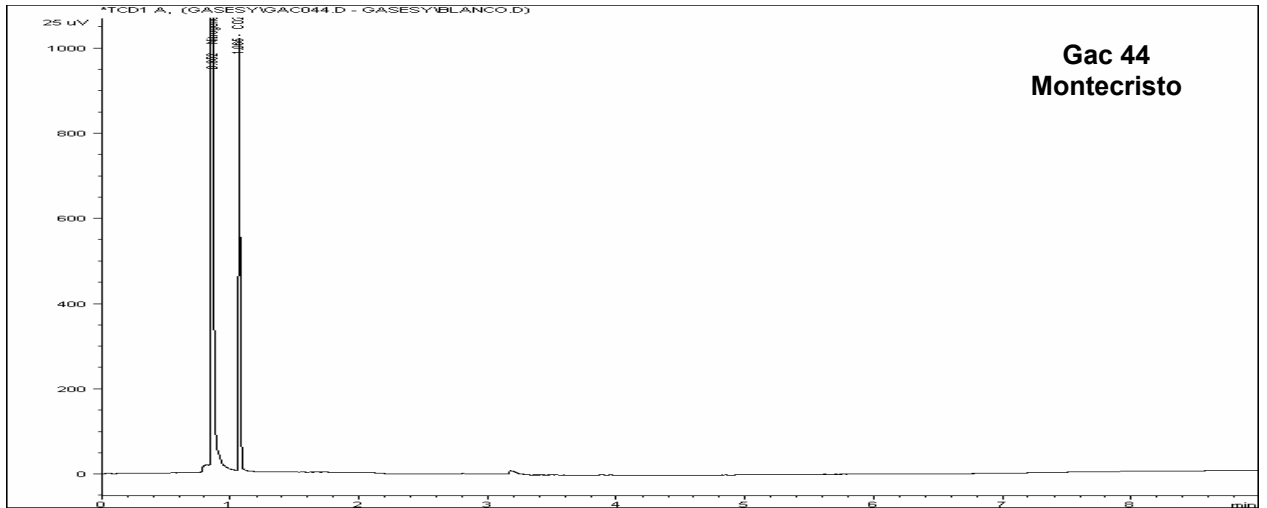
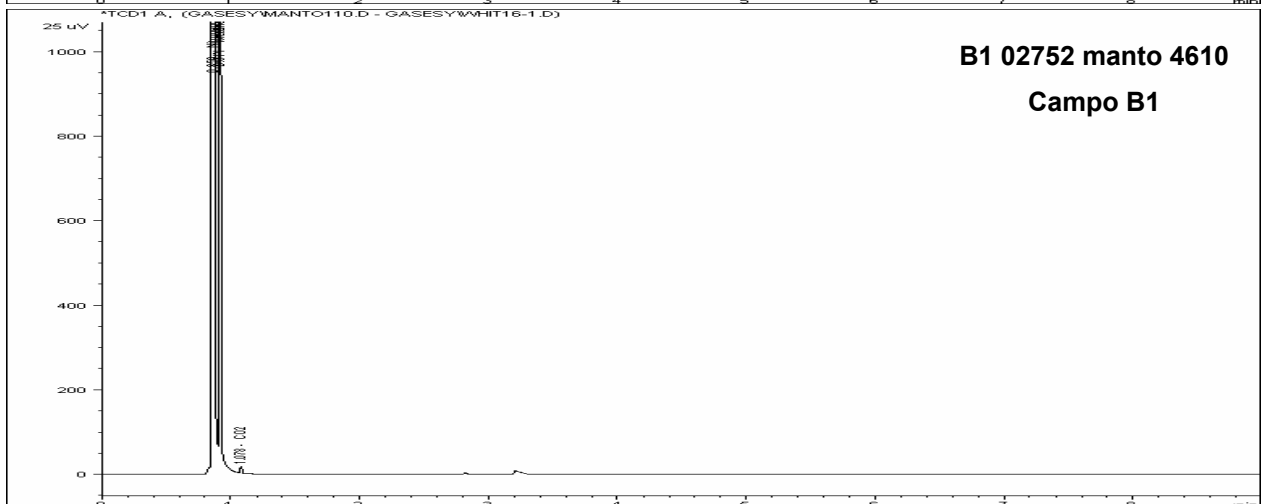
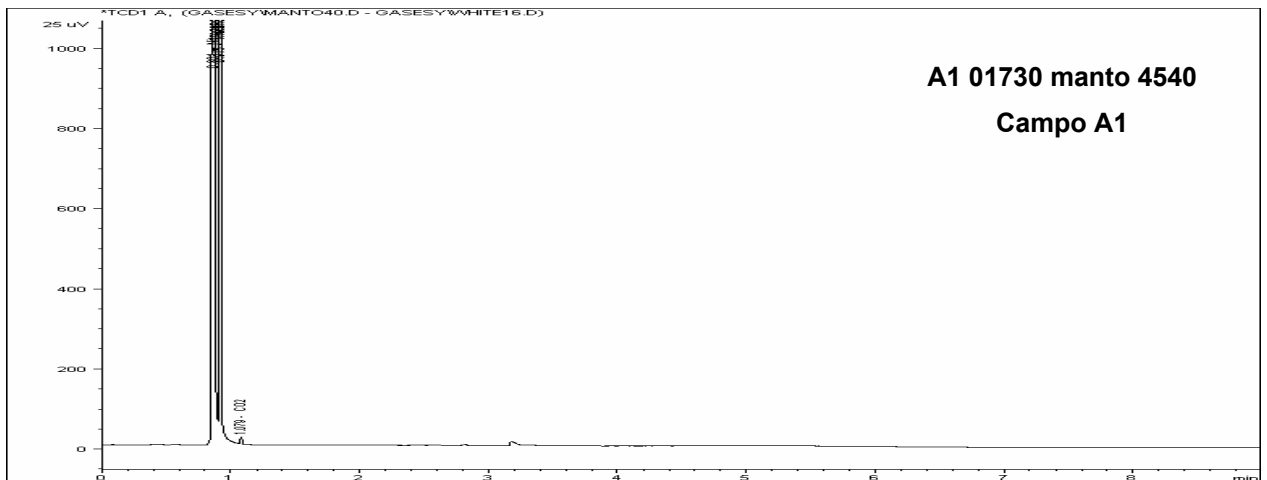


Figura 11. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área del Cerrejón, Campo A1, B1 y C1, analizadas con el método 1.



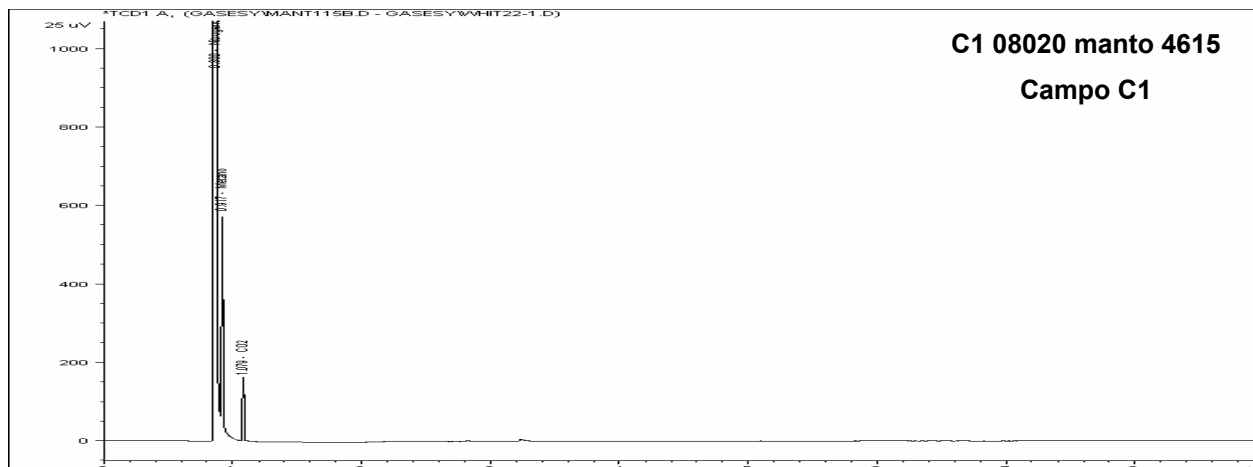


Figura 12. Perfiles cromatográficos de los GAC en las muestras del área del Cerrejón, Campo A1, B1 y C1, analizadas con el método 2.

