

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS COMO POSIBLES
TRANSPORTADORES DE OXÍGENO PARA UN SISTEMA DE COMBUSTIÓN
AVANZADA**

GUSTAVO ADOLFO HERRERA VIVAS

Código: 0828038

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2014

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS COMO POSIBLES
TRANSPORTADORES DE OXÍGENO PARA UN SISTEMA DE COMBUSTIÓN
AVANZADA**

GUSTAVO ADOLFO HERRERA VIVAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directora:

CARMEN ROSA FORERO AMÓRTEGUI, Ingeniera Química, Ph. D.

Codirector:

JAIME JOSÉ ACUÑA POLANCO, Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2014

Nota de aceptación:

Director de Tesis

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, 18 de diciembre de 2014

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	4
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno	5
1.1.1 Descripción del proceso <i>Chemical-Looping Combustion (CLC)</i>	7
1.1.2 Transportadores sólidos de oxígeno (TO).....	8
1.2 Recursos minerales de Colombia	11
1.3 Técnicas de caracterización experimental	15
1.3.1 Separación mecánica por tamaños	15
1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	17
1.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	20
1.3.4 Área superficial y porosimetría mediante el método BET	25
1.3.4.1 Método BET	25
1.3.4.2 Porosimetría.....	26
2. METODOLOGÍA.....	28
2.1 Obtención de muestras	28
2.2 Distribución de tamaños	28
2.3 Resistencia mecánica.....	28
2.4 Análisis con microscopia electrónica de barrido.....	29
2.5 Análisis con difracción de rayos X.....	30
2.6 Análisis de área superficial y porosimetría	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1 Muestras a estudiar	32
3.2 Granulometría de las muestras	32
3.3 Análisis de Resistencia a la rotura.....	33
3.4 Microscopía electrónica de Barrido	34
3.5 Difracción de Rayos X	40
3.6 Análisis de área superficial.....	51
3.7 Cálculo de la posible capacidad de transporte.....	53

4. CONCLUSIONES.....	56
5. RECOMENDACIONES	58
6. REFERENCIAS	59
ANEXOS	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Muestras a analizar.....	32
Tabla 2. Granulometría de las muestras.....	33
Tabla 3. Análisis de resistencia a la rotura promedio	33
Tabla 4. Fotografías de las muestras tomadas a diferentes magnificaciones.....	34
Tabla 5. Resultados semicuantitativos de composición en peso elemental para cada una de las muestras por <i>EDS</i>	38
Tabla 6. Difractogramas DRX para cada una de las muestras analizadas	41
Tabla 7. Análisis del espectro de la muestra CREE001 100-300µm.....	44
Tabla 8. Análisis del espectro de la muestra CREE002 100-300µm.....	44
Tabla 9. Análisis del espectro de la muestra CREE002 300-500µm.....	45
Tabla 10. Análisis del espectro de la muestra CRSI003 100-300µm	45
Tabla 11. Análisis del espectro de la muestra CRSI003 300-500µm	46
Tabla 12. Análisis del espectro de la muestra FEMA004 100-300µm	46
Tabla 13. Análisis del espectro de la muestra FEMA005 100-300µm	47
Tabla 14. Análisis del espectro de la muestra OLIV006 100-300µm.....	47
Tabla 15. Análisis del espectro de la muestra OLIV006 300-500µm.....	48
Tabla 16. Análisis del espectro de la muestra ILME007 100-300µm	48
Tabla 17. Análisis del espectro de la muestra SIZI008 100-300µm.....	49
Tabla 18. Análisis del espectro de la muestra OXMN009 100-300µm	49
Tabla 19. Análisis del espectro de la muestra OXMN009 300-500µm	50
Tabla 20. Análisis del espectro de la muestra OXMN010 100-300µm.....	50
Tabla 21. Análisis del espectro de la muestra OXMN010 300-500µm	51
Tabla 22. Resultados de la determinación de área superficial por método BET	51
Tabla 23. Posible capacidad de transporte para cada una de las muestras.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de combustión con transportadores sólidos; tomado de Adáñez <i>et al</i> (2006).....	7
Figura 2. Capacidad de transporte R_O para sistemas oxidación/reducción; tomado de Adanez <i>et al</i> (2012a).....	10
Figura 3. Entalpías de las reacciones de reducción y oxidación de diferentes sistemas; tomado de Forero (2011).....	11
Figura 4. Ejemplo de un sistema de tamices.	16
Figura 5. Esquema que ilustra las capas de un átomo y sus niveles de energía; tomado de Pérez y Colorado (2012).	22
Figura 6. Diagrama esquemático de la manera un tubo emisor de rayos X; tomado de Pérez y Colorado (2012).	23
Figura 7. Interferencia constructiva de rayos X; tomado de Cullity & Stock (2001).	24
Figura 8. Difracción de rayos X por un cristal; tomado de Cullity & Stock (2001).	24
Figura 9. Modelos comunes de poros; tomado de Hernández (2008).....	27
Figura 10. Tipos de poros; tomado de Hernández (2008).....	27
Figura 11. Sistema de tamices trabajados en el proyecto.....	28
Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido y la cámara de vacío con portamuestras...	29
Figura 13. Difractómetro X'Pert Pro PANalytical.....	30
Figura 14. Equipo Micromeritics ASAP2020 para el estudio del área superficial y porosimetría.....	31
Figura 15. Puntos muestrales y área de barrido para el análisis <i>EDS</i> del material CRRE001	37

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Análisis EDS puntual para CRRE 001 100µm-300µm.....	65
Anexo 2. Análisis EDS puntual para CRRE 002 100µm-300µm.....	66
Anexo 3. Análisis EDS puntual para CRRE002 300-500µm	66
Anexo 4. Análisis EDS puntual para CRSI003 100-300µm.....	67
Anexo 5. Análisis EDS puntual para CRSI 300-500µm.....	68
Anexo 6. Análisis EDS puntual para FEMA004 100-300µm.....	68
Anexo 7. Análisis EDS puntual para FEMA005 100-300µm.....	69
Anexo 8. Análisis EDS puntual para OLIV006 100-300µm	70
Anexo 9. Análisis EDS puntual para OLIV006 300-500µm	70
Anexo 10. Análisis EDS puntual para ILME007 100-300µm.....	71
Anexo 11. Análisis EDS puntual para SIZI008 100-300µm	72
Anexo 12. Análisis EDS puntual para OXMN009 100-300µm.....	72
Anexo 13. Análisis EDS puntual para OXMN009 300-500µm.....	73
Anexo 14. Análisis EDS puntual para OXMN010 100-300µm.....	74
Anexo 15. Análisis EDS puntual para OXMN010 300-500µm.....	75

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han venido desarrollando tecnologías que contribuyen a que se minimice el llamado efecto de gases invernadero responsables del cambio climático actual (Edenhofer *et al.*, 2014), gases que en su mayoría son productos de operaciones para la obtención de energía mediante la incineración de combustibles fósiles en contacto con aire. El sistema de combustión con transportadores sólidos conocido como *Chemical-Looping Combustion* o *CLC* por sus siglas en inglés, la cual se distingue por su facilidad para separar y capturar el dióxido de carbono presente en las emisiones resultantes del proceso, sin necesidad de una etapa costosa posterior de separación del CO₂ de la corriente de gases de combustión obtenida (Adáñez *et al.*, 2012a).

El proceso *CLC* consiste en llevar a cabo la reacción de combustión mediante el uso de materiales sólidos transportadores de oxígeno (TO) en remplazo del aire en la combustión convencional, los cuales están compuestos de óxidos metálicos y un inerte que actúa como soporte con el objetivo de aumentar la resistencia mecánica del transportador de oxígeno para luego ser reformados en otra cámara (Dufour y Rodríguez, 2011), donde la selección del transportador sólido es considerada como una parte esencial del diseño y funcionamiento del proceso (Hossain y de Lasa, 2008).

Entre otros factores importantes en la elección del transportador se considera su costo y su impacto medioambiental, actualmente se considera prometedor el uso de minerales naturales y desechos de la industria (Adáñez *et al.*, 2012a) como es el caso de la Ilmenita (Cuadrat, 2012).

En este proyecto se planteó la obtención de minerales en Colombia y la realización de su caracterización para la implementación en el proceso *CLC*, los estudios constaron en la distribución granulométrica por tamizaje, análisis de resistencia a la rotura, análisis semicuantitativo elemental y de morfología por medio del uso del microscopio electrónico MEB/EDS, la identificación de fases cristalinas mediante la difracción de rayos X o DRX y por último el análisis de área superficial y tamaño de poros mediante el método *Brunauer-Emmett-Teller* a las muestras obtenidas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

El calentamiento global es una realidad que afecta fuertemente a toda la biodiversidad del planeta, no obstante, en los últimos 50 años se vienen recogiendo datos que demostraron que las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera estaban aumentando muy rápidamente. Las causas de ello se pueden atribuir mayormente a las actividades humanas que emiten los denominados gases de efecto invernadero, entre los cuales se incluye el dióxido de carbono (Naciones Unidas, 1998).

Para efectos del estudio de esta problemática en 1988 se creó el Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático o *IPCC* por sus siglas en inglés, donde entre sus labores están la de presentar informes periódicos con el fin de hacer un seguimiento científico de los efectos del calentamiento global y así poder alentar a los gobiernos a pactar entre sí una cooperación que ayude a disminuir la problemática (Edenhofer *et al.*, 2014). Entre los acuerdos internacionales más conocidos está el protocolo de Kioto sobre el cambio climático aprobado en 1997, que propuso la reducción de un porcentaje aproximado de al menos un 5% dentro del periodo 2008 – 2012 en comparación con las emisiones a 1990 y del cual ha sido ratificado un segundo periodo desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020 (Naciones Unidas, 1998).

En la última década se han venido desarrollando tecnologías que ayuden a disminuir el cambio climático, entre ellas aparece la opción de captura y almacenamiento de CO_2 “*CCS* por sus siglas en inglés” como una alternativa observándose que la obtención de energía a partir de fuentes fósiles no se espera que sea sustituida por fuentes renovables en un futuro cercano debido a la gran demanda actual (Adánez *et al.*, 2012a).

En el desarrollo de tecnologías *CCS* se evalúan criterios como el coste y eficiencia de los procesos en la que sobresale la combustión con transportadores sólidos como una tecnología de bajo costo y con el potencial de tener adelantos en el desempeño y eficiencias, dando como resultado una reducción cercana al 50% del costo de la captura de CO_2 frente a cualquier otro sistema de captura de CO_2 en postcombustión (Adánez *et al.*, 2012a).

La combustión con transportadores sólidos es más conocida a nivel global por su traducción al inglés como *Chemical-Looping Combustion (CLC)*, la cual consiste en realizar la reacción de combustión mediante la transferencia de oxígeno del aire al combustible por parte de un transportador de oxígeno (TO) en forma de óxido metálico, sin colocar en ningún momento en contacto el combustible con el aire para luego regenerar el

transportador reducido en contacto directo con aire, realizando entonces ciclos de reducción y oxidación en el sistema (Adáñez *et al.*, 2012b).

El *CLC* es un proceso en el que se busca realizar la combustión completa del combustible en contacto directo con los TO dando como productos CO_2 y vapor de agua, aunque se consideran tecnologías *CLC* a todas las alternativas que utilizan transportadores sólidos, existen variantes del proceso como lo son el *Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling*

(*CLOU*) y el *Chemical-Looping Reforming (CLR)*. En el *CLOU* el transportador de oxígeno es capaz de liberar oxígeno gaseoso para la combustión de un combustible sólido mientras que en el *CLR* se busca que los principales productos sean H_2 y CO lográndose con la manipulación de las condiciones de trabajo (Adáñez *et al.*, 2012a).

Si bien se considera la tecnología *CLC* como novedosa por su amplio desarrollo investigativo en la última década, ésta tiene sus inicios en los años 50 donde se pueden considerar como pioneros (Gilliland y Lewis, 1954), quienes patentan el empleo de óxidos metálicos para la producción de CO_2 mediante tres sistemas, en uno de los cuales proponen el uso de reactores fluidizados. Richter y Knoche (1983) presentaron una investigación teórica sobre el empleo de óxidos metálicos en la producción de energía, encontrando que su uso permite aumentar la eficiencia exergética del proceso en comparación con la combustión directa con aire.

Luego, Ishida *et al* (1987) se dieron a la tarea de analizar la exergía de las reacciones intermedias e introducen el concepto de *Chemical-Looping Combustion* como la combustión con transportadores sólidos. Tiempo después se patentó este sistema para la generación de energía, con notables mejoras con respecto a las turbinas de gas tradicionales (Ishida y Jin, 1995). Posteriormente Lyngfelt, *et al* (2001) proponen utilizar dos lechos fluidizados interconectados para desarrollar el proceso *CLC* adaptando la tecnología de combustión de carbón en lecho fluidizado circulante. Es entonces donde se comienzan a realizar corridas de larga duración con Lyngfelt y Thunman (2005) realizando la primera demostración de la tecnología, mostrando los resultados de 100 horas de operación en una planta de 10kW de *CLC* utilizando transportadores de níquel y en el Instituto de Carboquímica con el uso de cobre como material activo del transportador, a pesar de haber sido rechazado en trabajos previos por sus propiedades de fusión a baja temperatura y aglomeración en sistemas *CLC*, mostrando un buen comportamiento alcanzando el 100% en la captura de CO_2 a 800°C en el reactor de reducción y sin problemas de aglomeración (Adáñez *et al.*, 2006).

1.1.1 Descripción del proceso *Chemical-Looping Combustion (CLC)*

El proceso está basado en la transferencia de oxígeno desde el aire hasta el combustible por medio de un transportador sólido del oxígeno evitando así el contacto directo entre el combustible y el aire, cuyo proceso tiene una configuración de dos reactores de lecho fluidizado interconectados llamados reactor de oxidación (RO) y reactor de reducción (RR) respectivamente y que se muestra en la figura 1 (Adáñez *et al.*, 2006).