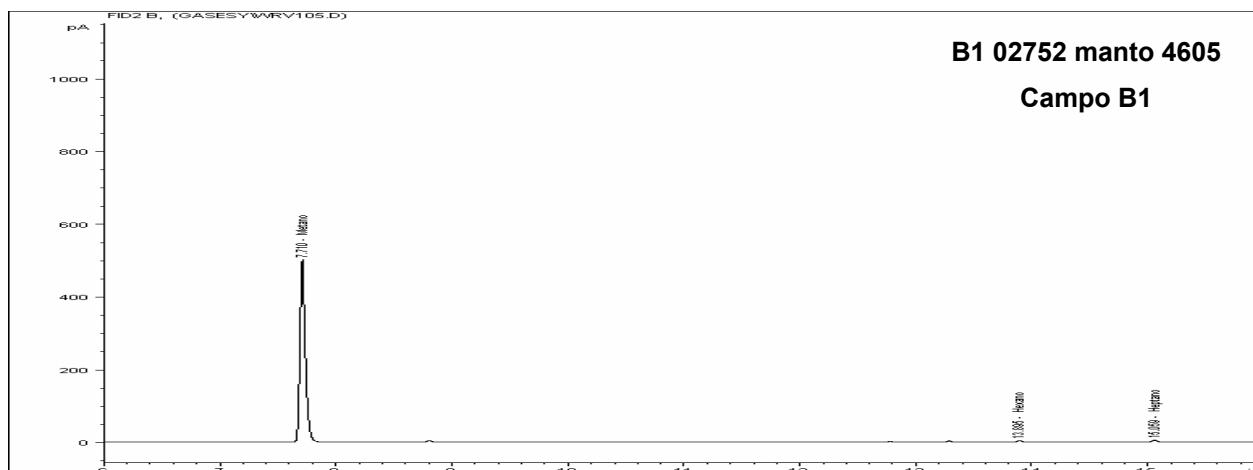
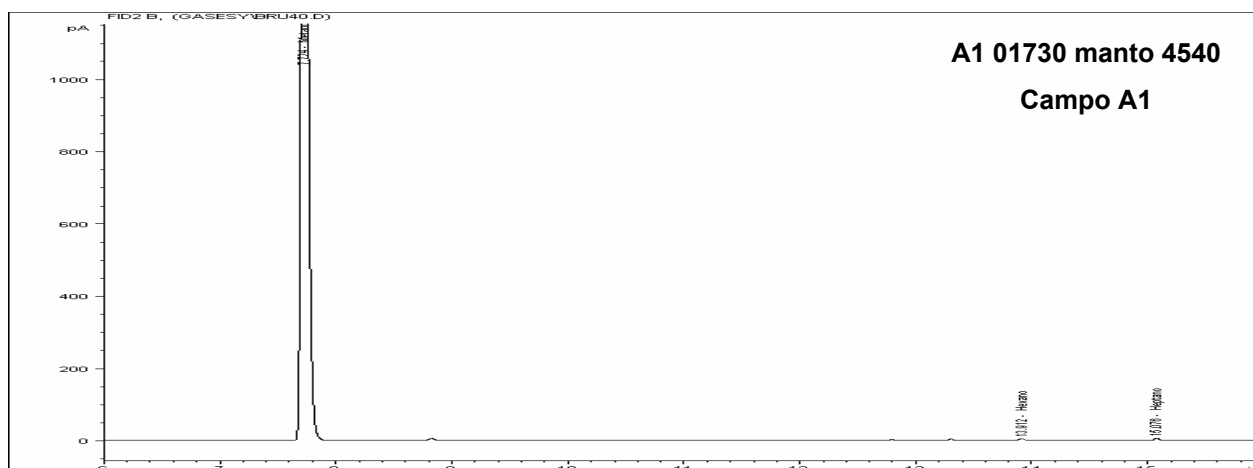




Tabla 17. Composición de los GAC en las muestras del área de Ubaté de las secciones de Triunfo, Lenguazaque y Montecristo. Analizadas con el método 1.

| TCD | | | | |
|-------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| SECCIÓN | Nombre de pozo | Nitrógeno (%p/p) ±S, n=3 | Metano (%p/p) ±S, n=3 | Dióxido de carbono (%p/p) ±S, n=3) |
| TRIUNFO | Gac 1 | 94,3 ± 0,50 | 1,04 ± 0,38 | 4,70 ± 0,19 |
| | Gac 2 | 51,2 ± 0,50 | 47,5 ± 0,38 | 1,21 ± 0,19 |
| | Gac 5 | 51,9 ± 0,50 | 43,8 ± 0,38 | 4,33 ± 0,19 |
| | Gac 8 | 89,4 ± 0,50 | 4,90 ± 0,38 | 5,73 ± 0,19 |
| | Gac 11 | 56,6 ± 0,50 | 41,5 ± 0,38 | 1,88 ± 0,19 |
| | Gac 14 | 95,8 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 4,20 ± 0,19 |
| | Gac 45 | 90,3 ± 0,50 | 2,13 ± 0,38 | 7,58 ± 0,19 |
| | Gac 46 | 95,0 ± 0,50 | 3,77 ± 0,38 | 1,19 ± 0,19 |
| | Gac 48 | 99,0 ± 0,50 | 0,21 ± 0,38 | 0,78 ± 0,19 |
| | Gac 50 | 99,2 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 0,79 ± 0,19 |
| LENGUAZAQUE | Gac 3 | 95,8 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 4,22 ± 0,19 |
| | Gac 6 | 90,5 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 9,54 ± 0,19 |
| | Gac 7 | 92,2 ± 0,50 | 0,16 ± 0,38 | 7,63 ± 0,19 |
| | Gac 9 | 97,7 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 2,32 ± 0,19 |
| | Gac 10 | 98,1 ± 0,50 | 0,32 ± 0,38 | 1,55 ± 0,19 |
| | Gac 12 | 97,2 ± 0,50 | 0,94 ± 0,38 | 1,88 ± 0,19 |
| MONTECRISTO | Gac 42 | 88,0 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 12,0 ± 0,19 |
| | Gac 44 | 83,6 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 16,4 ± 0,19 |

ND= No detectado.

Tabla 18. Composición de los GAC en las muestras del área de Cerrejón de los Campos A1, B1 y C1. Analizadas con el método 1.

| TCD | | | | |
|----------|---------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| SECCIÓN | Nombre de pozo | Nitrógeno (%p/p) ±S, n=3 | Metano (%p/p) ±S, n=3 | Dióxido de carbono (%p/p) ±S, n=3) |
| CAMPO A1 | A1 01730 Manto 4540 | 72,3 ± 0,50 | 27,7 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | A1 01730 Manto 4547 | 35,1 ± 0,50 | 64,6 ± 0,38 | 0,35 ± 0,19 |
| | A1 01730 Manto 4555 | 40,5 ± 0,50 | 59,0 ± 0,38 | 0,49 ± 0,19 |
| | A1 01730 Manto 4560 | 71,9 ± 0,50 | 27,3 ± 0,38 | 0,74 ± 0,19 |
| | A1 01730 Manto 4565 | 40,9 ± 0,50 | 58,6 ± 0,38 | 0,48 ± 0,19 |
| | A1 01730 Manto 4570 | 91,2 ± 0,50 | 8,77 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| CAMPO B1 | B1 01968 Manto 4570 | 65,1 ± 0,50 | 34,9 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | B1 02752 Manto 4602 | 60,8 ± 0,50 | 38,9 ± 0,38 | 0,37 ± 0,19 |
| | B1 02752 Manto 4605 | 63,0 ± 0,50 | 37,0 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | B1 02752 Manto 4610 | 76,7 ± 0,50 | 23,3 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| CAMPO C1 | C1 08027 Manto 4614 | 30,5 ± 0,50 | 68,9 ± 0,38 | 0,65 ± 0,19 |
| | C1 08020 Manto 4615 | 89,3 ± 0,50 | 8,04 ± 0,38 | 2,68 ± 0,19 |
| | C1 06720 Manto 4600 | 36,4 ± 0,50 | 63,6 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | C1 06414 Manto 4630 | 35,5 ± 0,50 | 63,8 ± 0,38 | 0,69 ± 0,19 |
| | C1 08020 Manto 4610 | 57,2 ± 0,50 | 42,8 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | C1 07216 Manto 4635 | 40,3 ± 0,50 | 58,9 ± 0,38 | 0,76 ± 0,19 |
| | C1 06414 Manto 4655 | 98,3 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 1,71 ± 0,19 |
| | C1 06414 Manto 4645 | 99,6 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 0,46 ± 0,19 |
| | C1 06414 Manto 4635 | 49,5 ± 0,50 | 49,4 ± 0,38 | 1,07 ± 0,19 |
| | C1 03810 Manto 4645 | 42,1 ± 0,50 | 56,0 ± 0,38 | 1,88 ± 0,19 |
| | C1 03810 Manto 4655 | 72,6 ± 0,50 | 25,3 ± 0,38 | 2,13 ± 0,19 |
| | C1 03810 Manto 4660 | 98,6 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 1,37 ± 0,19 |
| | C1 11025 Manto 4615 | 56,7 ± 0,50 | 43,3 ± 0,38 | ND ± 0,19 |
| | C1 11035 Manto 4615 | 27,0 ± 0,50 | 72,6 ± 0,38 | 0,41 ± 0,19 |
| | C1 03810 Manto 4670 | 99,2 ± 0,50 | ND ± 0,38 | 0,83 ± 0,19 |

ND= No detectado.

Tabla 19. Composición de los GAC en las muestras del área de Cerrejón de los Campos A1, B1 y C1. Analizadas con el método 2.

| FID | | | | |
|----------|---------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Cerrejón | | | | |
| Sección | Nombre de pozo | Metano (%p/p) ±S, n=3 | Hexano (%p/p) ±S, n=3 | Heptano (%p/p) ±S, n=3 |
| CAMPO A1 | A1 01730 Manto 4540 | 99,97 ± 0,18 | 0,013 ± 0,44 | 0,017 ± 0,55 |
| | A1 01730 Manto 4547 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,005 ± 0,55 |
| | A1 01730 Manto 4555 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,005 ± 0,55 |
| | A1 01730 Manto 4560 | 99,98 ± 0,18 | 0,010 ± 0,44 | 0,014 ± 0,55 |
| | A1 01730 Manto 4565 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,005 ± 0,55 |
| | A1 01730 Manto 4570 | 99,91 ± 0,18 | 0,039 ± 0,44 | 0,052 ± 0,55 |
| CAMPO B1 | B1 01968 Manto 4570 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,011 ± 0,55 |
| | B1 02752 Manto 4602 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,010 ± 0,55 |
| | B1 02752 Manto 4605 | 99,80 ± 0,18 | 0,099 ± 0,44 | 0,131 ± 0,55 |
| | B1 02752 Manto 4610 | 99,97 ± 0,18 | 0,014 ± 0,44 | 0,018 ± 0,55 |
| CAMPO C1 | C1 08027 Manto 4614 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,004 ± 0,55 |
| | C1 08020 Manto 4615 | 99,92 ± 0,18 | 0,034 ± 0,44 | 0,042 ± 0,55 |
| | C1 06720 Manto 4600 | 98,60 ± 0,18 | 0,598 ± 0,44 | 0,803 ± 0,55 |
| | C1 06414 Manto 4630 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,004 ± 0,55 |
| | C1 08020 Manto 4610 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,008 ± 0,55 |
| | C1 07216 Manto 4635 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,006 ± 0,55 |
| | C1 06414 Manto 4655 | 95,73 ± 0,18 | 1,903 ± 0,44 | 2,370 ± 0,55 |
| | C1 06414 Manto 4645 | 85,50 ± 0,18 | 6,504 ± 0,44 | 7,994 ± 0,55 |
| | C1 06414 Manto 4635 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,006 ± 0,55 |
| | C1 03810 Manto 4645 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,005 ± 0,55 |
| | C1 03810 Manto 4655 | 99,97 ± 0,18 | 0,012 ± 0,44 | 0,016 ± 0,55 |
| | C1 03810 Manto 4660 | 90,99 ± 0,18 | 2,172 ± 0,44 | 6,833 ± 0,55 |
| | C1 11025 Manto 4615 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,009 ± 0,55 |
| | C1 11035 Manto 4615 | 99,99 ± 0,18 | ND ± 0,44 | 0,004 ± 0,55 |
| | C1 03810 Manto 4670 | 86,39 ± 0,18 | 5,778 ± 0,44 | 7,823 ± 0,55 |

ND= No detectado.

Los gases del área de Ubaté (Tabla 17), muestran una composición de gas nitrógeno, metano y dióxido de carbono [3]. Se observó que en la mayoría de los pozos se presentaban cantidades de nitrógeno de 51,2 %p/p a 99,2 %p/p. En la sección de Triunfo la composición de metano fue de 1,04 % p/p a 47,5 % p/p y en la sección de Lenguaque la composición de metano se encontró por debajo de los 0,94 % p/p, por otra parte en la sección de Montecristo no se encontró este gas. La composición del

dióxido de carbono fue de 1,19 % p/p a 16,4 % p/p. Los resultados están de acuerdo con la composición de los GAC, determinados por García González (2005) [3].

En toda el área del Cerrejón (Tabla 18, 19), se evidenció un contenido de 8,04 % p/p a 99,9 % p/p de gas metano. Los resultados están de acuerdo con la composición de los GAC, determinados por Rangel, A (2003) [7].

En la mayoría de los pozos tanto del área de Ubaté y del Cerrejón se pudieron detectar por CG los gases asociados a mantos de carbón como: el metano, nitrógeno, dióxido de carbono, hexano y heptano [3,7].

Los valores de composición de gases reportados en color verde en las tablas 17,18 y 19, indican que estos se pudieron detectar pero no se pudieron cuantificar, debido a que el contenido de los mismos en los canisters se encontraba fuera del rango dinámico lineal.

4. CONCLUSIONES

Se pudo determinar la composición y evaluación experimental de las figuras de mérito tales como la precisión, linealidad, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, y exactitud, que dan confianza a los métodos analíticos, indicando que los métodos 1 y 2 pueden ser usados por el grupo de Investigación en Geología de Hidrocarburos y Carbones.

Los métodos cromatográficos 1 y 2 permiten la detección de los gases asociados a mantos de carbón y la cuantificación de los gases: nitrógeno, metano, dióxido de carbono, heptano y hexano. Y poseen un coeficiente de variación inferior al 10%.

El muestreo de gases mediante el empleo de canisters es un método apropiado para obtener muestras de gas asociado al carbón.

Por medio de las metodologías realizadas se pudo determinar la composición de los gases como el nitrógeno, hexano y heptano, los cuales en trabajos anteriores no habían sido reportados.

5. RECOMENDACIÓN

Se recomienda los siguientes aspectos para el desarrollo de trabajos, utilizando cromatografía de gases para la cuantificación de gases asociados a mantos de carbón:

Utilizar parámetros de figuras de mérito como la carta de control analítico, que permite observar el comportamiento de los métodos y del equipo durante un periodo de tiempo.

Implementar una metodología para el estudio de los GAC por cromatografía de gases, empleando el montaje de las dos columnas HP-PLOT Q y HP-1 y los TCD y FID en serie.

BIBLIOGRAFÍA

1. GARCÍA GONZÁLEZ, M. Gas asociado a mantos de carbón en el altiplano cundiboyacense. Informe final. Proyecto de investigación COLCIENCIAS 1102-06539-97. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Geología, 2001, p.p.1-7.
2. CORTES, Y.; JIMENEZ, M. Geoquímica de los Yacimientos de Gas Asociado a Carbón en la Cuenca de Bogotá. Trabajo de grado Geología. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas, 2007; p.p. 49-56.
3. GARCÍA GONZÁLEZ, M. Geoquímica y estratigrafía de los yacimientos de gas asociado a carbón en la cuenca de Bogotá. Informe final. Proyecto de investigación. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Geología, 2005, p.p.1-5.
4. MORENO M.; BUENO L. Estratigrafía, petrografía y geoquímica de la ocurrencia de carbones coquizables de la Formación Guaduas en la cuenca de Bogotá. Trabajo de grado Geología. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas, 2005; p.p.35-39.
5. VALENZUELA A.; GARCÍA M. El potencial de generación de gas y petróleo de los carbones de la Formación Guaduas, Colombia. En: VIII Simposio Bolivariano "Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas". Cartagena de Indias, Septiembre 21-21, 2003. Memorias. Bogotá: Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo, 2003. tomo 1. p.p. 1-5.
6. MEJÍA, S. La cadena del carbón en Colombia. Ministerio de Minas y Energía. Ed. Dígitos y Diseños. Bogotá, 2005. p.p. 1-52.
7. RANGEL, A.; KATZ, B.; RAMIREZ, V.; VAZ DOS SANTOS NETO, E.; Alternative interpretations as to the origin of the hydrocarbons of the Guajira Basin, Colombia. En: *Mar. Petrol. Geol.*, 2003, 20, p.p. 129-139.