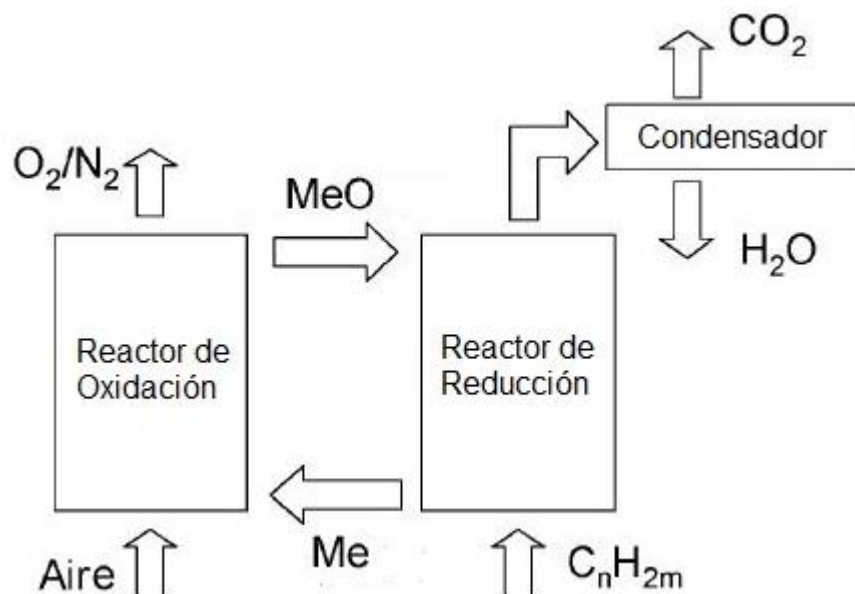
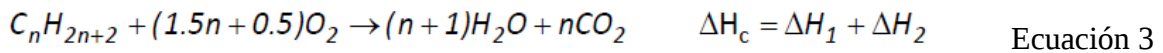
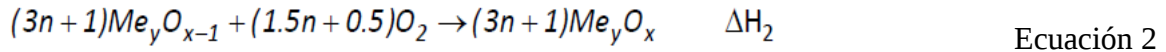
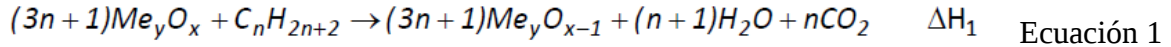


Figura 1. Esquema del proceso de combustión con transportadores sólidos; tomado de Adáñez *et al* (2006)

La primera etapa del proceso se lleva a cabo en el reactor de reducción donde el combustible es oxidado en contacto directo con un óxido metálico (Me_xO_y), el cual es reducido a un metal (Me) o a una de sus formas reducidas ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) y cuya reacción produce CO_2 y vapor de agua como se observa en la reacción (1). Luego de la primera etapa el vapor de agua es separado por condensación, obteniendo una corriente gaseosa con altas concentraciones de CO_2 lista para su transporte y almacenamiento. Este concepto es la principal ventaja del proceso en relación con otras tecnologías de captura de CO_2 , siendo así el *CLC* un proceso de combustión con separación inherente de CO_2 al evitar otras unidades de separación o refinamiento (Forero, 2011).

El metal reducido es luego transportado al reactor de oxidación donde es oxidado con aire mediante la reacción 2, quedando nuevamente el óxido metálico listo para su retorno al *RR* e iniciar un nuevo ciclo, los gases resultantes consisten en N_2 , oxígeno que no reaccionó e impurezas que trae el aire y tiene la ventaja que están libres CO_2 y NO_x . Es

bien sabido que las concentraciones de NO_x en la atmósfera favorecen la formación de lluvia ácida, luego, en el proceso *CLC* se logra eliminar por completo la formación de NO_x térmicos debido a la menor temperatura de operación en el reactor de oxidación y de otra parte, los NO_x que provengan del combustible quedan retenidos con el CO_2 a la salida del reactor de reducción.(Forero, 2011).



La reacción en el reactor de reducción será endo o exotérmica dependiendo del material empleado, mientras que en el reactor de oxidación siempre será exotérmica. La energía total del sistema (ΔH_c), es decir la suma de las entalpías de reacción de cada uno de los reactores (ΔH_1 y ΔH_2), es equivalente a la energía producida en la combustión directa.(Kvamsdal *et al.*, 2007).

1.1.2 Transportadores sólidos de oxígeno (TO)

La correcta identificación de los transportadores sólidos en el proceso *CLC* es una tarea fundamental, para ser considerados como transportadores de oxígeno estos deben ser capaces de convertir la mayor cantidad posible del combustible a CO_2 y H_2O y poseer una alta reactividad con el gas combustible y el aire durante muchos ciclos de oxidación-reducción (Richter y Knoche, 1983). Entre las propiedades más importantes se consideran:

- Tener suficiente capacidad de transporte de oxígeno
- Ser estable bajo repetidos ciclos de oxidación y reducción a altas temperaturas
- No presentar problemas de aglomeración ni deposición de carbono
- Tener alta resistencia mecánica
- Ser amigables con el medio ambiente
- Ser económicamente factibles

En los últimos años se ha investigado el uso de metales de transición como transportadores de oxígeno tales como hierro, níquel, cobre, cobalto y manganeso en sistemas *CLC*, encontrándose como materiales que permiten una oxidación aproximadamente completa del combustible a CO_2 y vapor de agua (Zafar y Mattisson, 2006), en los que es fundamental el buen desempeño en las reacciones de oxidación y reducción donde el estudio termodinámico permite hacer una buena aproximación del

comportamiento, un ejemplo de esto es el estudio realizado por Svoboda, et al (2007) en el que analizan la factibilidad del uso de níquel, manganeso y cromo como transportadores encontrando que la oxidación y reducción en los óxidos de níquel y manganeso son aceptables desde el punto de vista termodinámico, mientras que en el caso del cromo con el análisis teórico para la reducción consideran a este material termodinámicamente descartado por la gran estabilidad del óxido de manganeso entre 400K y 1000K, a pesar de mostrar un buen desempeño teórico en la reacción de oxidación.

Adicionalmente los materiales sólidos deben poseer la suficiente fuerza mecánica para soportar el estrés al que son sometidas las partículas durante los ciclos de oxidación y reducción junto al constante movimiento entre ambos reactores, es debido a ello que el óxido metálico activo es combinado con un material inerte que actúa como un soporte poroso proporcionando resistencia mecánica y un aumento en el área superficial a efectos de mejorar la reacción.

Los soportes que se han empleado para la preparación de los TO son, entre los más estudiados alúmina (Al_2O_3), sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de titanio (TiO_2), óxidos de zirconio (ZrO_2) estabilizados con itrio o lantano, óxidos y aluminatos de magnesio (MgO , MgAl_2O_4), aluminato de níquel (NiAl_2O_4), bentonita, etc.(Adáñez *et al.*, 2004). Sin embargo, debe tomarse en cuenta que puede existir interacción del óxido metálico con el material de soporte, cambiando de esta manera la termodinámica de la oxidación/reducción. Este hecho es importante para aquellos sistemas metal/soporte que interactúen entre sí, tal es el caso de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ donde se puede formar aluminato de cobre (CuAl_2O_4) el cual varía la reducción del CuO a Cu de exotérmica a endotérmica (Adáñez *et al.*, 2012a).

Los principales métodos que se han aplicado para la preparación de TO para su uso en CLC son impregnación, granulación criogénica, spray-drying, sol-gel, mezcla másica, extrusión, coprecipitación y precipitación-deposición (Adáñez *et al.*, 2004). No obstante, se han venido investigando materiales sólidos de bajo costo y amigables con el medio ambiente que puedan ser usados como TO, tal y como entran en consideración minerales naturales, desechos de la industria y subproductos. Entre los materiales de bajo costo más estudiados se encuentra la ilmenita que muestra una aceptable reactividad cuando trabaja con Syngas como combustible pero la conversión lograda con metano es relativamente baja (Cuadrat, 2012), teniendo el mismo comportamiento los compuestos basados en hierro (Rydén *et al.*, 2009).

La capacidad de transporte de oxígeno global del transportador ($R_{o,TO}$) depende de la capacidad de transportar oxígeno del óxido metálico puro ($R_{max,TO}$) y de su fracción en el

TO (x_{MeO}) definida como la fracción másica de oxígeno que puede ser utilizado para la transferencia de oxígeno como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_{o,TO} = R_{max,TO} * x_{MeO} = \frac{m_{ox}-m_{red}}{m_{ox}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde m_{ox} y m_{red} son las formas oxidadas y reducidas del TO, respectivamente (Forero, 2011). En la figura 2 se puede apreciar la capacidad de transporte de oxígeno para varios sistemas de oxidación/reducción

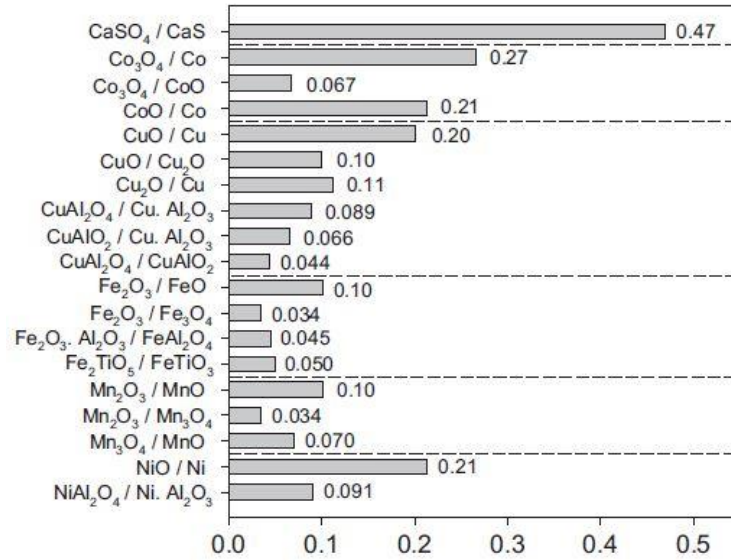


Figura 2. Capacidad de transporte R_o para sistemas oxidación/reducción; tomado de Adanez *et al* (2012a)

La liberación de calor del sistema *CLC* es la misma que en la combustión directa, sin embargo la distribución entre el *RO* y el *RR* depende tanto del gas combustible como del TO usado. La figura 3, muestra las entalpías de reducción y oxidación para diferentes óxidos metálicos cuando se emplea CH₄ (Figura 3a) o CO (Figura 3b) como combustibles. Resultados similares a los obtenidos con CO se encuentran cuando se emplea H₂. La reacción de oxidación es siempre exotérmica con la subsecuente liberación de calor. Sin embargo, la reacción de reducción con metano es exotérmica para el CuO y el Co₃O₄ y endotérmica para NiO, Fe₂O₃ y Mn₃O₄. Este factor tiene consecuencias en la operación del sistema porque, para estos tres últimos, el calor para la reacción en el *RO* debe ser suministrado por los sólidos calientes provenientes del *RR*. Cuando la reacción de reducción es endotérmica, la reacción de oxidación libera más calor que la reacción convencional del gas combustible con aire (Forero, 2011).

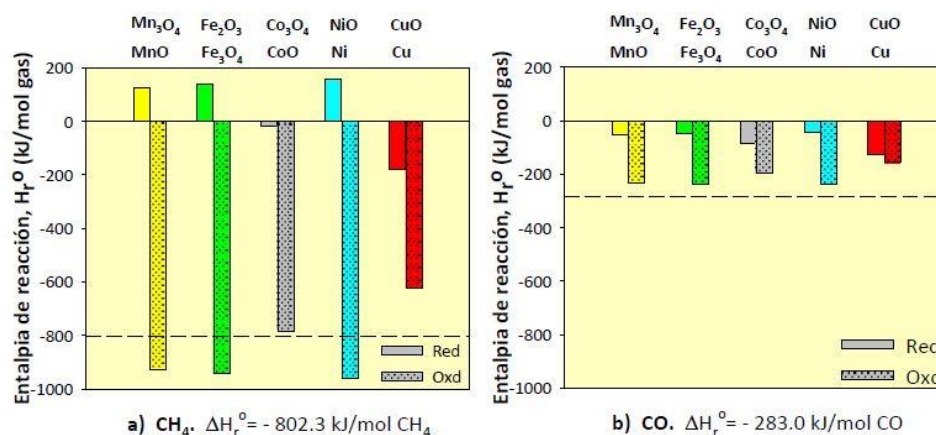


Figura 3. Entalpías de las reacciones de reducción y oxidación de diferentes sistemas; tomado de Forero (2011)

Debido a que el proceso *CLC* requiere la continua circulación de sólidos, un tema para tener en cuenta es la aglomeración de las partículas, la cual deberá ser evitada porque ésta puede conducir a la desfluidización del lecho causando problemas de circulación de sólidos y canalizando la corriente de gas a través del lecho, lo cual haría menos eficiente el contacto entre las partículas y el gas en los que intervienen diversos factores como las temperaturas de fusión (Adánez *et al.*, 2012a) y resistencia mecánica superior a 2 Newton (Adánez *et al.*, 2012b).

Otro aspecto a tener en cuenta es el tamaño de partícula de los transportadores de oxígeno donde Adánez, *et al.* (2012a) ha mostrado el efecto que tiene el tamaño de partícula con respecto a las temperaturas en el proceso *CLC*, por lo que existen trabajos realizados a diferentes tamaños como son los elaborados por de Diego, *et al.* (2004) con transportadores basados en cobre con tamaños de 200 μ m a 400 μ m, Mendiara, *et al.* (2013) con tamaños entre 150 μ m y 300 μ m para bauxitas, (Adánez *et al.*, 2006) con rangos de 100 μ m a 300 μ m y 200 μ m a 500 μ m para transportadores de cobre, Leion, *et al.* (2009) con 120 μ m a 180 μ m para minerales de hierro y manganeso, entre otros para finalmente observar que el rango de trabajo normalmente se encuentra definido entre 100 μ m y 500 μ m (Adánez *et al.*, 2012b)

1.2 Recursos minerales de Colombia

Los recursos minerales se conocen también como recursos naturales no renovables porque una vez explotados no se regeneran, se necesitarían millones de años para que la naturaleza vuelva a generar lo que ya se ha extraído. En los mapas de localización para cada uno de los minerales se incluyen tres categorías para indicar la presencia del mineral

que corresponden a tres niveles de importancia según el grado de conocimiento que se tenga sobre el mineral (INGEOMINAS, 1987). Ellas se definen en forma general a continuación:

- Yacimiento: Es una acumulación de mineral que, por su extensión y concentración merece ser explotada o está en explotación. Tiene el primer grado de importancia.
- Prospecto: Es una acumulación de mineral que, además de presentarse geológicamente como anómala, ha merecido una prospección o estudio geológico detallados con el fin de determinar su verdadero valor económico y que sigue teniendo interés para posibles estudios en el futuro, con un segundo grado de importancia.
- Manifestación: Es una pequeña acumulación de mineral que por el poco conocimiento o información que se tiene de ella, reviste poca importancia geológico-económica. A pesar de ello una manifestación no necesariamente debe llevar a descartar en forma definitiva la zona donde se encuentra porque, a pesar de la escasa información que a veces se tiene, no permite asegurar que la acumulación sea pequeña.

Uno de los problemas de importancia en el manejo de los recursos minerales es el impacto ambiental que se produce por los procesos de explotación y beneficio, donde la contaminación y el impacto causado en la naturaleza por desequilibrios causados en los sistemas ecológicos, geológicos, bioquímicos y fisicoquímicos se convierten en sociales, porque atentan contra el mejoramiento de los niveles de vida de los seres humanos (INGEOMINAS, 1992).

A continuación se lista una descripción breve de los minerales metálicos no preciosos de interés en Colombia:

- Aluminio
La bauxita es el material natural de donde se extrae el aluminio y se utiliza fundamentalmente para la producción de alúmina (Al_2O_3), a partir de la cual se libera por electrólisis el aluminio.
Las zonas de manifestación de bauxita más importantes son La Sierra de la Macarena (Meta), los llanos de Cuivá (Antioquia), Abrego (Norte de Santander) y el Valle del Alto Cauca (Cauca y Valle del Cauca) (INGEOMINAS, 1987, p.49).
- Cobalto
Es el mayor y más importante componente de cerca de 70 minerales y aparece como elemento menor o en trazas en muchos otros. En Colombia su ocurrencia y explotación están ligadas a la explotación de pequeños depósitos de sulfuros y a la

extracción y beneficio de las lateritas níquelíferas de Cerro Matoso, de las cuales se obtiene como subproducto.

Las reservas y la producción nacional se desconocen totalmente, donde las únicas fuentes posibles de cobalto estudiadas sistemáticamente son los depósitos lateríticos del Departamento de Córdoba y las lateritas del Valle del río Medellín. La extracción de cobalto depende del rendimiento económico que pueda ofrecer la minería del níquel, pues solo se obtiene como subproducto (INGEOMINAS, 1987, p.113).

- Cobre

La calcopirita, con un contenido de 34,6% de cobre es el sulfuro de cobre más abundante en la naturaleza y por consiguiente una de las fuentes más importantes de este elemento. El cobre se puede presentar en estado nativo como sulfuros, sulfosales, arseniuros, antimoniuros, seleniuros, telururos, carbonatos y algunas veces formando silicatos.

Se distinguen dos cinturones que contienen prospectos cupríferos, los cuales presentan características diferentes y son denominados cinturón central y cinturón cuprífero occidental ubicados en los andes colombianos. El primer cinturón coincide con la cordillera central, donde se localizan los prospectos de Mocoa, Alisales, Patascoy, El Piano, Dolores, El Infierno – Río Chilí y Los Ándes.

El cinturón occidental concuerda con la cordillera del mismo nombre, y cuenta con los prospectos de Acandí, Murindó, Pantanos-Pegadorcito, Río Andágueda, Piedrasentada, Dominical y Piedrancha, donde ambos cinturones están separados por la zona de falla de Romeral (INGEOMINAS, 1987, p.123).

- Cromo

La cromita es el único mineral de cromo metálico donde el elemento es utilizado ampliamente la industria y que, por lo general se presentan con trazas de titanio, vanadio, manganeso y níquel de hasta 1%. La cromita $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ contiene teóricamente 67.9% en peso de Cr_2O_3 y varía composicionalmente dentro de amplios límites por la integración de elementos como aluminio, magnesio y el mismo hierro.

Las únicas reservas identificadas en el país han sido las de Santa Elena (Antioquia), sin embargo las posibilidades de encontrar nuevos depósitos se circunscriben a las zonas de rocas máficas en el occidente de Colombia y en el cinturón ofiolítico del Caribe en la costa norte del país (INGEOMINAS, 1987, p.185).

- Hierro

Cerca de 300 minerales contienen hierro como componente esencial pero solamente 6 de estos pueden presentarse en yacimientos minerales, donde los óxidos magnetita, hematita, pirita y goetita son los de mayor importancia. La siderita (carbonato de hierro) y chamosita (un silicato de hierro) son explotados localmente

pero depósitos de estos minerales tienen poco significado económico. La ilmenita, un óxido de hierro titanífero es un recurso potencial de subproductos de hierro y se clasifica comúnmente al mismo tiempo como un yacimiento de mineral de hierro.

Se presentan estratos de hierro en Paz del Río con una longitud de unos 20km, en Sabanalarga se extienden por 15km y en Mitú sobrepasan los 10 km. Además se han encontrado pequeñas manifestaciones en las inmediaciones de la Sierra Nevada de Santa Marta, en la cordillera central (Batolito de Ibagué), en el complejo igneo de Santander, en la serranía de San Lucas, cuencas de Cundínamarca y Boyacá, en la cordillera occidental con Dagua, y en la oriental con Manizales (Ubalá) y Pericos (Guasca).

- **Manganeso**

Las principales menas de manganeso son la hausmanita, pirolusita, manganita, braunita, rodocrosita, rodonita, alabandina, tefroita y polianita aunque existen muchos otros minerales de manganeso que localmente pueden ser menos importantes.

Los principales depósitos de manganeso en explotación son los de Vallesé (Antioquia), La Sombra (Risaralda), Piedraancha (Nariño), Buenaventura (Valle del Cauca), prospecto de San Felix (Caldas), depósito de Santa Bárbara (Antioquia), mina los Limones (Tolima), entre otras (INGEOMINAS, 1987, p.250).

- **Níquel**

El níquel como el aluminio solamente se encuentra libre sobre la superficie de la tierra en estado de oxidación simple Ni^{2+} pero, a diferencia del aluminio, forma varios sulfuros estables. El ferroníquel se presenta formando dos minerales independientes como son kamacita y taenita, con distinto contenido de níquel.

En Colombia se desconocen cifras de depósitos potenciales de sulfuros masivos de los cuales se pueda obtener níquel económicamente explotable, de donde se reportan en departamentos como Quindío (Salento y Pijao), Cauca (Santander de Quilichao y Morales), Nariño (Los Andes) y Risaralda (Mistrató) y además se destaca el depósito de CerroMatoso (INGEOMINAS, 1987, p.327).

- **Titanio**

Existen únicamente cinco minerales que contienen titanio en cantidades representativas: rutilo, anatasa, brookita, ilmenita, ulvospinela y sus productos de alteración (leucoxeno, perovskita y esfena), de lo que la ilmenita, el leucoxeno y el rutilo son los que más se explotan.

Depósitos de arenas negras con magnetita e ilmenita se pueden encontrar a lo largo de las costas pacífica y atlántica, donde se conocen manifestaciones entre Ciénaga y Puerto Colombia, en el Cabo de la Vela y el sector norte de la Sierra Nevada de Santa Marta, lo mismo para Acandí en Chocó y los ríos Nechí (Antioquia) y el río San Juan (Chocó)(INGEOMINAS, 1987, p.457).

- Zinc

El zinc no forma silicatos independientes en las rocas ígneas, y tampoco puede incorporarse normalmente a la estructura de los silicatos, sin embargo los minerales como anfíbol, piroxeno, biotita, tremolita, melilita, turmalina y granate poseen variedades ricas en zinc. Los minerales de mena del Zn y del Pb generalmente están asociados de tal manera que son raras las menas que contienen solamente uno de los dos metales.

En Colombia no se han descubierto depósitos grandes de plomo y zinc explotables a gran escala, sino yacimientos de relativamente pequeños como La Equis en Chocó, El Diamante en Nariño y Las Nieblas en Quindío (INGEOMINAS, 1987, p.490).

1.3 Técnicas de caracterización experimental

Como tecnología emergente el CLC ha experimentado en las últimas décadas un gran desarrollo científico, esto incluye el estudio de los transportadores sólidos de oxígeno y su desempeño a través de análisis experimentales. A la fecha se conocen estudios donde más de 700 transportadores han sido sinterizados obteniendo TO con características prometedoras en cuanto a la reactividad y estabilidad (Shafiefarhood *et al.*, 2015). Sin embargo, son pocas las investigaciones sobre minerales naturales, desechos y subproductos de la industria, de donde solo 3 de 100 publicaciones investigaron sobre minerales naturales (Leion *et al.*, 2009).

Como se ha descrito anteriormente, la elección del transportador de oxígeno es fundamental en el diseño de los sistemas CLC y se hace necesario utilizar técnicas de caracterización para poder anticiparse al comportamiento de estos en el proceso, ya sean sinterizados o de bajo coste. Es así como se realizan análisis ya desarrollados en el campo de las ciencias y que permiten entender el proceso combustión con los transportadores sólidos. A continuación las técnicas utilizadas en este proyecto

1.3.1 Separación mecánica por tamaños

El tamizado es un método de separación de partículas basado exclusivamente en el tamaño de las mismas, el principio consiste en colocar los sólidos sobre la superficie del tamiz donde las partículas de menor tamaño, o finos, pasan a través de las aberturas del tamiz mientras que las de mayor tamaño quedan retenidas sobre el mismo. El material que se hace pasar a través de una serie de tamices de diferentes tamaños se separa en fracciones clasificadas por tamaños es decir, fracciones cuyas partículas se conocen por su tamaño máximo y mínimo (McCabe *et al.*, 2007)

Para medir el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas incluidas en el intervalo de tamaños comprendidos entre 3 y 0.0015 in. (76mm y 38 μ m), se utilizan tamices estándar fabricados con telas de alambre, cuyas dimensiones están cuidadosamente estandarizadas donde cada tamiz se identifica por el número de aberturas por pulgada. La serie estandarizada de tamices Tyler se basa en la abertura del tamiz de 200mallas, que está establecida en 0.074mm y la relación entre la dimensión real de las mallas de un tamiz cualquiera y aquella de la malla próxima más pequeña es $\sqrt{2}$, equivalente a 1.41 veces más pequeño (Geankoplis, 1998)

Para realizar un análisis se coloca un conjunto de tamices estandarizados acoplados en serie con el tamiz más pequeño en el fondo y el más grande en la parte superior, de manera ordenada para luego colocar la muestra en el tamiz superior y someter el conjunto a fuertes sacudidas durante un tiempo determinado. Las partículas que quedan retenidas sobre cada tamiz se retiran y se pesan donde las masas de los incrementos individuales sobre cada tamiz se convierten en fracciones de masa o en porcentajes de masa de la muestra total, al final las partículas que pasan a través del tamiz más fino se recogen en un contenedor situado en el fondo de la columna de tamices (McCabe *et al.*, 2007)

Los resultados de un análisis de tamizado se tabulan para mostrar la fracción de masa de cada incremento sobre el tamiz en función del intervalo del incremento del tamaño de las mallas. Puesto que las partículas en un tamiz han pasado a través del tamiz situado inmediatamente encima de él, se necesitan dos números para especificar el intervalo de tamaños de un incremento, uno para el tamiz a través del cual pasa la fracción y otro para el tamiz sobre el que es retenida, así la anotación 14/20 quiere decir a través de 14 mallas y sobre 20 mallas (McCabe *et al.*, 2007) o también se escribe como el rango de tamaños retenido sobre cada tamiz dependiendo de la abertura del inmediatamente superior.



Figura 4. Ejemplo de un sistema de tamices.

1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Debido a que el límite de amplificación de un microscopio óptico está restringido por la longitud de onda de la luz visible, los microscopios electrónicos emplean electrones que tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz y pueden revelar estructuras mucho más finas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de $4000\text{\AA}$ donde $1\text{\AA}=1\times 10^{-10}\text{m}$, sin embargo la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de $0,5\text{\AA}$ aproximadamente (UNED, n.d.).

La microscopía electrónica de barrido (MEB), también denominada *SEM* por la abreviatura en inglés de *Scanning Electron Microscopy*, es una técnica de análisis superficial que consiste en enfocar sobre una muestra electrodensa, es decir opaca a los electrones, un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV . El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas, la variación morfológica de la muestra entrega diversas señales, ya sean electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc. que son recogidas por distintos detectores los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos (González, 2008).

El microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico, filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano o un cañón de emisión de campo *FEG (Field Emission Gun)*. Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra donde toda la trayectoria de los electrones debe estar en vacío o de lo contrario los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serán absorbidos, luego los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas en un tubo de rayos catódicos (*CRT*) (Hafner, 2007).

- Interacción del haz con la muestra:

Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos:

1. Electrones secundarios: La propia muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución *SEI (Secondary Electron Image)*, la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50eV , por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.

2. Electrones retrodispersados: Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra, Z promedio, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie *BEI* (*Backscattered Electron Image*).
3. Absorción de electrones: La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición, esto produce la diferencia de contraste en la imagen y la sensación de profundidad.
4. Emisión de rayos X: Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopia por dispersión de longitudes de onda (*WDS* o *Wavelength-dispersive Spectrometers*) o por dispersión de energía (*EDS* o *Energy-dispersive Spectrometers*) (Hafner, 2007). El primero utiliza un cristal difractor que actúa como un monocromador seleccionando una longitud de onda cada vez, dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X mientras que los espectrómetros de energía dispersiva emplean detectores complementarios de rayos X en estado sólido, para algunos objetivos reemplazando a los *WDS*, los cuales graban el espectro completo simultáneamente analizando la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X. (Universitat Politècnica de València, n.d.)
5. Emisión de electrones Auger: Cuando un electrón es expulsado de un átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar esta vacante resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa o electrón Auger. Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Todas estas señales están relacionadas entre sí y dependen en gran medida de la topografía, el número atómico y el estado químico de la muestra, por lo tanto un MEB suministra información morfológica, topográfica y elemental semicuantitativo de las superficies de las muestras (Universidad de los Andes, n.d.).

En el trabajo de Hafner (2007) se muestran las principales ventajas y limitantes de la técnica de microscopía electrónica por barrido citadas a continuación:

- Ventajas
 - Su gran profundidad de campo le da apariencia tridimensional a las imágenes permitiendo enfocar y observar amplias zonas de la muestra al mismo tiempo.

- Puede producir imágenes de alta resolución de hasta 3nm, lo que significa que detalles muy cercanos en la muestra pueden ser observados separadamente a alta magnificación.
 - La relativamente sencilla preparación de las muestras.
 - Se pueden mostrar a la vez muestras de tamaños desde centímetros hasta del orden de nanómetros.
- Limitaciones
 - Las muestras deben ser conductoras
 - Las muestras deben estar libres de humedad.
 - No es posible observar la estructura interna y detalles ultraestructurales, para ello se requiere un microscopio electrónico de transmisión (MET).
 - Límite de detección: 1000 – 3000 ppm; >10%p
 - Identificación de elementos: Aquellos elementos más pesados que el Berilio.
 - Precisión: Es el grado de concordancia entre las muestras individuales seleccionadas aleatoriamente: cerca de $\pm 0.1\%$
 - Exactitud: Es el grado de concordancia entre un valor observado y un valor de referencia aceptado, 95% del análisis con:
 - $\pm 1\%$ para muestras pulidas con estándares de la técnica *in-situ*.
 - $\pm 2\%$ para muestras pulidas según otros estándares o de otro MEB y corregidas por la geometría y la configuración del presente microscopio.
 - $\pm 5\%$ para partículas y superficies rugosas

Existen unos soportes especiales de superficie circular donde se colocan las muestras, las cuales deben estar adheridas a dicho soporte donde para ello se suele emplear una cinta de carbono (para hacerla conductora) con doble cara adhesiva. Si se utiliza otro tipo de adhesivo éste debe ser: conductor, no gasificar en vacío, de fácil uso y rápido secado. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una capa conductora (González, 2008).