8. HITES, Ronald A.; Gas Chromatography / Mass Spectrometry. 1995, p.p.609-615. Disponible en: URL: <http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch31.pdf>. Acceso 25 de marzo del 2008.
9. ACHOLLA, FRANCIS V- ROHM and HASS COMPANY. Gas Chromatography in Coating Analysis. En: Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vol.15, N° 14; 2005, p.p. 58-63.
10. BROWN, A.S.; MILTON, M.J.T.; COWPER, C.J. Analysis of natural gas by gas chromatography. Reduction of correlated uncertainties by normalisation. En: J. Chromatogr. A, 1040 (2004) p.p. 215-225.
11. RIEDIGER, C. Geochemistry of potential hydrocarbon source rocks of Triassic age in the Rocky Mountain Foothills of north eastern British Columbia and west-central Alberta, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1997, Vol 45 N° 4, p.p. 719-741.
12. REDDY, C.; NELSON, R. Identification and quantification of alkene-based drilling fluids in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame ionization detection, *Journal of Chromatography A*, 2007, Vol 1148, p.p. 100-107.
13. McCABE, P.; Organic Origins of Petroleum. 1993. Disponible en: URL: http://energy.er.usgs.gov/gg/research/petroleum_origins.html. Acceso 25 de noviembre del 2008.
14. Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) 2007. Gas metano asociado al carbón. Disponible en: URL: http://www.anh.gov.co/html/cache/gallery/GC-2/G-10/armando_zamora.pdf. Nov de 2007. Acceso 3 de abril del 2008.
15. YEE, D.; SEIDLE, J.P. Gas sorption on coal and measurement of gas content. In: Hydrocarbons from Coal. B.E. Law and Rice (Eds), *American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology*, 1993, Vol 38, p.p. 203-218.

16. VÁSQUEZ, C.H. Metano del Carbón. Monografía. Universidad EAFIT. 1997, p.p. 143-162.
17. BARKER, C.; DALLEGGE, T. Secondary gas emissions during coal desorption, Marathon Grassim Oskolkoff-1 well, Cook Inlet Basin, Alaska: implications for resource assessment, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2006, Vol 54 N° 3, p.p. 273-291.
18. SMITH, J.W.; PALLASSER, R.J. Microbial Origin of Australian coal bed methane, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1996, Vol 80, p.p. 891-897.
19. SHUMKOV, S.; TEREKHOVA, S. Effect of enclosing rocks and aeration on methanogenesis from coals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, Vol 52, p.p. 99-103.
20. SCHENK, C.J., NUCCIO, V.F., FLORES, R.M. Coal-bed gas resources of the Rocky Mountain region. En: U.S. Geological Survey (USGS); FS-158-02, 2004, p.p.2.
21. BURR ANDREW L.; STOLP BERNARD J.; AND JOHNSON KEVIN K. — U.S. GEOLOGICAL SURVEY; AND HUNT GILBERT L. Monitoring for Methane Gas in Carbon and Emery Counties, Utah. En: U.S. Geological Survey (USGS); 2003, p.p. 19-22.
22. OSADETZ, K.G.; EVENCHICK, G.A.; FERRI, F. Seepage of biogenic natural gas in the Intermontane Belt of the Canadian Cordillera, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2007, Vol 55 N° 4, p.p. 337-341.
23. FUNNELL, R.H. Diagenesis, porosity evolution, and petroleum emplacement in tight gas reservoirs, taranaki basin, New Zealand, *Journal of Sedimentary Research*, 2007, Vol 77, p.p. 1003-1025.
24. MENÉNDEZ, J.A.; El carbón en la vida cotidiana. Instituto nacional del carbón, Oviedo. Disponible en: URL: <http://www.oviedo.es/personales/carbon/>>. Acceso 28 de diciembre del 2008.

25. WIESE, K.; KVENVOLDEN, K. Introduction to Microbial and Thermal Methane. En: The future of energy gases. U.S.G.S; Professional Paper 1570, 1993. p.p. 13-20.
26. PETERSEN, H.I. A-Re-consideration of the "oil window" for humic coal and kerogen type III source rocks, *Journal of Petroleum Geology*, 2002, Vol 25 N° 4, p.p. 407-432.
27. AGUILA, M.E. (2006). Gas Metano en Mantos de Carbón en Magallanes. Disponible en:URL:<http://www.freewebs.com/eaguilam/Gas%20mantos%20carbon%20Magallanes.doc>. Acceso 20 de septiembre del 2008.
28. RIGHTMIRE, C.T. Coalbed methane resources, in Rightmire, C.T., Eddy, G.E., and Kirr, J.N., Editors, Coalbed methane resources of the United States: American Association of Petroleum Geologists Explorer. Vol. 21. No. 4 (april, 2000), p.p. 16, 18-20, 22-23.
29. RICE, D.; CLAYPOOL, G. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol. 65. N°1, 1981, p.p. 5-25.
30. SADEK, P.C. Illustrated pocket dictionary of chromatography. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Nueva Jersey. 2004. p.p. 227.
31. NOVOTNY, M. Gas chromatography. Tomado de: Meyers, R. Ed. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Química Analítica, Tercera Edición. 2004, p.p. 445-472.
32. INDRAYANTO, G. Gas chromatography system instrumentation. Tomado de Cazes, J. Encyclopedia of Chromatography, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York. 2002, p.p. 440-445.
33. POOLE, C.; POOLE, S. Foundations of retention in partition chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2009, Vol 1216, p.p. 1532-1533.
34. GROB, R.L.; Modern Practice of Gas Chromatography. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1977; p.p. 267-288, 895-897.

35. JENNINGS, W.; Analytical Gas Chromatography. Ed. Academic Press: San Diego, 1997; p.p. 111, 259.
36. POOLE, C.F., AND POOLE S.K.; Chromatography Today. Ed. Elsevier: Amsterdam, 1991, p.p. 1026.
37. RÖDEL, W.; WÖLM, G.; A guide to gas chromatography. Ed. Huething Verlag; New York, 1987, p.p. 211.
38. SKOOG, Douglas A.; HOLLER F. James. Principios de Análisis Instrumental. Ed. McGraw Hill / Interamericana de España, Quinta Edición, Madrid (2001); p.p. 491-527.
39. FIFIELD, F.N.; KEALEY, D. Principles and practice of analytical chemistry. Ed. Blackwell Science Ltd, Germany, 2000, p.p. 14-20, 25-27, 54-103.
40. VARGHA G., MILTON M., COX M., KAMVISSIS S. Harmonisation of coupled calibration curves to reduce correlated effects in the analysis of natural gas by gas chromatography. En: *J. Chromatogr. A*, Vol. 1062; 2005, p.p. 239–245.
41. RHODERICK, George C.; Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for calibration. En: *J. Chromatogr. A*, Vol. 1017; 2003, p.p. 131–139.
42. RAJAGOPALAN, R. Analytical procedures and methods validation. [sitio en Internet]. U.S.FDA CDER, 2000. disponible en: <http://www.fda.gov/cder/guidance/2396dft.htm>. Acceso el 1 de marzo del 2009.
43. ASTM D-1945-96. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. 1996, p.p. 1-5.
44. BARCELÓ, D. Comprehensive analytical chemistry. Vol. 54. Ed. Wilson & Wilson's. Barcelona, 2008, p.p. 25-41, 87-96.

45. CASTELLO, G.; MORETTI, P. Retention models for programmed gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2009, Vol 1216, p.p. 1607-1623.
46. ROUESSAC, F.; ROUESSAC A. Chemical Analysis. Ed. Wiley & Sons Ltd. France, 2007, p.p. 3-27, 39-41.
47. MIÑONES VÁZQUEZ M.; VÁZQUEZ BLANCO M.E.; MUNIATEGUI LORENZO S.; LÓPEZ MAHÍA P.; FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ E.; PRADA RODRÍGUEZ D. Application of programmed-temperature split / splitless injection to the trace analysis of aliphatic hydrocarbons by gas chromatography. En: *J. Chromatogr. A*, Vol. 919; 2001, p.p. 363–371.
48. JAN POLLMANN A,B.; DETLEV HELMIG A.; JACQUES HUEBER A.; DAVID TANNER A.; PIETER P. TANS C. Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping—gas chromatographic analysis of atmospheric C₂–C₆ non-methane hydrocarbons En: *J. Chromatogr. A*, Vol. 1134; 2006, p.p. 1–15.
49. ROBARDS, K.; HADDAD, P.R.; JACKSON, P.E. Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods. Ed. Academic Press, London, 1994; p.p.75-100.
50. RINCÓN, L.; ROCHA, A. Estratigrafía de secuencias de la formación Guaduas, Colombia. Trabajo de grado Geología. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas, 2007; p.p. 49-56.
51. ZHENGHUA JI.; GC/TCD Analysis of a natural gas sample on a single HP-PLOT Q column. En: Agilent Technologies 2850 Centerville Road, Wilmington, 2000, p.p. 1-5.
52. HARVEY, D. Modern Analytical Chemistry. Ed. Mc Graw Hill, New York; 2000, p.p. 39-40.
53. WEST, D., SKOOG, D., HOLLER F., CROUCH, S. Fundamentos de Química Analítica. Ed. Thomson; Octava edición, México, 2005, p.p. 91-96, 145-146, 179-196.