Casi todas las muestras de materiales cerámicos y de polímeros suelen ser no conductoras, por lo que su observación con electrones secundarios es difícil o imposible debido a la acumulación de carga que se produce en su superficie. La acumulación de carga produce una zona de carga espacial que refleja el haz incidente produciendo zonas blancas excesivamente brillantes durante la observación. Sin embargo, en otros materiales cerámicos o vidrios, tales como: vidrios y vitrocerámicos de basalto, ferritas, arcillas o productos cerámicos tradicionales ricos en hierro, la conducción de la muestra es tal que su observación por SEM no requiere más que una buena adhesión entre la muestra y el porta muestras. En el caso de muestras en polvo se suele emplear cinta de doble cara adhesiva,

sin embargo las muestras deben de estar bien desengrasadas previamente a su recubrimiento con una película conductora, para evitar contaminación superficial por hidrocarburos, ya que el craqueo de las mismas puede producir carbono en la superficie alterando la emisión de electrones secundarios en zonas localizadas. Este efecto aparece en pantalla dejando un marco más oscuro al cambiar de mayores a menores aumentos.(González, 2008)

Existen fundamentalmente dos métodos para evitar la acumulación de carga superficial en muestras aislantes a) aplicar una película conductora a la superficie de la muestra donde una capa conductora de unos 1-100 nm de espesor de elementos como: C, Al, Au, Au-Pd suele ser suficiente para asegurar una buena observación y b) Operar con el MEB a bajas tensiones de aceleración (voltaje).

1.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) presenta la ventaja fundamental de aportar mucha información con muy poca cantidad de muestra, siendo además una técnica mínimamente destructiva y que está basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. El espectro electromagnético está constituido por ondas electromagnéticas (OEM) con un gran rango de longitudes de onda (λ) y frecuencias (energías), que van desde las ondas largas de radio con longitudes de onda mayores a 10 km (frecuencias menores a 30kHz) hasta ondas con longitudes de onda menores a 10 pm (frecuencias mayores a 30EHz) que corresponden a los rayos gamma, las ondas electromagnéticas con mayores energías, pasando por ondas medias y cortas de radio, ondas de radio AM y FM; microondas, infrarrojas, visibles, ultravioleta y rayos X (Pérez y Colorado, 2012).

Cada tipo de ondas electromagnéticas tiene asociado una variedad de aplicaciones tecnológicas, que para su identificación se tienen antenas emisoras y receptoras con tamaño del mismo orden de magnitud de la longitud de onda correspondiente. Los rayos gamma tienen energías con órdenes de magnitud similares a las que se producen por transición entre niveles energéticos nucleares, donde la radiación es producida por transiciones entre niveles K, L y M de los átomos y tienen longitudes de onda del orden de la separación entre átomos de un cristal, por eso se usa en aplicaciones para determinar la estructura cristalina de diferentes compuestos. La radiación originada en los procesos atómicos o nucleares se divide en cuatro grupos: electrones rápidos, partículas cargadas pesadas, radiación electromagnética y neutrones donde, los dos primeros se clasifican como radiación de partículas cargadas y los dos últimos como radiación no cargada (Pérez y Colorado, 2012).

Para conocer la estructura de la materia cristalina se requiere el uso de experimentos de difracción de rayos X poseen una longitud de onda del orden de Angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}m$),

comparable con la distancia entre átomos de una red cristalina. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz pero con longitud de onda mucho más pequeña y a su vez, la región de rayos X corresponde aproximadamente a longitudes de onda entre $0,1\text{\AA}$ y $100\text{\AA}$. Si $\lambda \leq 0,1\text{\AA}$ se denominan rayos X duros, son blandos si $0,1\text{\AA} \leq \lambda \leq 10\text{\AA}$ y muy blandos si $\lambda \geq 10\text{\AA}$, de donde la zona más utilizada está entre $0,5\text{\AA}$ y $2,5\text{\AA}$. (Pérez y Colorado, 2012)

La unidad para la medición de energía de radiación es el electrón-voltio (eV), definido como la energía cinética ganada por un electrón al ser acelerado a través de una diferencia de potencial de un voltio, que es una unidad conveniente cuando se trata con radiación debido a que la energía que se gana en un campo eléctrico puede obtenerse fácilmente al multiplicar la diferencia de potencial por el número de cargas electrónicas llevadas por la partícula. Otra unidad muy utilizada para la energía de radiación es el submúltiplo femtojoule (fJ), donde 1fJ equivale a $6,241 \times 10^3 \text{eV}$ (Pérez y Colorado, 2012).

Si los electrones orbitales en un átomo son arrancados de su configuración normal por un cierto proceso de excitación, el átomo puede existir en el estado excitado por un corto periodo de tiempo y de tal manera, con la tendencia de que los electrones se cambien para volver a la energía más baja del átomo o estado base dentro un corto tiempo de unos nanosegundos en el material sólido. La energía que se libera en esta transición toma forma de un fotón característico de rayos X cuya energía es dada por la diferencia entre los estados iniciales y finales. Por ejemplo, si el orbital K se encuentra vacío temporalmente, un rayo X característico K se libera cuando el orbital es llenado, pero si el electrón viene del orbital L entonces un fotón K_α se produce, donde la energía es igual a la diferencia entre las energías de enlace K y L, aunque si el electrón proviene del orbital M se produce un fotón K_β con una energía un poco menor y así sucesivamente, representado en la Figura 5. Se produce un fotón con máxima energía cuando la vacante u orbital K es llenada por un electrón libre, donde la energía del fotón es igual a la energía del enlace K (Pérez y Colorado, 2012).

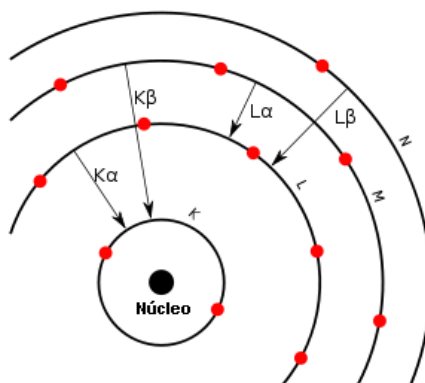


Figura 5. Esquema que ilustra las capas de un átomo y sus niveles de energía; tomado de Pérez y Colorado (2012).

Las radiaciones tipo K pueden ser obtenidas en caso de que el electrón arrancado corresponda al orbital, que se pueden subdividir obteniéndose así múltiples transiciones entre camadas pero con energías muy cercanas. Sin embargo no todas estas transiciones son permitidas porque hay reglas de selección que las limitan y como consecuencia solo algunas de ellas son permitidas, debido a esto solo tres de ellas son observadas. Los Componentes α_1 y α_2 que tienen longitudes de onda tan cercanas que no siempre pueden distinguirse como líneas separadas y se definen como K_{α_1} y K_{α_2} , similarmente K_{β_1} es usualmente llamada línea K_{β} (Pérez y Colorado, 2012).

El proceso para producir rayos X se muestra en la Figura 6 que consiste de un filamento de tungsteno por el cual se hace pasar una corriente del orden de miliamperios, se calienta y esta energía térmica produce la emisión de electrones con diferentes energías cinéticas. Frente al filamento se encuentra un ánodo metálico y entre los dos se crea una diferencia de potencial del orden de kV, que es la que acelera los electrones hacia el ánodo. Debido a la interacción entre los electrones al chocarse con el ánodo, donde una partícula eléctricamente cargada a gran velocidad se desacelera cuando se encuentra con el obstáculo, se produce un amplio rango de energías e intensidades como consecuencia del impacto con el que llega al ánodo dando lugar al espectro continuo de rayos X. Por otro lado, la emisión de los electrones de los átomos del ánodo cuando caen a niveles inferiores a reemplazar aquellos que son arrancados por los electrones incidentes dan lugar al espectro discreto (Pérez y Colorado, 2012).

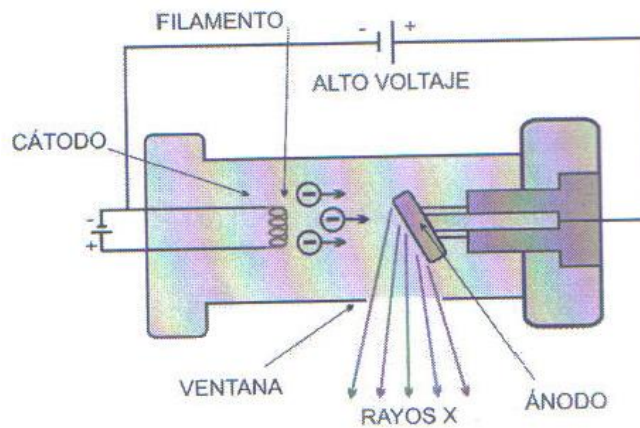


Figura 6. Diagrama esquemático de la manera un tubo emisor de rayos X; tomado de Pérez y Colorado (2012).

El tubo emisor de rayos X está compuesto por una fuente de electrones y dos electrodos metálicos y aquellos rayos X que se producen en el impacto radian en todas las direcciones. Si e es la carga del electrón ($1,60 \cdot 10^{-19} \text{C}$) y V la diferencia de potencial a través de los electrodos, entonces la energía cinética de los electrones en el momento del impacto en el blanco, está dada por:

$$E_k = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde m es la masa del electrón ($9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), y v es la velocidad justo antes del impacto donde en un tubo de 30kV, esta velocidad es cercana a un tercio de la velocidad de la luz. La mayoría de la energía cinética de los electrones al colisionar con el blanco se disipa como calor y menos del 1% se convierte en rayos X (Pérez y Colorado, 2012).

La técnica de difracción de rayos X ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues estos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio donde la porción más simple de la estructura, que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, se define como celda unidad. (Betancourth *et al.*, 2010)

La difracción de los rayos X por materiales cristalinos es esencialmente un proceso de dispersión coherente que se origina por el choque de los electrones incidentes contra los electrones firmemente ligados a los átomos. Cada átomo irradiado del material dispersa de manera individual en todas las direcciones pero, dado que un material sólido está formado por muchos átomos en forma de red cristalina, ocurren fenómenos de interferencia constructiva o destructiva entre los rayos X dispersados (Betancourth *et al.*, 2010).

En algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados (algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía). Estos rayos son dispersados con la misma longitud de onda incidente (mismo orden de magnitud de la distancia entre los átomos de un cristal). En la figura 7 se muestra los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente mostrada como la zona de intersección de los anillos (Cullity & Stock, 2001)

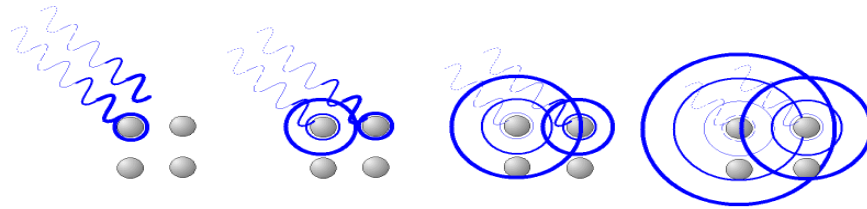


Figura 7. Interferencia constructiva de rayos X; tomado de Cullity & Stock (2001).

Los rayos dispersados estarán en fase si la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π , es decir es igual a un número entero de n con longitud de onda del rayo incidente λ considerando la distancia entre los planos de la red cristalina d y el ángulo θ entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, para lo que se cumple la igualdad en la ecuación 6:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 6}$$

Esta condición se conoce como ley de Bragg y establece la circunstancia esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, en la figura 8 se puede observar que de acuerdo al ángulo de desviación (2θ) el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha) (Cullity and Stock, 2001).

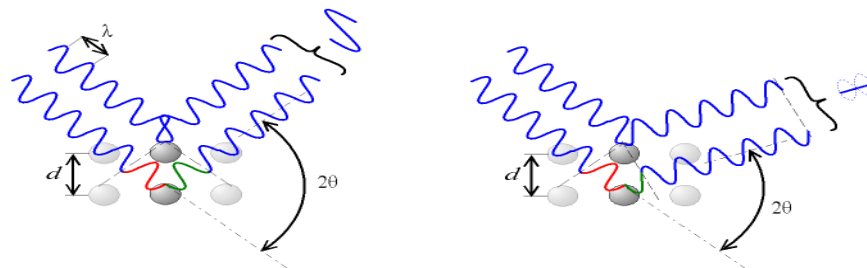


Figura 8. Difracción de rayos X por un cristal; tomado de Cullity & Stock (2001).

1.3.4 Área superficial y porosimetría mediante el método BET

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química o cuán efectivamente elimina un contaminante (Universidad Nacional de la Plata, 2012)

La adsorción isotérmica de nitrógeno es una de las técnicas experimentales más usadas para determinar el área superficial de polvos y materiales porosos en el marco de la caracterización de texturas, donde es a partir de estas isothermas que se determina el volumen del poro simplemente precisando la cantidad de N₂ adsorbido dentro de los poros del material asumiendo que la densidad de la misma es del nitrógeno líquido que se muestra en la literatura (De Lange *et al.*, 2014).

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, en este caso nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5kJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura, de donde la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isothermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Universidad Nacional de la Plata, 2012).

1.3.4.1 Método BET

El método más popular para determinar el área superficial de un sólido poroso, a pesar de las críticas por las suposiciones que se deben realizar, es el expuesto por Brunauer, Emmet y Teller (1938) también llamado método BET (De Lange *et al.*, 2014) reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir (1916) sobre la descripción de adsorción en monocapas pero extendida a la formación de multicapas, de lo que presupone que la energía de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas pero todas las siguientes capas presentan la misma energía de adsorción (Universidad Nacional de la Plata, 2012). Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, es decir todos los sitios tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET es su forma linealizada habitual, según la ecuación 7.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 7}$$

De donde V es el volumen de gas absorbido en condiciones normales (760mmHg y 273.15K) a una presión parcial P del absorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77K, V_m es el volumen del gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida de $0,162m^2$ (Universidad Nacional de la Plata, 2012).

1.3.4.2 Porosimetría

El conocimiento de los parámetros morfológicos de los sólidos permiten el entendimiento de la evolución del transportador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad del sólido (Hernández, 2008).

Los poros se clasifican en diferentes tipos según su tamaño:

- Diámetro de poro < 0.7 nm: sólidos ultra microporosos.
- 0.7 nm $<$ diámetro de poro < 2 nm: sólidos microporosos.
- 2 nm $<$ diámetro de poro < 50 nm: sólidos mesoporosos.
- Diámetro de poro > 50 nm: sólidos macroporosos.

Los poros pueden tener forma regular pero es más común que esta sea irregular, para presentarlos se usan formas geométricas (figura9), entre las más comunes tenemos:

- Cilindros: característicos de los óxidos de magnesio y aluminio.
- Placas: presentes en el carbón activado y en las arcillas.

- Huecos entre esferas sólidas: característicos de los sólidos obtenidos por solgel o cúmulos de nanopartícula.

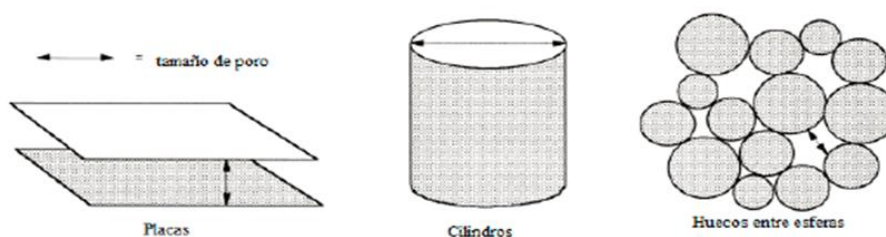


Figura 9. Modelos comunes de poros; tomado de Hernández (2008)

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él pero por lo general presentan forma de “botella”(figura 10), en la que el cuerpo del poro más grande que la boca del poro o al contrario es decir, en forma de embudo. Por otro lado, el término tamaño de poro depende del método empleado para conocerlo entonces, para realmente identificar la textura del sólido se debe considerar la distribución de tamaño, que es la relación del volumen con el tamaño del poro (Hernández, 2008).

Cada poro puede estar aislado o conectado a otros poros en una red porosa, los poros pueden ser:

- Cerrados: sin acceso al exterior.
- Ciegos: abiertos por un extremo.
- Transversales: abiertos por ambos extremos.

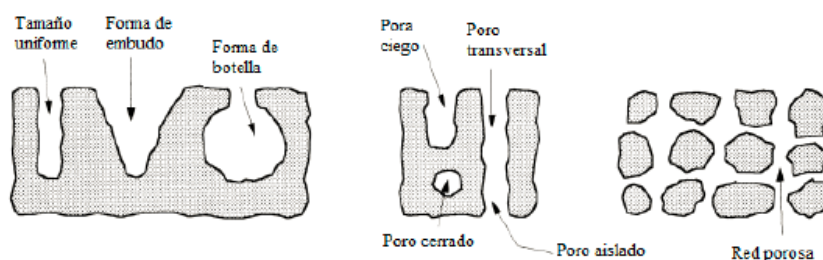


Figura 10. Tipos de poros; tomado de Hernández (2008).

La base de la fisisorción de N_2 es la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 , que es la gráfica de volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa y la forma de ésta depende de la textura del sólido poroso (Hernández, 2008).

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención de muestras

Como objetivo del proyecto se encuentra la consecución de minerales metálicos no preciosos en Colombia, se realizó una búsqueda de información con los títulos mineros en las cámaras de comercio y las oficinas del Servicio Geológico Colombiano, para luego establecer contactos a nivel nacional para la obtención y envío de muestras a la Universidad del Valle en Cali. Se procura que las compañías o personas que envíen los minerales tengan una precaracterización de las muestras o por lo menos una idea de los elementos que puedan contener en las mismas.

2.2 Distribución de tamaños

Luego de obtener las muestras se debe hacer una distribución de tamaños de acuerdo a lo manejado en las publicaciones para el manejo de transportadores sólidos de oxígeno, por lo tanto se decide trabajar con dos rangos de tamaños que consisten en 100 a 300 μ m y 300 a 500 μ m.

Para lograr la distribución de los tamaños de partícula en cada una de las muestras se optó por realizar un proceso de separación mecánica mediante tamices de la serie estándar de la serie Tyler como se muestra en la figura 11. Para aquellas partículas que tuvieron tamaños superiores a 500 μ m se le realizó un proceso de molienda y de nuevo se tamizaron, proceso que se repitió hasta que no quede una fracción significativa como retenido en la malla 35 (>500 μ m).

#35	Partículas retenidas >500 μ m
#50	Partículas retenidas >300 μ m
#140	Partículas retenidas >105 μ m
Fondos	

Figura 11. Sistema de tamices trabajados en el proyecto

2.3 Resistencia mecánica

Se debe determinar si los materiales presentan una alta resistencia mecánica, superior a 2N, para conocer si pueden soportar los rigores del proceso *CLC*, por lo que se realiza un análisis de resistencia a la rotura en el Instituto de Carboquímica (ICB) ubicado en España y medida con un dinamómetro Shimpo FGN-5X. El proceso consiste en colocar una partícula de la muestra en la superficie plana del dinamómetro y se ejerce presión con la

punta hasta la rotura, donde el valor de resistencia mecánica se obtiene como la media de un mínimo de 20 medidas de la fuerza ejercida sobre las partículas hasta su rotura expresada en Newtons (Adánez *et al.*, 2012b).

Si la medida promedio del análisis de resistencia a la rotura arroja un resultado menor a 2N se debe calcinar la muestra, llevada a cabo preferiblemente a 1100°C en una mufla de aire y durante un tiempo de 24 horas (Adánez *et al.*, 2012b).

2.4 Análisis con microscopía electrónica de barrido

El análisis se realizó en el Laboratorio de microscopía electrónica de barrido ubicado en la escuela de Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingenierías de la Universidad del Valle, con el microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6490LV con sonda para microanálisis químico INCAPenta FETx3 mostrado en la figura 12.

Para realizar el análisis mediante el MEB se requiere que las partículas sean conductoras, sin embargo al desconocer la naturaleza de las mismas se opta por embeber las muestras en oro y colocar cada una en una probeta adheridas con una cinta de carbono. La cantidad necesaria es mínima (vial de a 1g) y debido al procedimiento de preparación, se considera un método destructivo donde no se puede recuperar la muestra. Las probetas son colocadas en una cámara a la que se le aplica vacío y es donde se realizan las lecturas que demoran alrededor de 30 minutos por muestra.



Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido y la cámara de vacío con portamuestras

Se decide tomar tres tipos de fotografías a cada una de las muestras con magnificaciones a x50, x100 y x3000, para luego realizar el análisis *EDS* a la superficie de los minerales en magnitud x100 tomando cinco puntos muestrales y un área de barrido dependiendo de las

características de la muestra, este análisis brinda al usuario los resultados de la composición semicuantitativa elemental del espectro en cada punto o área de barrido.

2.5 Análisis con difracción de rayos X

El análisis DRX requiere pocas cantidades de la muestra contenidas en viales de 1g y es independiente del tamaño de partícula además de ser un método no destructivo. El análisis se lleva a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad del Valle, en el difractómetro X'Pert MRD de PANalytical mostrado en la figura 13 donde se observa también el tubo emisor y el porta-muestras.

El equipo cuenta con tubo emisor de rayos X de cobre con filtro de níquel para las radiaciones K_{β} , por lo tanto el resultado es un difractograma que muestra los picos K_{α_1} y K_{α_2} para cada una de las muestras y que demora alrededor de 40 minutos por muestra. Estos difractogramas deben ser posteriormente analizados en el programa X'Pert HighScore Plus para encontrar las diferentes fases cristalinas que puedan existir en las muestras, además de brindar un análisis semicuantitativo de las mismas. El software consiste en comparar los difractogramas de las muestras con los contenidos en su base de datos, realizando así una aproximación de la composición de las muestras.



Figura 13. Difractómetro X'Pert Pro PANalytical

2.6 Análisis de área superficial y porosimetría

El análisis de área superficial y porosimetría se llevó a cabo en el laboratorio de transformación de carbones de la Escuela de Ingeniería Química en la Facultad de Ingenierías de la Universidad del Valle, mediante el equipo Micromeritics ASAP 2020 mostrado en la figura 14.

La metodología del análisis consiste en la fisisorción de N_2 en la parte exterior de las partículas, formando monocapas que son analizadas mediante el método BET. Se requiere una muy pequeña cantidad contenida en viales de 1g a la cual se requiere extraer la materia volátil que pueda contener en la partícula en la cámara de preparación, primero sometiendo la muestra a succión por vacío durante 3 a 4 horas y luego mediante un proceso de degasificación que dura 6 horas a $300^{\circ}C$ en el que la muestra sufre una pérdida de peso aproximado de 0.05g como material volátil. El equipo constantemente debe medir las diferencias de presión para hacer su toma de datos y utiliza nitrógeno líquido en una chaqueta para asegurar mediciones isotérmicas. De allí, en la cámara de mediciones del equipo isotérmicamente se le introduce Helio para medir el volumen de espacios vacíos durante 1 hora, para luego evacuar el gas y realizar la etapa de deposición de nitrógeno durante 4 horas mientras el programa va midiendo los puntos de saturación, que al final arroja como resultados las isothermas de adsorción y desorción con respecto a las presiones relativas medidas donde la desorción es otro proceso que dura 4 horas, y permiten conocer la morfología de los poros en la muestra de acuerdo a la histéresis de la isoterma.



Figura 14. Equipo Micromeritics ASAP2020 para el estudio del área superficial y porosimetría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados de los estudios realizados según la metodología, donde los análisis son explicados de manera oportuna en cada sección y para cada una de las muestras.

3.1 Muestras a estudiar

Se obtuvieron 10 tipos de muestras de donde para efectos de una mejor metodología de investigación se les asigna un consecutivo mostrado en la tabla 1. Se pidió tener un conocimiento previo de los minerales para tener una idea de los elementos que puedan contener, es así como las primeras ocho muestras son traídas del departamento de Antioquia, la muestra 009 proviene del sector pacífico del Valle del Cauca y la muestra 010 es enviada desde el departamento de Nariño.

Tabla 1. Muestras a analizar

Consecutivo asignado	Información entregada	Procedencia
CRRE 001	Cromita grado refractario	Antioquia
CRRE 002	Cromita grado refractario	Antioquia
CRSI 003	Cromita grado siderúrgico	Antioquia
FEMA 004	Óxidos de Hierro – Magnetita	Antioquia
FEMA 005	Óxidos de Hierro – Magnetita	Antioquia
OLIV 006	Olivino	Antioquia
ILME 007	Ilmenita	Antioquia
SIZI 008	Silicato de Zirconio	Antioquia
OXMN 009	Óxidos de Manganeso	Valle del Cauca
OXMN 010	Óxidos de Manganeso	Nariño

3.2 Granulometría de las muestras

En la Tabla 2 se muestra la distribución de tamaños de acuerdo al gramaje obtenido en cada muestra. Se observa que en las muestras 004, 005, 007 y 008 no hay suficiente material en tamaños 300-500µm para considerar incluirlos dentro del uso de las tecnologías CLC en el grupo de investigación a futuro inmediato, por lo tanto no son objeto de análisis en este proyecto.

Tabla 2. Granulometría de las muestras

Tamaños µm	gramos retenidos									
	CRRE 001	CRRE 002	CRSI 003	FEMA 004	FEMA 005	OLIV 006	ILME 007	SIZI 008	OXMN 009	OXMN 010
>500	0%	13%	2%	0%	0%	2%	0%	0%	20%	22%
300 a 500	45%	31%	14%	1%	0%	14%	0%	0%	35%	21%
105 a 300	47%	56%	82%	97%	99%	82%	99%	99%	26%	28%
<105	7%	0%	3%	1%	1%	3%	1%	1%	19%	30%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

3.3 Análisis de Resistencia a la rotura

Se realizó el análisis de resistencia a la rotura para las muestras de la manera que indica la metodología donde se pueden apreciar en la tabla 3 los resultados de la resistencia a la rotura en promedio de 20 partículas para cada muestra. Debido a que ninguna muestra tuvo una resistencia por debajo de los 2N, no se necesitó el proceso de calcinación para los óxidos metálicos.

Tabla 3. Análisis de resistencia a la rotura promedio

Material	Resistencia a la Rotura promedio [N]	Desviación estándar [N]
CRRE001 100-300µm	2,36	0,84
CRRE002 100-300µm	4,58	1,76
CRRE002 300-500µm	6,35	1,86
CRSI003 100-300µm	7,25	2,31
CRSI003 300-500µm	13,60	2,98
FEMA004 100-300µm	4,96	1,84
FEMA005 100-300µm	4,39	1,64
OLIV006 100-300µm	10,50	2,79
OLIV006 300-500µm	7,45	2,18
ILME007 100-300µm	5,90	1,81
SIZI008 100-300µm	9,28	2,85
OXMN009 100-300µm	5,64	1,07
OXMN009 300-500µm	8,61	4,28
OXMN010 100-300µm	-	-
OXMN010 300-500µm	-	-

En el momento del análisis realizado en España no se disponían de las muestras OXMN010, por lo que la medición de la resistencia a la rotura para este material quedó por fuera del análisis.

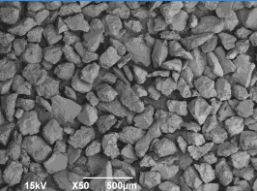
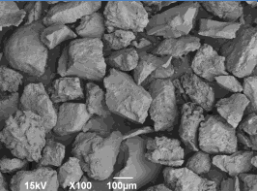
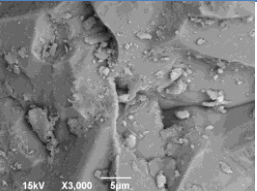
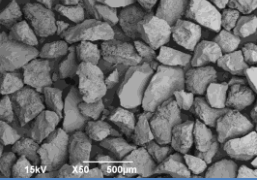
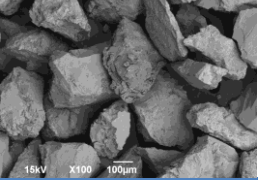
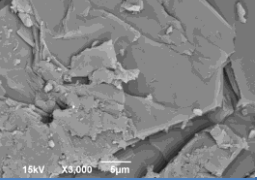
3.4 Microscopía electrónica de Barrido