54. WERNER, F.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. Quality Assurance in Analytical Chemistry. Ed. Wiley-VCH, Germany, 2007, p.p. 15-60.
55. RILEY, C.; ROSANSKE, T. Development and validation of analytical methods. Ed. Elsevier Science Ltd. USA, 1996, p.p. 9-12, 15-33, 47-61.
56. KUMKUMIAN, C. Validation of chromatographic methods. [sitio en Internet]. U.S.FDA CDER, noviembre 1994. disponible en: <http://www.fda.gov/cder/guidance/cmc3.htm>. Acceso el 1 de marzo del 2009.
57. BURGESS, C. Valid analytical methods & procedures. Ed. Royal Society of Chemistry, UK, 2000, p.p. 9-13, 37-39.
58. KOCH, M.V.; VALDENBUSSCHE, K.M. Micro Instrumentation. Ed. Wiley-VCH, Germany, 2007, p.p. 33-35.
59. ASTM E 260-96. Standard Practice for Packed Column Gas Chromatography. 1996, p.p. 1-18.
60. BOQUÉ, Ricard. El límite de detección de un método analítico. Grupo de Quimiometría y Cualimetría Universitat Rovira i Virgili Tarragona, España, 2001, p.p. 1-9.
61. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Estadística para experimentadores. Ed. Reverté. Barcelona, 1989, p.p. 250-279.

Anexo A. Especificaciones del estándar de referencia SUPELCO y AGAFANO.



AIR LIQUIDE

Air Liquide America
Specialty Gases LLC



SCOTT™

Shipped 6141 EASTON ROAD, BLDG 1 PO BOX 310
 From: PLUMSTEADVILLE PA 18949-0310
 Phone: 800-331-4953 Fax: 215-766-7226

C E R T I F I C A T E O F A N A L Y S I S

SUPELCO PROJECT #: 01-96456-004
 PO#P383856 PO#: P383856
 SUPELCO PARK ITEM #: 0104NB00060 14
 595 NORTH HARRISON ROAD CUST ITEM #: 303101*
 BELLEFONTE PA 16823-0048 DATE: 07Nov2008

ANALYTICAL ACCURACY: +/-05%
 PRODUCT EXPIRATION: 07Nov2010

SCOTT LOT#: 828901L

| COMPONENT | REQUESTED GAS CONC MOLES | ANALYSIS (MOLES) |
|----------------|-----------------------------|---------------------|
| N-BUTANE | .4 % | 0.405 % |
| CARBON DIOXIDE | 3. % | 3.00 % |
| ETHANE | 3.5 % | 3.49 % |
| N-HEPTANE | .02 % | 0.02 % |
| N-HEXANE | .05 % | 0.051 % |
| ISOBUTANE | .4 % | 0.401 % |
| ISOPENTANE | .15 % | 0.152 % |
| NEOPENTANE | .1 % | 0.100 % |
| NITROGEN | 2.5 % | 2.57 % |
| N-PENTANE | .15 % | 0.154 % |
| PROPANE | 1. % | 1.01 % |
| METHANE | BALANCE | BALANCE |

MANUFACTURED DATE: 07Nov2008

SCOTTY SIZE: 14

APPROVED BY:

JAKE SENKOW



HiQ®. Certificate.

AGA

Cliente / Customer name
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA / Colombia

Fecha / Date of issue 29-Oct-2008
N° de cilindro / Cylinder no. CC302312
N° de Análisis / Analysis no. 2538
N° orden producción / Order No. 28467
N° de Página / Page number 1 (of 1)

Certificado de Analisis – Certified of Analysis

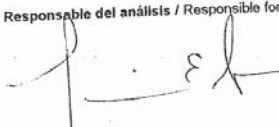
Tipo de Patrón / Standard type: PATRON CERTIFICADO

| Cilindro / Cylinder | Conexión de cilindro / Cylinder connection | Presión de llenado / Filling pressure (15°C) | Volumen de gas / Gas vol (15°C/1.013bar) |
|---------------------|--|--|--|
| A 31 | CGA-350 | 3560 kpa | 1.0 m3 |

| Componente / Component | Solicitado / Order | Análisis / Analysis result | Variación Abs. / Uncertainty Abs. | Unidad / Unit (mol) |
|------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| METANO | CH4 1000 | 1050 | 21 | μmol/mol |
| ETANO | C2H6 1000 | 1054 | 21 | μmol/mol |
| N BUTANO | C4H10 1000 | 999 | 20 | μmol/mol |
| N PENTANO | C5H12 1000 | 1052 | 21 | μmol/mol |
| N HEXANO | C6H14 1000 | 984 | 20 | μmol/mol |
| NITROGENO | N2 BALANCE | | | |

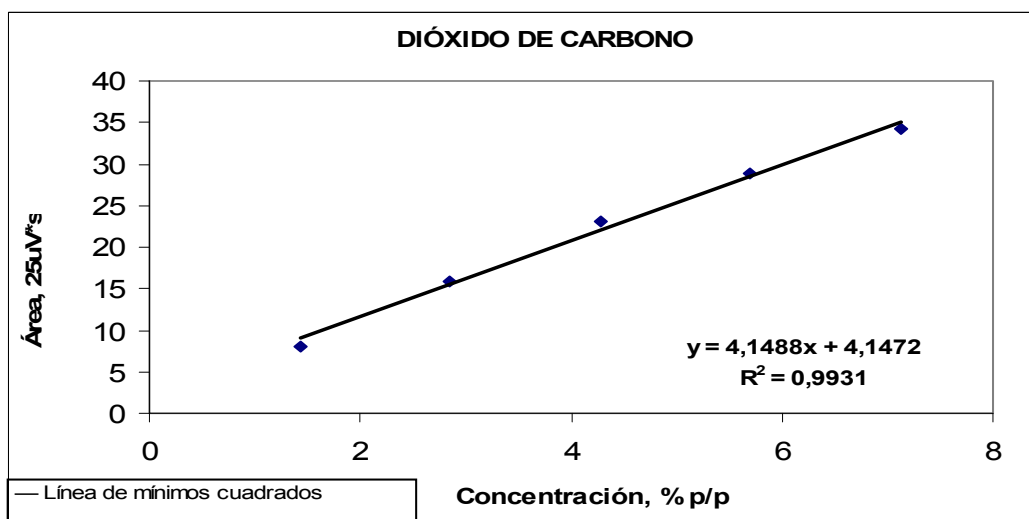
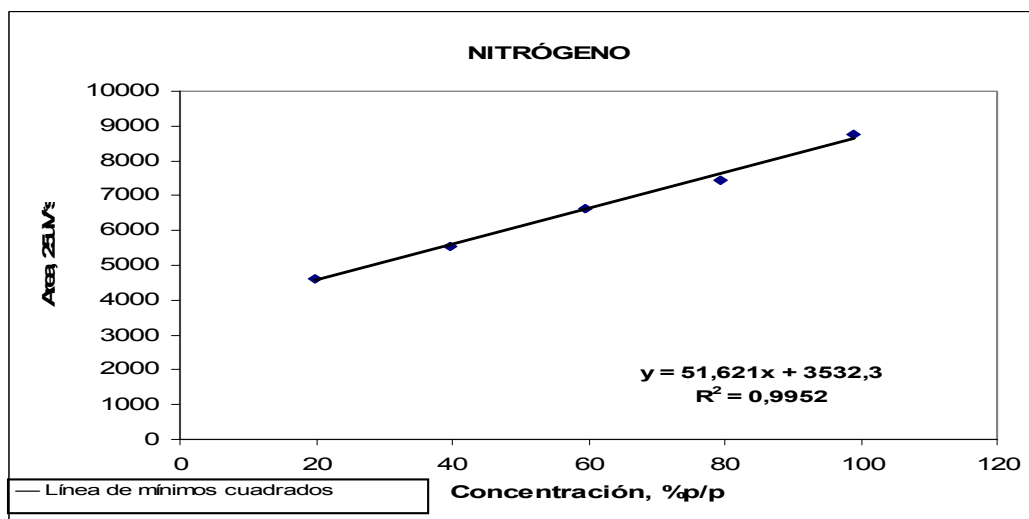
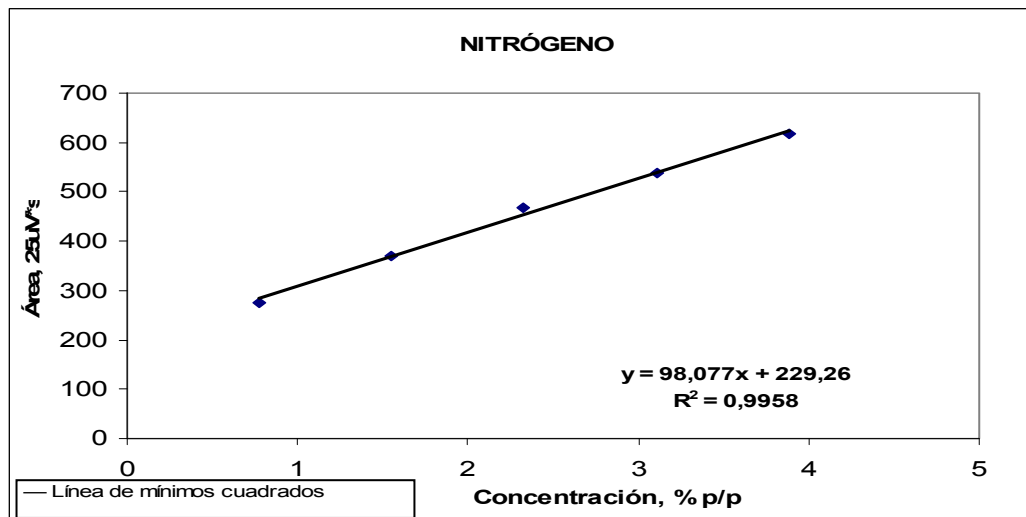
Nivel de Confianza / Confidence level: 95%
Método de Preparación / Preparation method: Gravimétrico / Gravimetric
Temperatura Recomendada de almacenamiento y uso / Recommended storage and usage temperature: 0 °C a / to +45 °C
Presión mínima de uso / Mininum pressure of use: 3 bar
Método analítico / Analytical method: CROM. GAS: FID
Patrón Empleado / Standard used: CC2065
Componentes tóxicos / Toxic component: NO
Mezcla inflamable u oxidante / Flammable or oxidant mixt: SI
Utilizar antes de / use before: 22-Oct-2010
Comentarios / Coments: 1 μmol/mol corresponde a 1 ppm, 1 Bar corresponde a 100 Kpa