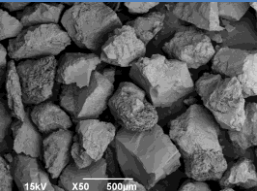
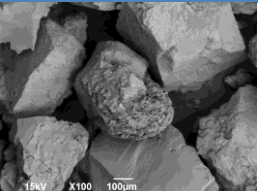
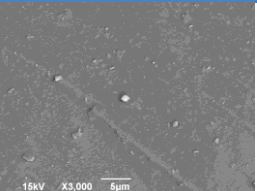
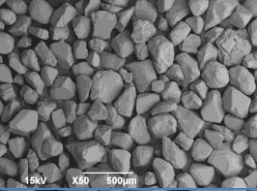
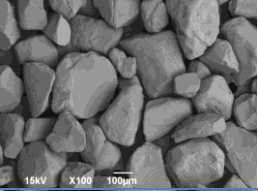
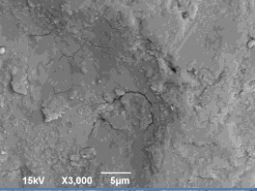
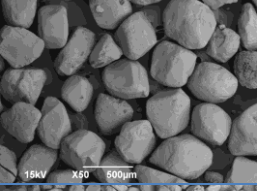
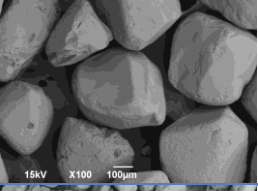
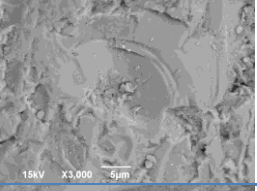
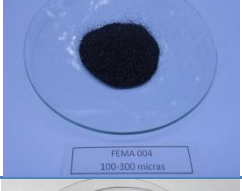
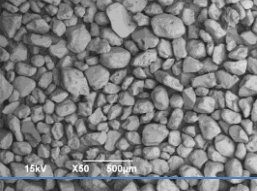
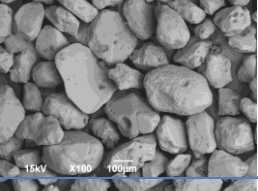
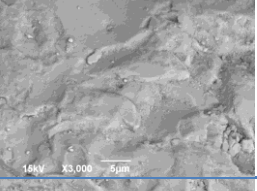
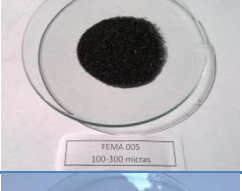
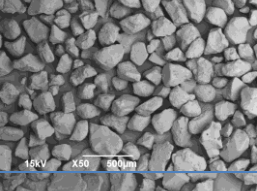
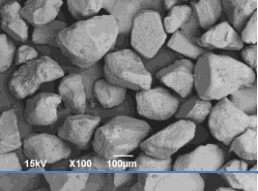
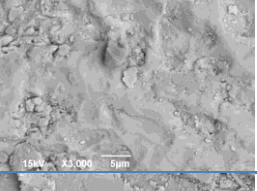
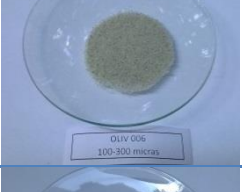
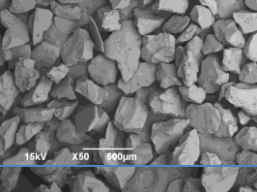
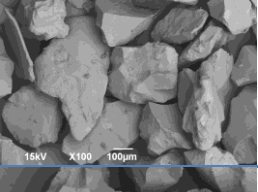
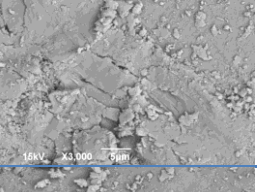
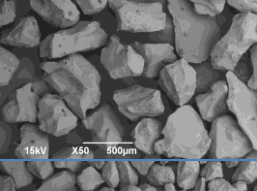
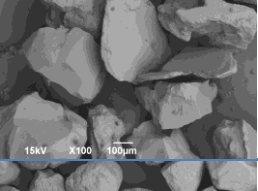
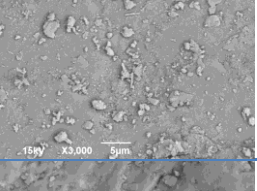
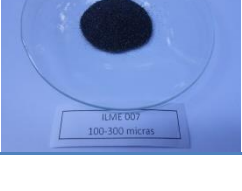
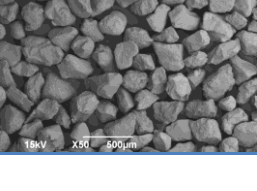
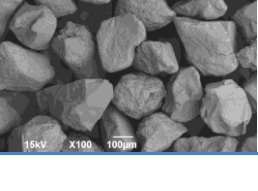
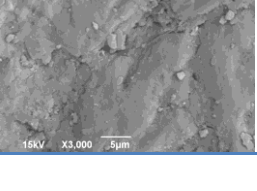
A continuación se muestran los resultados del análisis realizado en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido obtenidos en el equipo Jeol JSM6490LV, para cada una de las muestras y con su respectivo análisis semicuantitativo mediante *EDS* en la superficie de las partículas realizado en magnificación X100.

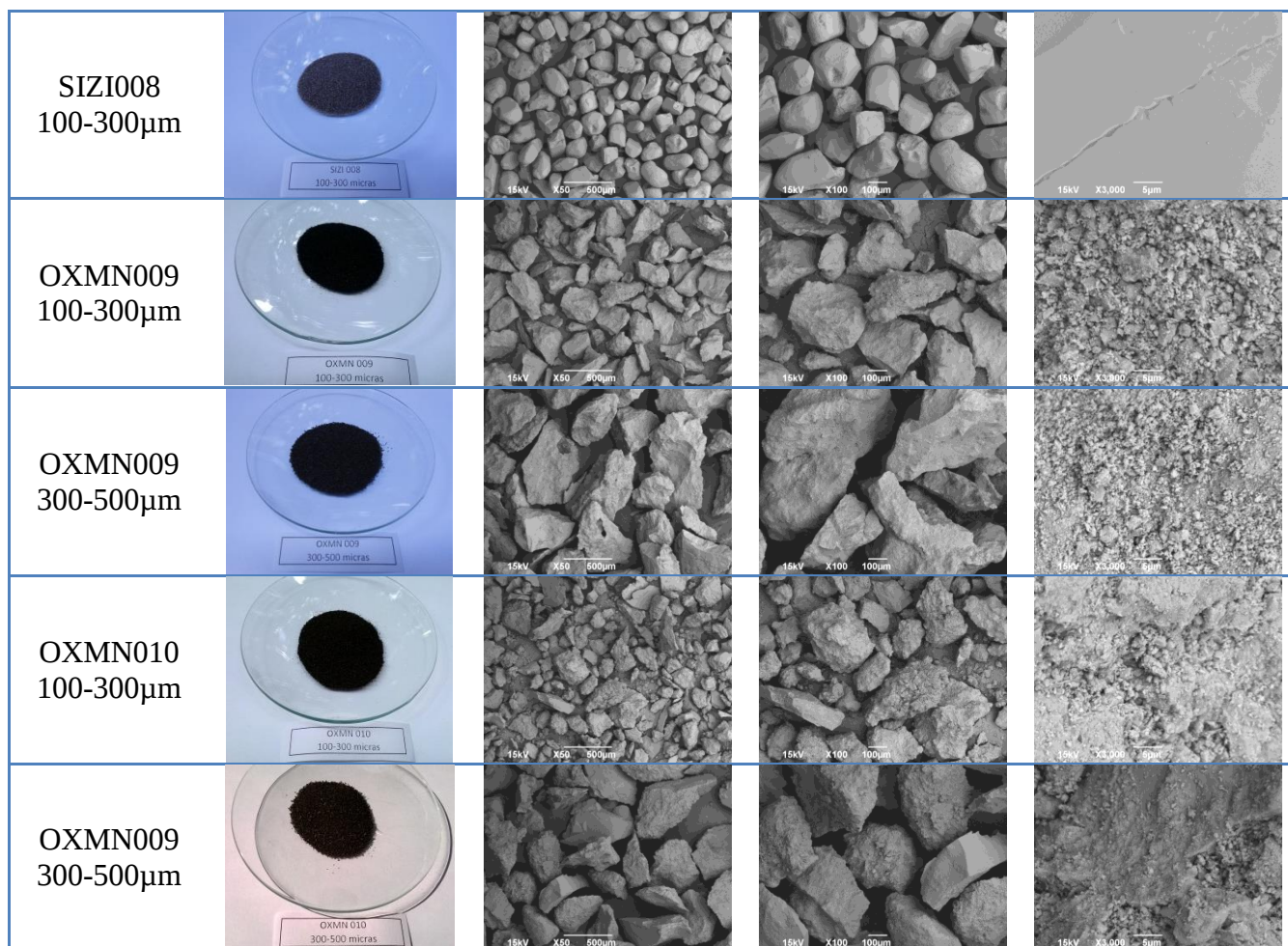
Como primer paso se deben enfocar las muestras con el uso de las técnicas de tratamiento de las señales electrónicas, es por ello que se comienza con la recepción de electrones secundarios dando como resultado una imagen muy brillante y poco legible, esto quiere decir que el material tiene mucha fluorescencia y no puede ser tratado con esta técnica que por lo general aparece en materiales que contienen hierro. Se decide trabajar las muestras con la técnica de electrones retrodispersados, lo cual da imágenes de alta resolución y sin interferencias.

Para tener en consideración se recuerda que las partículas mostradas en las magnificaciones se encuentran soportadas sobre una cinta de carbón, de lo cual es probable que existan lecturas del elemento carbono en el análisis con *EDS*. Por otra parte el silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, de lo que se presupone que esté contenido en las muestras. En la tabla 4 se presentan las magnificaciones realizadas en el MEB para cada muestra frente a una fotografía de tamaño real.

Tabla 4. Fotografías de las muestras tomadas a diferentes magnificaciones

Muestras analizadas	Magnificaciones			
	x1	x50	x100	x3000
CRRE001 100-300µm				
CRRE002 100-300µm				

CRRE002 300-500µm				
CRSI003 100-300µm				
CRSI003 300-500µm				
FEMA004 100-300µm				
FEMA005 100-300µm				
OLIV006 100-300µm				
OLIV006 300-500µm				
ILME007 100-300µm				



Se realizó un análisis semicuantitativo elemental para cada una de las muestras mediante la técnica *EDS* en la magnificación x100, tomando puntos muestrales y un área de barrido donde se presenta en la figura 15 la ubicación de éstos para el caso del análisis de la muestra CRRE001 100-300 μ m. La localización de los puntos de análisis se realizó a criterio del investigador destacando las partículas visiblemente sobresalientes, de lo cual se presentan los resultados individuales en el apartado de los anexos, donde el consolidado de los datos se presentan en la tabla 5.

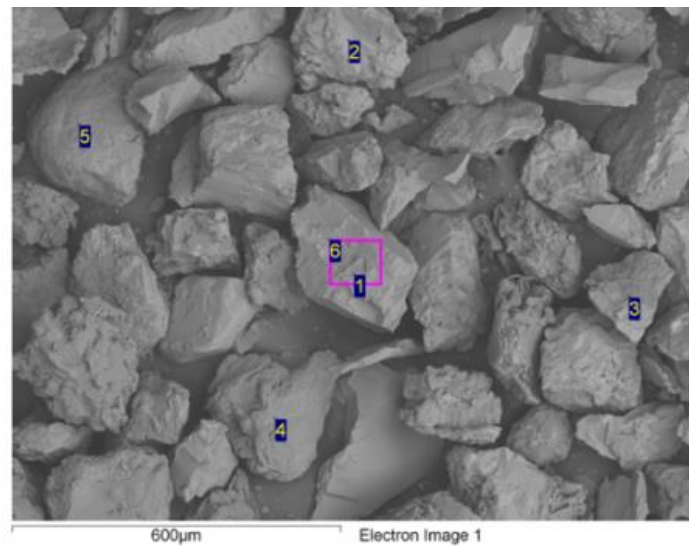


Figura 15. Puntos muestréales y área de barrido para el análisis *EDS* del material CRRE001

Tabla 5. Resultados semicuantitativos de composición en peso elemental para cada una de las muestras por *EDS*

Muestra	%w	C	N	O	F	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Zr	Dy	Pt
CRRE001 100-300µm	Máx.	8,34	-	41,79	-	15,92	16,38	12,03	-	-	-	56,69	-	28,10	-	-	-	-	-
	Mín.	2,45	-	7,98	-	2,58	3,85	0,73	-	-	-	1,45	-	5,71	-	-	-	-	-
	Prom.	4,13	-	33,90	-	9,67	10,70	5,40	-	-	-	20,61	-	15,61	-	-	-	-	-
CRRE002 100-300µm	Máx.	9,61	-	54,13	-	20,05	17,37	14,46	-	-	-	36,45	-	21,59	-	-	-	-	-
	Mín.	2,93	-	23,10	-	8,96	6,75	3,15	-	-	-	4,18	-	3,60	-	-	-	-	-
	Prom.	2,90	-	37,01	-	15,04	11,76	8,71	-	-	-	16,99	-	7,61	-	-	-	-	-
CRRE002 300-500µm	Máx.	5,27	-	41,51	-	21,81	16,91	17,40	-	-	-	70,71	-	40,81	8,92	-	-	-	-
	Mín.	4,37	-	7,52	-	3,55	1,79	0,85	-	-	-	10,09	-	7,22	8,92	-	-	-	-
	Prom.	2,77	-	28,52	-	14,07	10,21	6,56	-	-	-	22,60	-	13,99	1,27	-	-	-	-
CRSI003 100-300µm	Máx.	6,34	-	40,57	-	3,31	8,19	-	-	38,99	1,57	59,67	2,16	33,07	-	-	-	-	-
	Mín.	2,39	-	5,98	-	1,36	1,28	-	-	1,42	1,57	28,78	2,16	10,69	-	-	-	-	-
	Prom.	3,51	-	19,55	-	1,35	4,03	-	-	7,02	0,26	37,74	0,36	26,17	-	-	-	-	-
CRSI003 300-500µm	Máx.	9,96	-	41,17	-	3,40	8,13	0,99	-	32,67	1,53	44,95	-	36,79	-	-	-	-	-
	Mín.	3,27	-	13,23	-	1,30	0,64	0,99	-	0,71	1,53	1,24	-	11,01	-	-	-	-	-
	Prom.	7,05	-	23,75	-	1,65	3,84	0,16	-	5,56	0,25	32,00	-	25,73	-	-	-	-	-
FEMA004 100-300µm	Máx.	13,50	3,01	28,74	-	1,03	2,27	0,97	-	27,37	-	39,25	-	59,68	-	5,02	-	-	-
	Mín.	4,85	3,01	4,69	-	0,92	1,31	0,97	-	1,59	-	30,57	-	28,67	-	5,02	-	-	-
	Prom.	8,23	0,43	11,92	-	0,28	1,12	0,14	-	15,00	-	14,99	-	47,18	-	0,72	-	-	-
FEMA005 100-300µm	Máx.	10,04	-	29,32	-	1,32	2,76	4,76	-	41,17	-	-	3,38	73,87	-	-	-	-	-
	Mín.	2,99	-	11,16	-	1,00	1,19	1,76	-	2,04	-	-	2,02	29,17	-	-	-	-	-
	Prom.	6,80	-	19,96	-	0,50	2,05	2,01	-	18,90	-	-	1,24	48,54	-	-	-	-	-

Muestra	%w	C	N	O	F	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Zr	Dy	Pt
OLIV006 100-300µm	Máx.	37,22	-	43,30	-	25,15	5,24	21,58	-	-	-	2,97	-	17,83	-	-	-	-	-
	Mín.	6,20	-	21,45	-	11,50	4,05	11,98	-	-	-	2,41	-	4,41	-	-	-	-	-
	Prom.	16,19	-	34,50	-	20,33	1,55	17,49	-	-	-	0,90	-	9,05	-	-	-	-	-
OLIV006 300-500µm	Máx.	13,45	-	55,02	-	27,42	3,21	22,91	-	-	-	-	-	5,42	-	-	-	-	-
	Mín.	9,54	-	34,77	-	18,96	2,80	14,36	-	-	-	-	-	5,00	-	-	-	-	-
	Prom.	9,69	-	42,94	-	23,42	1,00	19,48	-	-	-	-	-	3,47	-	-	-	-	-
ILME007 100-300µm	Máx.	12,69	-	44,26	-	0,70	2,17	51,48	16,58	34,77	-	-	5,42	35,90	-	-	-	-	-
	Mín.	4,96	-	17,78	-	0,70	0,58	11,16	11,70	1,58	-	-	2,26	2,33	-	-	-	-	-
	Prom.	7,07	-	30,43	-	0,12	0,84	15,01	6,79	22,51	-	-	1,28	15,96	-	-	-	-	-
SIZI008 100-300µm	Máx.	18,51	-	30,25	-	-	0,47	15,55	-	6,07	-	-	-	-	-	-	55,24	-	40,07
	Mín.	7,53	-	10,87	-	-	0,47	11,25	-	6,07	-	-	-	-	-	-	42,42	-	40,07
	Prom.	14,93	-	24,88	-	-	0,08	13,41	-	1,01	-	-	-	-	-	-	39,02	-	6,68
OXMN009 100-300µm	Máx.	6,87	-	36,21	-	-	0,86	1,56	-	-	-	-	83,66	3,36	-	-	-	-	-
	Mín.	3,67	-	11,45	-	-	0,65	1,24	-	-	-	-	56,93	3,31	-	-	-	-	-
	Prom.	5,08	-	25,76	-	-	0,25	0,47	-	-	-	-	67,33	1,11	-	-	-	-	-
OXMN009 300-500µm	Máx.	10,17	-	28,89	-	-	-	0,75	-	-	-	-	71,86	2,56	-	-	-	10,08	-
	Mín.	2,79	-	21,13	-	-	-	0,75	-	-	-	-	50,52	2,56	-	-	-	10,08	-
	Prom.	5,53	-	26,44	-	-	-	0,11	-	-	-	-	66,12	0,37	-	-	-	1,44	-
OXMN010 100-300µm	Máx.	6,65	-	40,98	-	1,52	4,06	7,88	3,21	-	-	-	97,74	24,47	-	-	-	-	-
	Mín.	3,83	-	1,44	-	1,52	1,42	0,82	3,21	-	-	-	46,68	4,29	-	-	-	-	-
	Prom.	3,52	-	20,73	-	0,25	1,71	3,22	0,54	-	-	-	63,70	6,33	-	-	-	-	-
OXMN010 300-500µm	Máx.	5,36	-	37,85	5,03	-	6,59	13,48	11,03	-	-	-	63,11	30,17	-	-	-	-	-
	Mín.	4,03	-	7,18	5,03	-	2,22	2,01	8,86	-	-	-	23,61	6,41	-	-	-	-	-
	Prom.	1,57	-	24,31	0,84	-	1,47	4,86	3,32	-	-	-	49,01	14,63	-	-	-	-	-

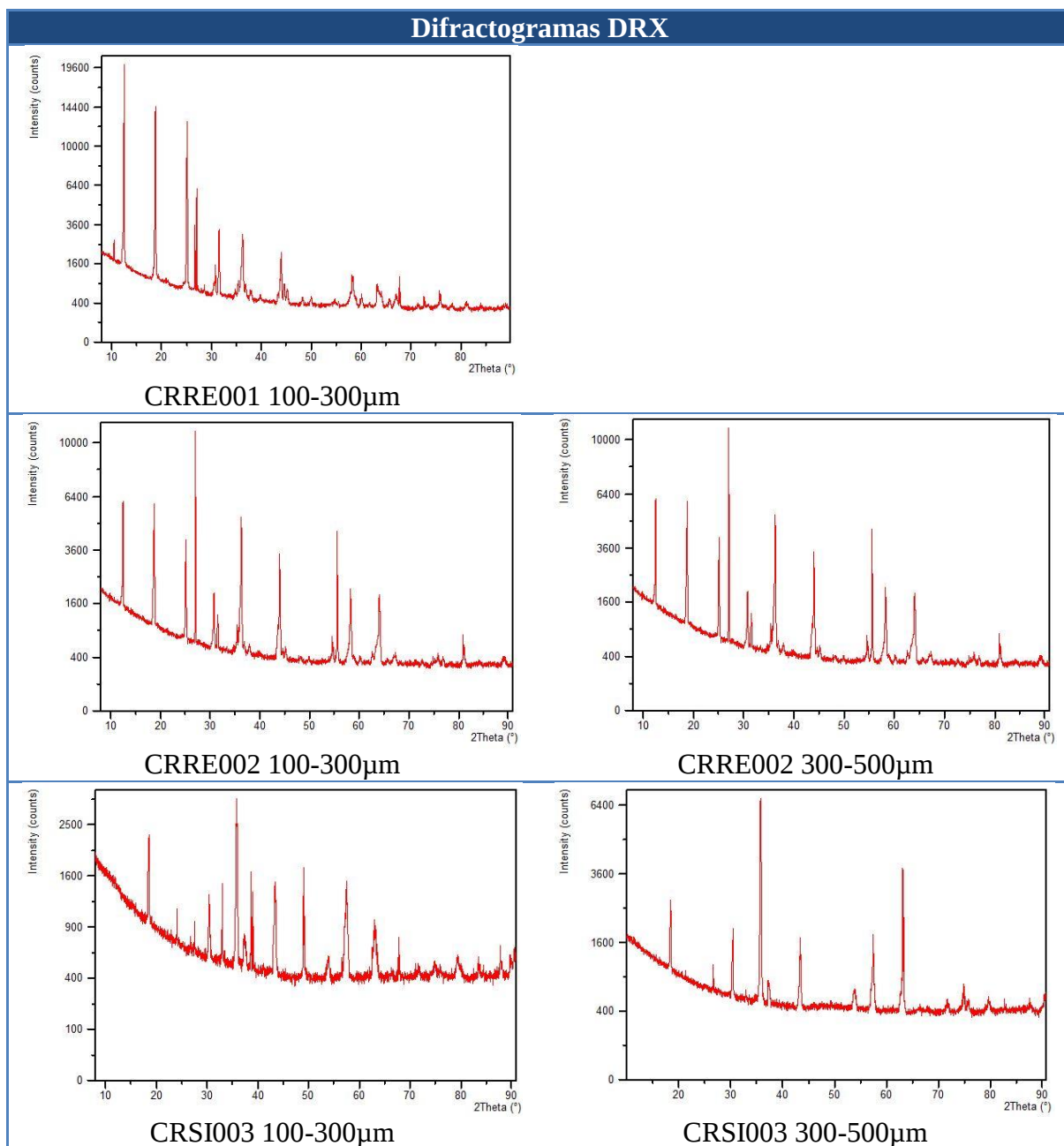
Debido a que para generar la tabla 5 se tuvieron que hacer análisis de 5 o más espectros por muestra, se enseñan en esta tabla los porcentajes máximos, mínimos y promedio de cada una de las muestras para una mejor visualización de la cantidad de información recolectada.

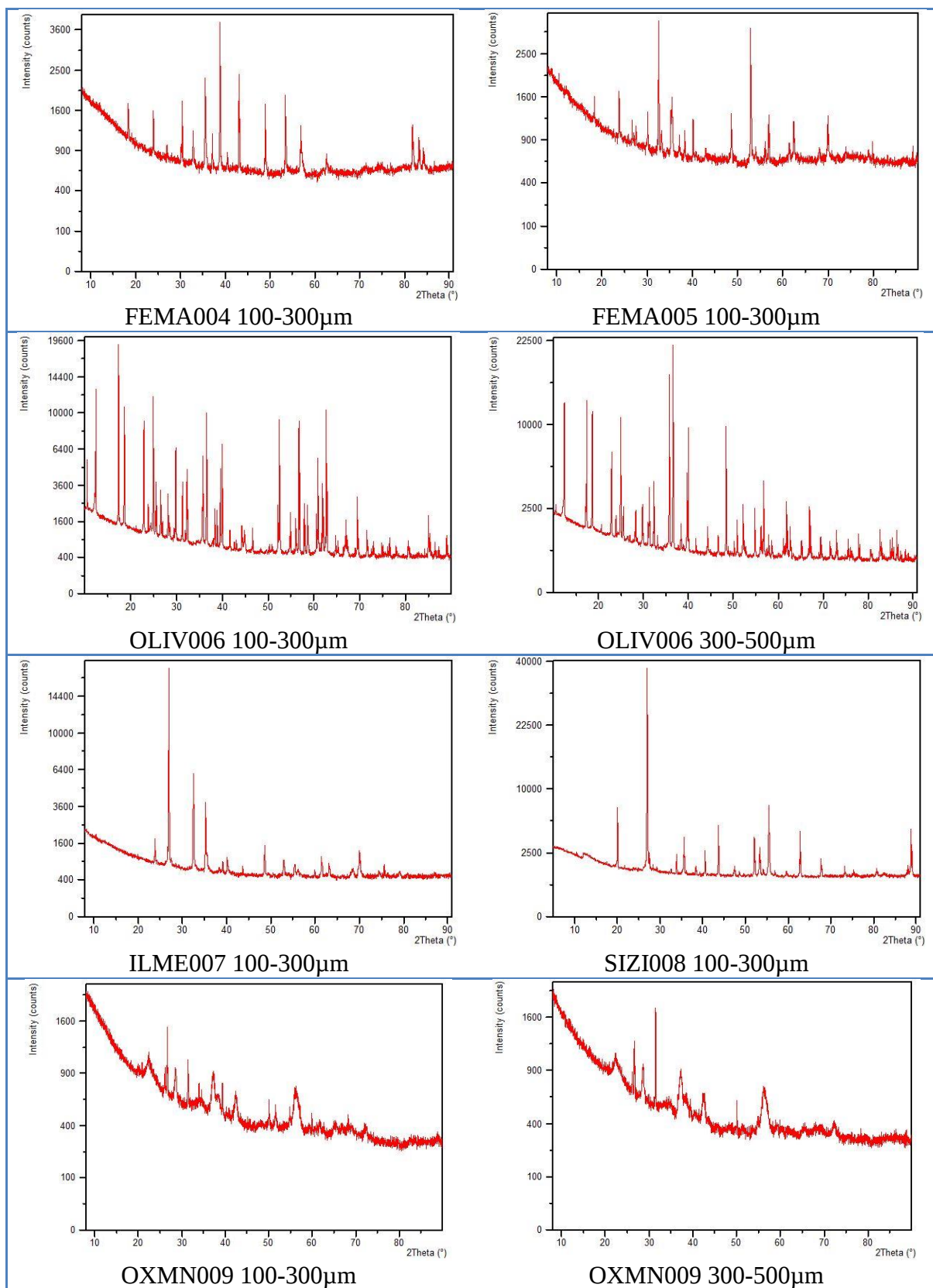
Se puede observar que todas las muestras presentan un valor porcentual de carbono, siendo éste probable resultado de la influencia de la cinta de carbón en la que vienen soportadas las muestras para el estudio, por otro lado se observa una gran mayoría de los elementos magnesio, aluminio, silicio y hierro como contenidos en las muestras además de la aparición de registros puntuales de elementos como nitrógeno, flúor, zinc, disprosio y platino para los cuales se deben corroborar su existencia en el difractómetro de rayos X. Cuando aparecieron estas medidas puntuales no esperadas se realizó la lectura de un séptimo espectro de un área que contiene ese punto dando resultados nulos en la réplica de la toma de datos, esto puede ser debido a la tolerancia del equipo de $\pm 5\%$ de error o a la presencia de elementos con similares pesos moleculares que pueden interferir en las lecturas.

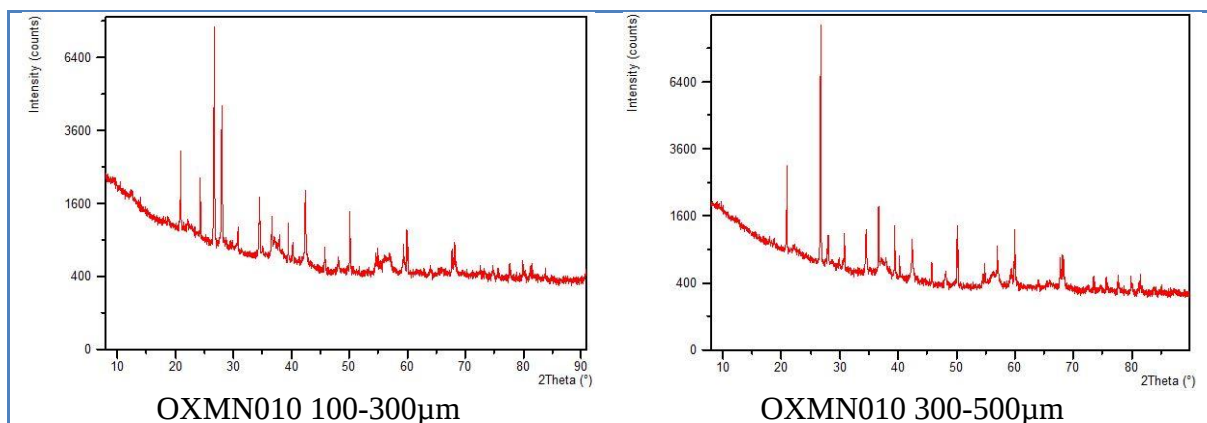
3.5 Difracción de Rayos X

Para cada una de las muestras se obtuvo un difractograma al que se le realizó un refinamiento en el programa X'Pert HighScore Plus para encontrar las fases cristalinas contenidas en la muestra, junto a una composición semicuantitativa resultante de acuerdo a las intensidades de los picos contenidos en el espectro, teniendo en cuenta que proceden como minerales en los que pueden coexistir diferentes fases en cada material, se muestran los espectros para cada material en la tabla 6.

Tabla 6. Difractogramas DRX para cada una de las muestras analizadas







A continuación se presentan los resultados de la identificación de las fases para cada uno de los espectros resultantes del análisis de laboratorio, los cuales enseñan el porcentaje en peso semicuantitativo, el desplazamiento de los picos que nos indica que tan acertado es el espectro de la fase encontrada en comparación con el difractograma, el factor de escala que nos indica la intensidad de los picos de la fase encontrada y por último, siendo la información de interés, la estructura química y la semicuantificación de las posibles fases encontradas donde a su vez los porcentajes en peso encontrados se califican como no confiables en este programa de computación, debido a que ese análisis consiste en cuantificar el área bajo la curva de los picos como medida de semicuantificación pero que se ve afectada si la muestra presenta picos pequeños generando valores más altos de lo esperado, sin embargo para efectos de la caracterización de las muestras como posibles transportadores de oxígeno se tomaron estos datos para realizar el análisis de la posible capacidad de transporte de los materiales.

- CREE001 100-300µm

En la tabla 7 se observa que el material muestra alto contenido en componentes refractarios como aluminio, magnesio y silicio que tienen efecto de soporte inerte (Chiu y Ku, 2012) en variedades del grupo mineral denominado espinela, a su vez que los elementos que se esperaban en mayor proporción aparecen en bajas cantidades como es el caso de hierro y cromo en formas como magnesioferrita y magnesiocromita. Las variedades de espinela mostradas presentan estructuras cristalinas similares por lo que la detección y la cuantificación de las fases puede verse afectada debido a ello, donde es posible que los resultados se encuentren alejados de lo esperado.

Tabla 7. Análisis del espectro de la muestra CREE001 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
14	<i>Zeolite</i>	0,056	0,075	O2 Si1
3	<i>Magnesiochromite</i>	0,032	0,036	Cr2 Mg1 O4
35	<i>Spinel</i>	-0,044	0,180	Al2 Mg1 O4
7	<i>Magnesioferrite</i>	0,033	0,092	Fe2 Mg1 O4
41	<i>Clinoenstatitelow</i>	-0,013	0,103	Mg1 O3 Si1

- CRRE002 100-300µm

Según la información del remitente de las muestras ésta debe presentar similares características a la muestra CRRE001, por lo que comparando los difractogramas correspondientes se pueden ver similitudes en los picos encontrados. En la tabla 8 se observan los resultados donde el equipo es incapaz de diferenciar las estructuras cristalinas en los casos de cromita y para augita, por lo que deja en paréntesis los elementos que pueden ir en la estructura desconociendo la proporción por encontrarse en el mismo grupo espacial.