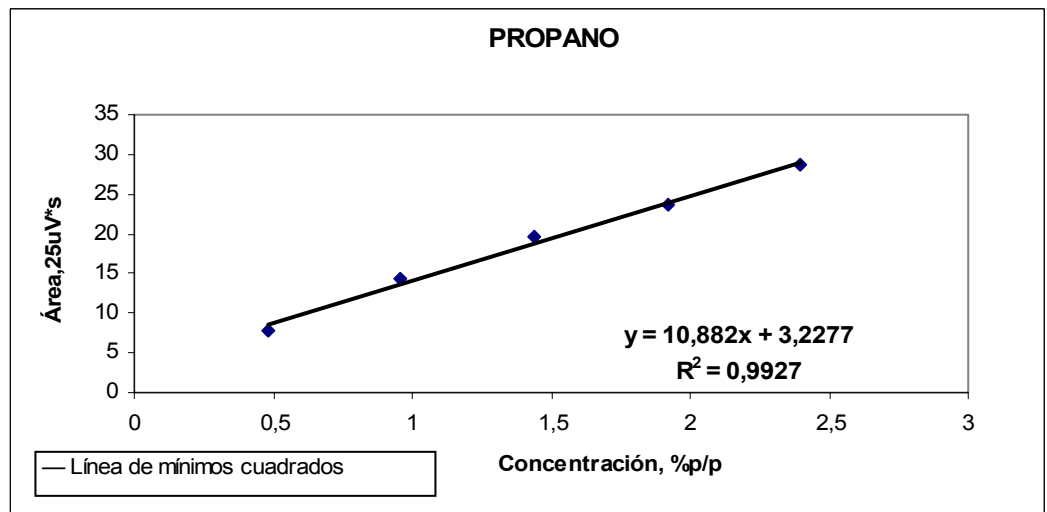
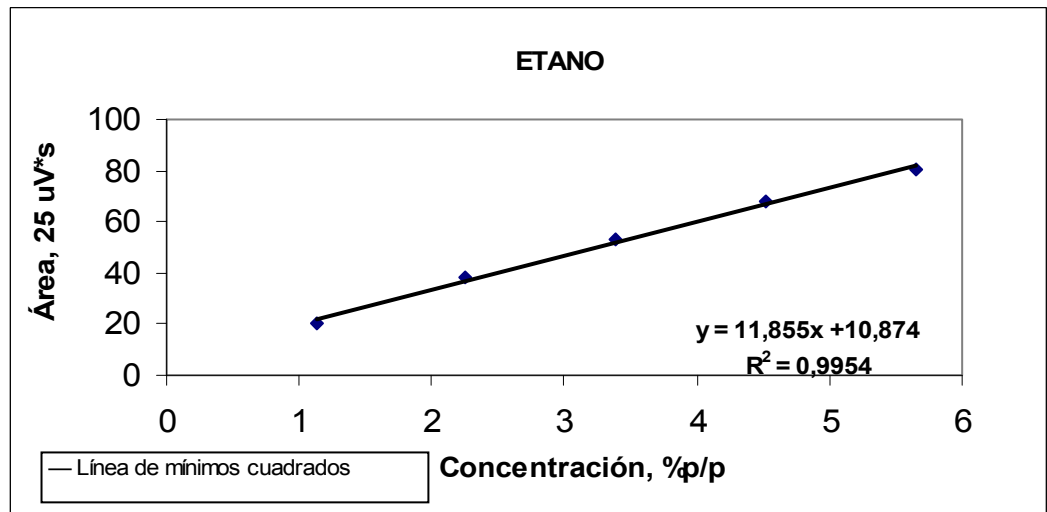
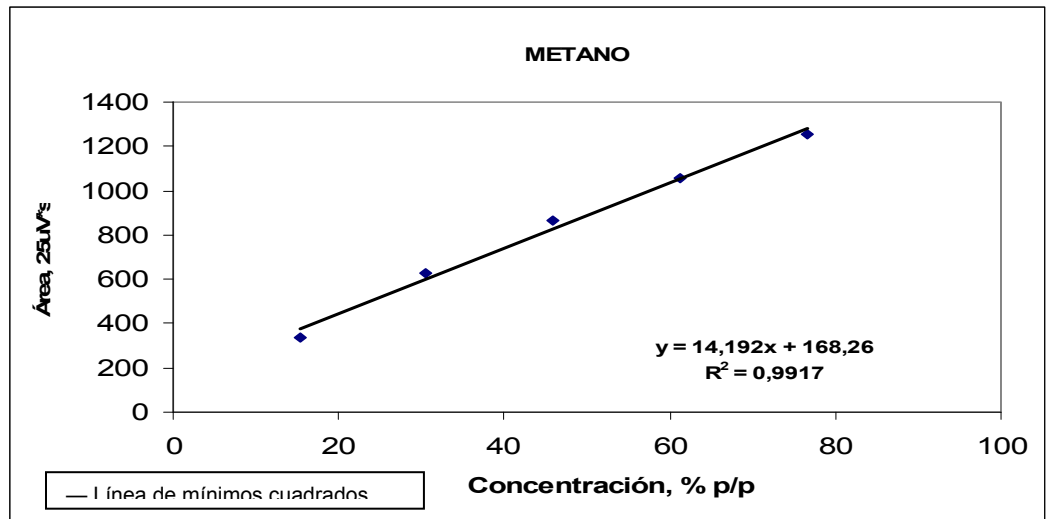
Lugar de producción / Production Site: AGA FANO S.A. - Planta Gases Especiales - Av. 68 No 11 - 51

Responsable del análisis / Responsible for the analysis

Luis Eduardo Londoño Gómez
Telefono: +57-1 - 4254550 Ext. 4150.
Fax: +57-1 - 4254562

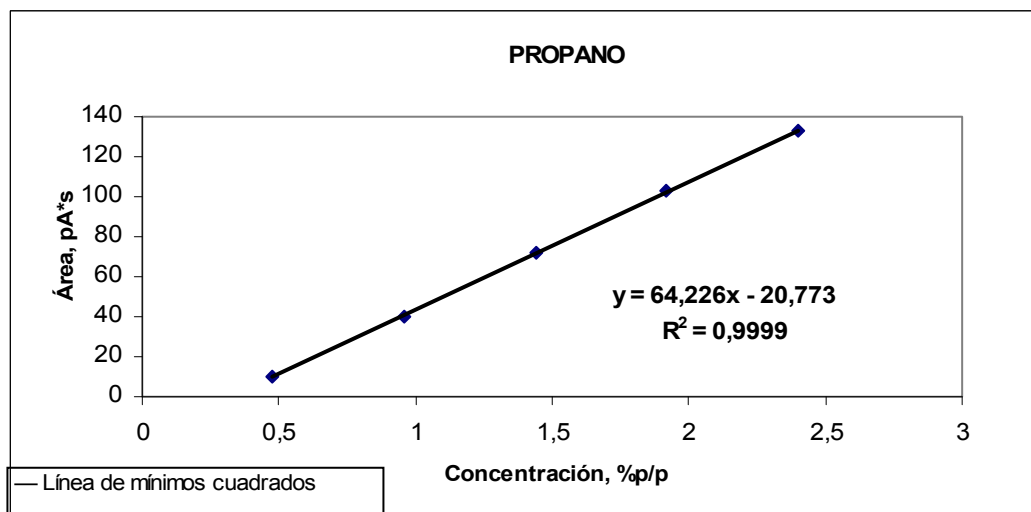
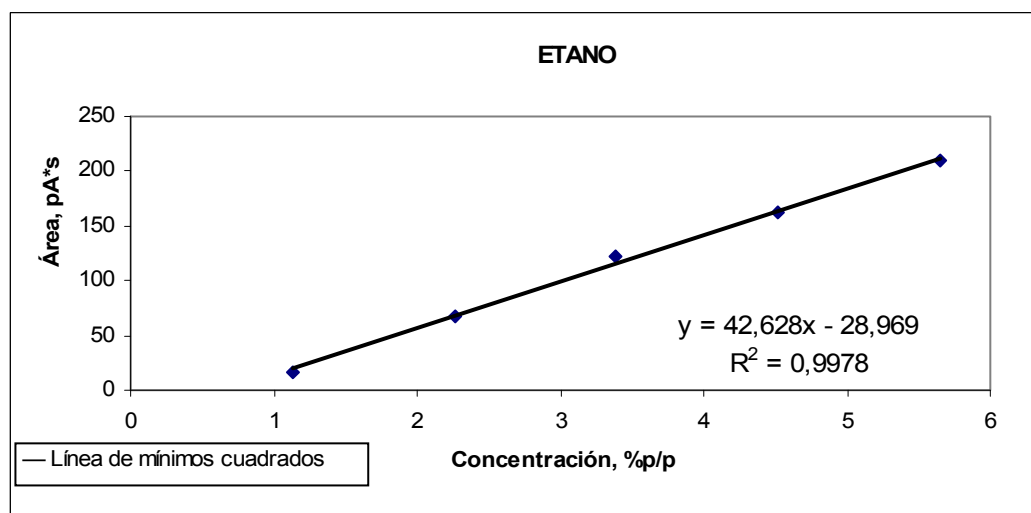
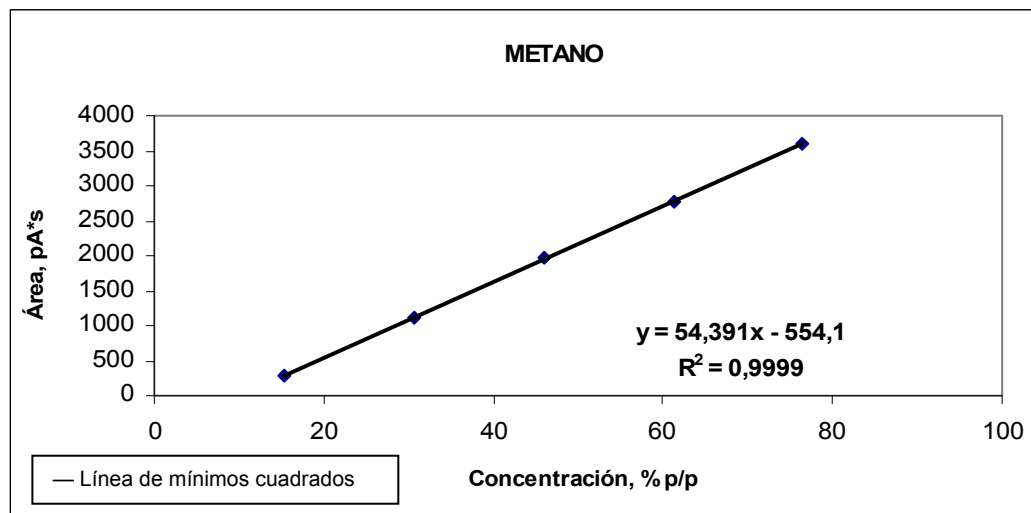


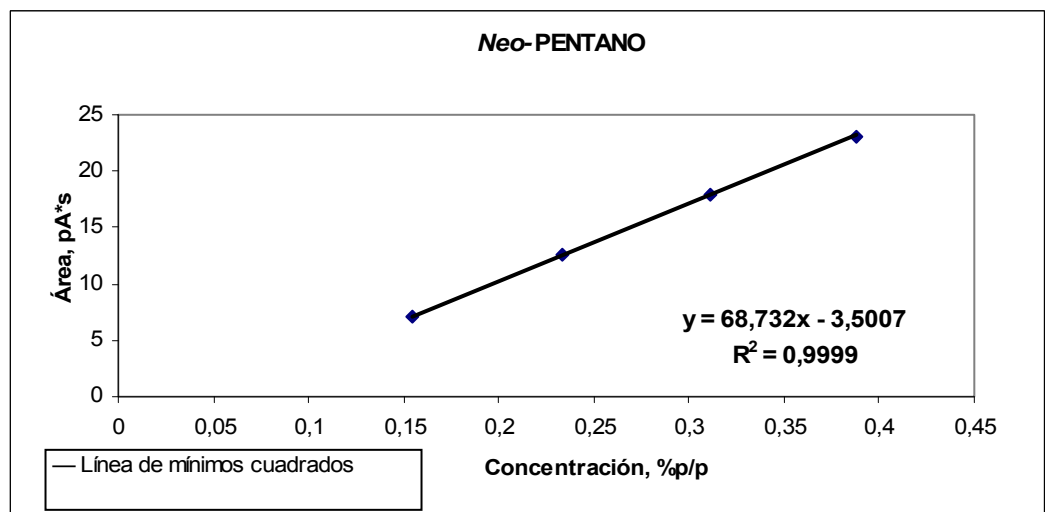
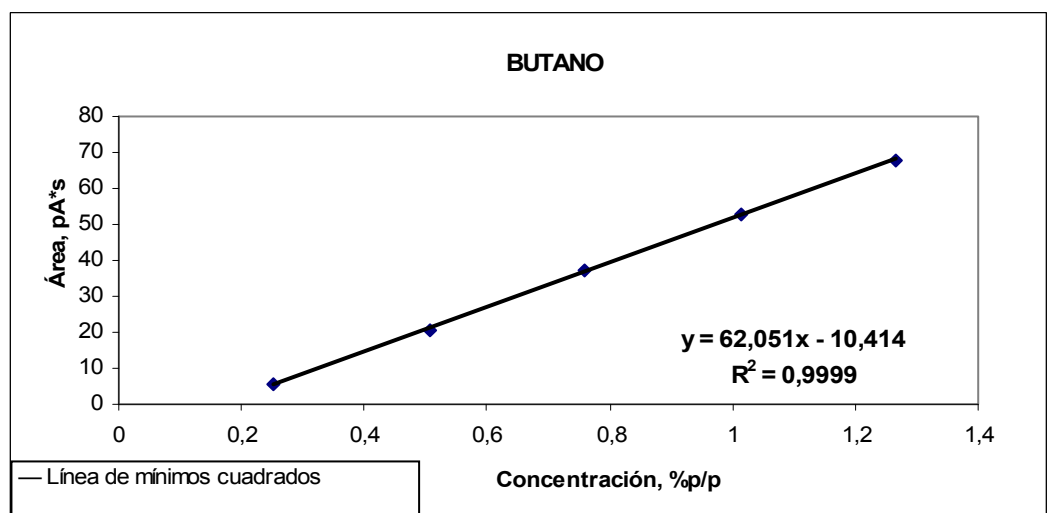
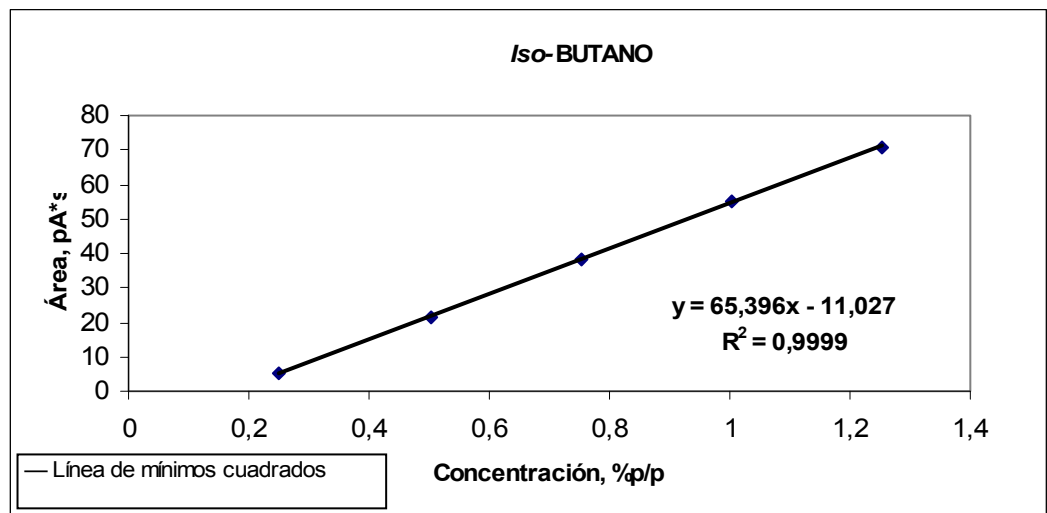
Anexo B. Cálculo del factor de respuesta del nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, empleando el método 1.

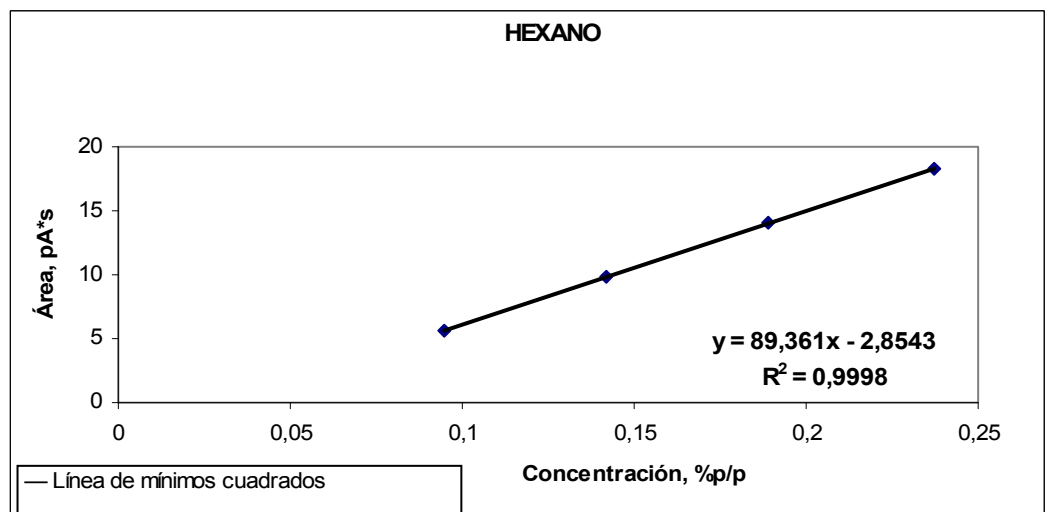
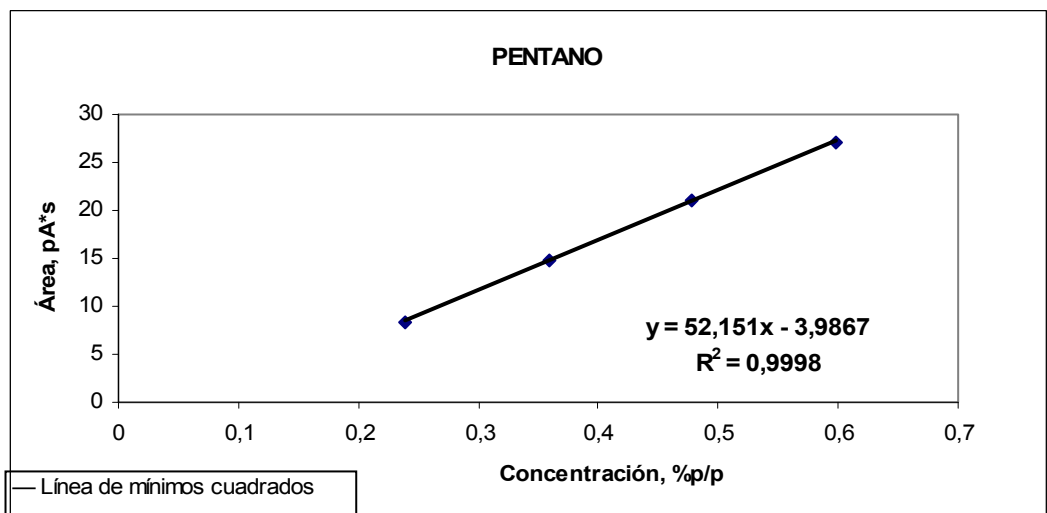
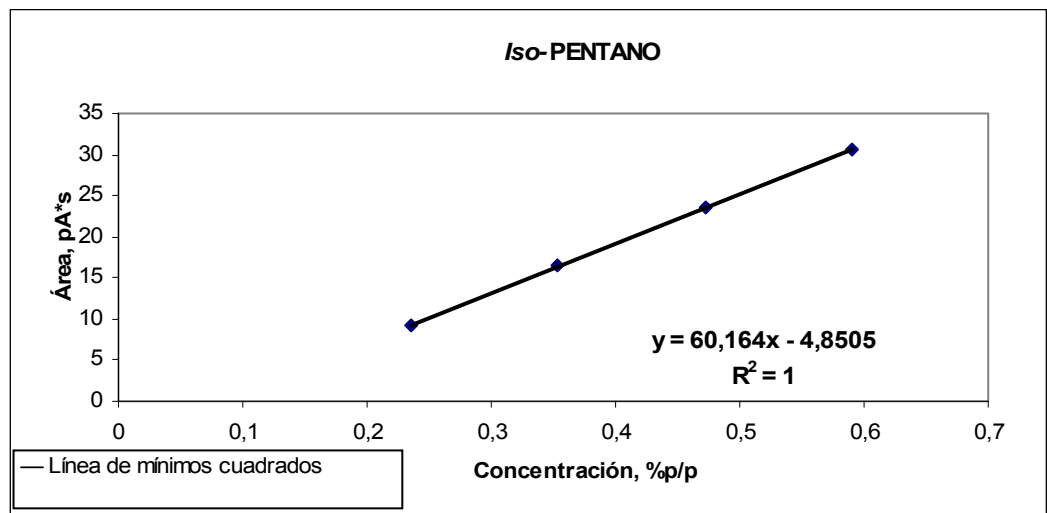


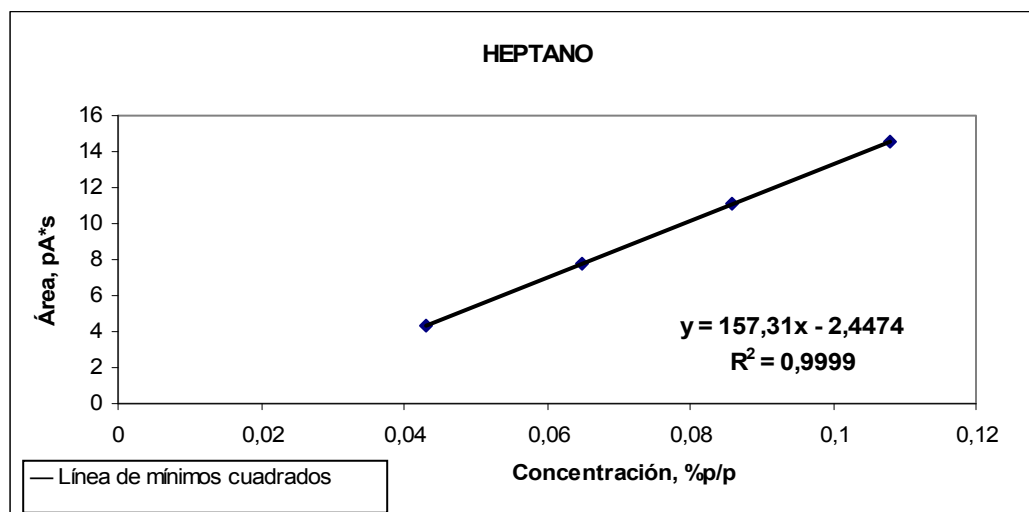


Anexo C. Cálculo del factor de respuesta del metano, etano, propano, *iso*-butano, butano, *neo*-pentano, *iso*-pentano, pentano, hexano y heptano, empleando el método 2.









Anexo D. Valores de la distribución *t de student* para un 95 % de confianza

| | VALOR DE CONFIANZA (%) | | VALOR DE CONFIANZA (%) |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| GRADOS DE LIBERTAD | 95 | GRADOS DE LIBERTAD | 95 |
| 1 | 12,71 | 17 | 2,11 |
| 2 | 4,3 | 18 | 2,10 |
| 3 | 3,18 | 19 | 2,09 |
| 4 | 2,78 | 20 | 2,09 |
| 5 | 2,57 | 21 | 2,08 |
| 6 | 2,45 | 22 | 2,07 |
| 7 | 2,36 | 23 | 2,07 |
| 8 | 2,31 | 24 | 2,06 |
| 9 | 2,26 | 25 | 2,06 |
| 10 | 2,23 | 26 | 2,06 |
| 11 | 2,20 | 27 | 2,05 |
| 12 | 2,18 | 28 | 2,05 |
| 13 | 2,16 | 29 | 2,05 |
| 14 | 2,14 | 30 | 2,04 |
| 15 | 2,13 | 50 | 2,01 |
| 16 | 2,12 | ∞ | 1,96 |