Tabla 8. Análisis del espectro de la muestra CREE002 100-300µm

<i>SemiQuant [%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
38	<i>Spinel</i>	0,000	0,412	Al2 Mg1 O4
26	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,581	O2 Si1
3	<i>Chromite</i>	0,000	0,079	(Al, Cr)2 (Fe, Mg) O4
2	<i>Aluminium(III) Oxide</i>	0,000	0,054	Al2 O3
31	<i>Augite</i>	0,000	0,175	(Fe, Mg)2 O4 Si1

- CRRE002 300-500µm

La muestra tratada solo difiere de la anterior en cuanto al tamaño de partícula, sin embargo en la tabla 9 se muestran resultados en los que se diferencia del anterior análisis, tal es el caso de la gran proporción de zeolita como fase y la aparición de elementos en muy pocas cantidades pero de importancia en el estudio de los transportadores sólidos de oxígeno, en concreto manganeso, níquel y zinc como parte de una espinela que compone el 19% del análisis semicuantitativo. Se destaca la aparición de la fase magnetita y la magnesioferrita aunque en bajas proporciones.

Tabla 9. Análisis del espectro de la muestra CREE002 300-500µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
19	<i>Spinel</i>	0,000	0,769	(Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn) ₁ (Al, Cr, Fe, Mn) ₂ O ₄
2	<i>Magnesioferrite</i>	0,000	0,098	Fe ₂ Mg ₁ O ₄
13	<i>Spinel</i>	0,000	0,309	Al ₂ Mg ₁ O ₄
5	<i>Pyrope</i>	0,000	0,097	Al ₂ Mg ₃ O ₁₂ Si ₃
2	<i>Magnetite</i>	0,000	0,178	Fe ₃ O ₄
59	<i>Quartz</i>	0,000	1.477	O ₂ Si ₁

- CRSI003 100-300µm

Con el material CRSI003 se esperan cromitas diferentes a las analizadas anteriormente donde en la tabla 10 se pueden observar la aparición de fases que contienen vanadio en su estructura, de los cuales se puede inferir que pueden tener un comportamiento como soporte-inerte debido a que el 85% de la explotación a nivel global se usa en aleaciones por sus propiedades de alta dureza y resistencia mecánica (Moskalyk y Alfantazi, 2003). Como posible componente activo del material se dispone de las fases que contienen hierro y manganeso, de las cuales se destacan aquellas estructuras ya estudiadas como la magnetita, la ilmenita y el trióxido de manganeso.

Tabla 10. Análisis del espectro de la muestra CRSI003 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
11	<i>Magnetite</i>	0,000	0,791	Fe ₃ O ₄
18	<i>Karelianite</i>	0,000	0,513	O ₃ V ₂
6	<i>Ilmenite</i>	0,000	0,227	Fe ₁ O ₃ Ti ₁
10	<i>Quandilite</i>	0,000	0,323	(Fe, Mn) ₂ (Al, Fe, Mn) ₁ O ₄
15	<i>Titanium VanadiumOxide</i>	0,000	0,407	O ₃ Ti ₁ V ₁
7	<i>Chromite</i>	0,000	0,391	Cr ₂ (Fe, Mg) ₁ O ₄
18	<i>Magnesioferrite</i>	0,000	0,971	Fe ₂ Mg ₁ O ₄
10	<i>Rutile</i>	0,000	0,169	O ₂ Ti ₁
5	<i>Dimanganese(III) Oxide</i>	0,000	0,363	Mn ₂ O ₃

- CRSI003 300-500µm

Los resultados mostrados en la tabla 11 indican mayoría de magnetita con 41% probablemente debido a un efecto de segregación durante el tamizaje del material CRSI003, siendo ésta la forma reducida de un transportador de oxígeno ampliamente estudiado (Pans *et al.*, 2014), seguido de óxido de titanovanadio con 33% y la aparición de magnesiocromita con 18% cuando éste último se esperaba que estuviese en mayor proporción, por lo tanto se espera que este material tenga un buen comportamiento como transportador.

Tabla 11. Análisis del espectro de la muestra CRSI003 300-500µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
41	<i>Magnetite</i>	0,000	0,899	Fe3 O4
6	<i>VanadiumCarbide</i>	0,000	0,099	C1 V1
33	<i>TitaniumVanadium Oxide</i>	0,000	0,297	O3 Ti1 V1
2	<i>Quartz</i>	0,000	0,043	O2 Si1
18	<i>Magnesium Iron(III) Chromium(III) Oxide</i>	0,000	0,292	Cr1 Fe1 Mg1 O4

- FEMA004 100-300µm

Con el material FEMA004 se esperaban altas concentraciones de óxidos de hierro, lo cual apareció de esa manera en los resultados mostrados en la tabla 12 incluyendo también óxidos de níquel en alta proporción, con lo que se espera un buen comportamiento del material como transportador de oxígeno. Se destaca que en los estudios *EDS* con el microscopio de barrido no aparece el elemento níquel pero sí lo hace el zinc, de lo que se puede inferir que las lecturas proporcionadas por *EDS* solo son un buen indicador de los elementos en abundancia pero no confiables con los de cantidades en los que el equipo no puede leer, teniendo en cuenta el error del mismo aproximadamente $\pm 5\%$.

Tabla 12. Análisis del espectro de la muestra FEMA004 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
12	<i>Nickel Zinc Oxide</i>	0,000	0,148	(Ni, Zn)1 O1
28	<i>NickelTitanate</i>	0,000	0,304	Ni1 O3 Ti1
8	<i>Trevorite</i>	0,000	0,164	Fe2 Ni1 O4

8	<i>Rutile</i>	0,000	0,131	O2 Ti1
27	<i>Magnetite</i>	0,000	0,261	Fe3 O4
17	<i>Magnesioferrite</i>	0,000	0,313	Fe2 Mg1 O4

- FEMA005 100-300µm

En la tabla 13 se observan componentes minerales como ilmenita, hematita y magnesioferrita en grandes proporciones, con lo cual el material se proyecta como posible transportador de oxígeno, sin embargo aparece dióxido de carbono como un resultado puntual del que puede o ser parte de la estructura o parte del rango de error del ensayo y que no debe ser tenido en cuenta a la hora de evaluar el desempeño del transportador.

Tabla 13. Análisis del espectro de la muestra FEMA005 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
21	<i>Magnesioferrite</i>	0,000	0,381	Fe2 Mg1 O4
49	<i>Ilmenite</i>	0,000	0,703	Fe1 O3 Ti1
15	<i>Hematite</i>	0,000	0,119	Fe2 O3
9	<i>CarbonDioxide</i>	0,000	0,112	C1 O2
6	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,083	O2 Si1

- OLIV006 100-300µm

El olivino se refiere a un grupo de minerales relacionados como silicatos en los que se enfatiza la forsterita y la fayalita (University of Minnesota, n.d.) por lo que se esperaba hallar estas fases en la muestra OLIV006 en general. Para el tamaño 100-300µm se encontró que la muestra puede tener un comportamiento neto de soporte inerte debido a la gran proporción de silicatos que muestran los resultados de la tabla 14 y se advierte el alto contenido de la forsterita como fase predominante.

Tabla 14. Análisis del espectro de la muestra OLIV006 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
52	<i>Forsterite</i>	0,000	0,609	Mg2 O4 Si1
5	<i>Cordierite</i>	0,000	0,131	Al4 Mg2 O18 Si5
22	<i>Sapphirine</i>	0,000	0,119	(Al, Mg)8 (Al, Si)6 O20

6	<i>Silicon Dioxide</i>	0,000	0,134	O2 Si1
7	<i>Fayalite</i>	0,000	0,087	Fe2 O4 Si1
8	<i>Aluminium Oxide</i>	0,000	0,076	Al2 O3

- OLIV006 300-500µm

Los datos encontrados en el análisis revelan la presencia de silicatos en toda la muestra como era de esperar y se destaca la mayoría de forsterita aunque en mayor proporción que en los tamaños 100-300µm, probablemente debido a la segregación.

Tabla 15. Análisis del espectro de la muestra OLIV006 300-500µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
11	<i>Fayalite</i>	0,000	0,776	Fe2 O4 Si1
17	<i>Zeolite</i>	0,000	0,268	O2 Si1
60	<i>Forsterite</i>	0,000	0,311	Mg2 O4 Si1
8	<i>Enstatite</i>	0,000	0,135	Mg1 O3 Si1
3	<i>Spinel</i>	0,000	0,119	Al2 Mg1 O4
1	<i>Cordierite</i>	0,000	0,033	Al4 Mg2 O18 Si5

- ILME007 100-300µm

Se esperaba de esta muestra gran mayoría de óxidos de hierro, sin embargo aparece en la tabla 16 con gran proporción la vaterita seguido de la ilmenita, resultando un mineral con contenido de carbonatos pocas fases cristalinas y en el que se deberá evaluar la vaterita como transportador o soporte en conjunto con la ilmenita.

Tabla 16. Análisis del espectro de la muestra ILME007 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
25	<i>Ilmenite</i>	0,000	0,201	Fe1 O3 Ti1
67	<i>Vaterite</i>	0,000	0,351	Ca1 O3
3	<i>Rutile</i>	0,000	0,031	O2 Ti1
3	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,035	O2 Si1
2	<i>Wollastonite</i>	0,000	0,019	Ca1 Si1 O3

- SIZI008 100-300µm

Como se esperaba, los resultados del análisis DRX para el material SIZI008 muestran mayoría de zircón en el mineral seguido por otros silicatos, donde es sabido que estos trabajan satisfactoriamente como soportes de los TO (Fang *et al.*, 2009). Se observa además la aparición de fases como zeolita y pirofilita donde la diferencia química que muestra el análisis consiste en la cantidad de oxígenos detectados por el equipo, sin embargo la estructura de la pirofilita es la de un silicato de alúmina hidratado, de modo que la diferencia de oxígenos es debida a la no detección del hidrógeno por tener éste un peso menor del rango de operación del equipo.

Tabla 17. Análisis del espectro de la muestra SIZI008 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
47	<i>Zircon</i>	0,000	0,597	O4 Si1 Zr1
35	<i>Quartz</i>	0,000	0,157	O2 Si1
6	<i>Zeolite</i>	0,000	0,17	Al2 O11 Si4
11	<i>Pyrophyllite</i>	0,000	0,04	Al2 O12 Si4

- OXMN009 100-300µm

En el análisis presentado en la tabla 18 se observa que aparecieron fases como la pirolusita y la rodocrosita, de modo que cumplen con lo esperado al contener óxidos de manganeso. Por otro lado se presenta un alto porcentaje de dióxido de silicio que puede hacer las veces de soporte, donde aparece también un contenido considerable de maghemita como óxido de hierro aumentando la fase activa del material perfilándose así como un posible transportador de oxígeno.

Tabla 18. Análisis del espectro de la muestra OXMN009 100-300µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
44	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,663	O2 Si1
21	<i>Rhodochrosite</i>	0,000	0,631	C1 Mn1 O3
13	<i>Pyrolusite</i>	0,000	0,483	Mn1 O2
22	<i>Maghemite</i>	0,000	0,854	Fe21.34 O32

- OXMN009 300-500µm

A diferencia con la muestra anterior ésta maneja tamaños más grandes y se observa que la proporción de rodocrosita, manifestado en la tabla 19, aumentó considerablemente mientras que la pirolusita y una fase isomorfa como la ramsdellita le siguen en concentración. Se destaca la aparición de grafito con la incertidumbre de posible contaminación o como parte del mismo mineral, además de que se observa la ausencia de materiales ferrosos donde se puede estimar que fueron segregados en el tamizaje. El alto contenido de manganeso en la muestra permite sugerir un buen desempeño del material como transportador de oxígeno en el proceso.

Tabla 19. Análisis del espectro de la muestra OXMN009 300-500µm

<i>SemiQuant [%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
50	<i>Rhodochrosite</i>	0,000	0,983	C1 Mn1 O3
11	<i>Quartz</i>	0,000	0,258	O2 Si1
17	<i>Pyrolusite</i>	0,000	0,382	Mn1 O2
11	<i>Ramsdellite</i>	0,000	0,231	Mn1 O2
11	<i>Graphite</i>	0,000	0,148	C1

- OXMN010 100-300µm

Para los materiales OXMN010 se esperan también óxidos de manganeso, sin embargo para el rango de tamaños 100-300µm se observa en la tabla 20 una mínima concentración del elemento, estando en mayor proporción fases con elementos de características refractarias, por lo que se deduce que para la muestra en estos tamaños pueden no tener buen desempeño como transportador.

Tabla 20. Análisis del espectro de la muestra OXMN010 100-300µm

<i>SemiQuant [%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
31	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,851	O2 Si1
5	<i>Spessartine</i>	0,000	0,155	Al2 Mn3 O12 Si3
46	<i>Enstatite</i>	0,000	0,335	Mg2 O6 Si2
18	<i>Grossite</i>	0,000	0,234	Al4 Ca1 O7

- OXMN010 300-500µm

Los resultados mostrados en la tabla 21 indican mayor contenido de manganeso en la muestra para 300-500µm que para 100-300µm, donde la proporción faltante correspondería al óxido de silicio. Se destaca de las muestras OXMN010 que no presentan concentraciones de hierro como en la muestra OXMN009, no obstante el manganeso puede hacer las veces de transportador a pesar de los bajos contenidos del elemento en el material.

Tabla 21. Análisis del espectro de la muestra OXMN010 300-500µm

<i>SemiQuant[%]</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
84	<i>Quartzlow</i>	0,000	0,657	O2 Si1
16	<i>Spessartine</i>	0,000	0,119	Al2 Mn3 O12 Si3

3.6 Análisis de área superficial

Con la técnica de fisisorción de N₂ se determinó mediante el método BET el análisis de área superficial para cada una de las muestras, donde los resultados son presentados en la tabla 22. Al desconocer información preliminar de los materiales obtenidos se realizaron los estudios a una configuración estándar de trabajo, en los cuales se encontraron valores muy bajos con excepción de los óxidos de manganeso, es por esta razón que existía la posibilidad de encontrar datos erróneos en las corridas de fisisorción si las propiedades de los sólidos se salían del rango de operación establecido, tal como aparece en la muestra SIZI008.

Tabla 22. Resultados de la determinación de área superficial por método BET

Muestra	tamaño [µm]	Área Superficial BET [m2/g]	Volumen de microporos [cm3/g]
CRRE 001	100-300	2,2685	0,001966
CRRE 002	100-300	0,4730	0,000712
CRRE 002	300-500	0,5738	0,000635
CRSI 003	100-300	0,5864	0,000521
CRSI 003	300-500	0,0349	0,000133
FEMA 004	100-300	1,0623	0,000867
FEMA 005	100-300	0,1788	0,000561
OLIV 006	100-300	0,1224	0,000194
OLIV 006	300-500	0,0465	0,000127

ILME 007	100-300	0,1580	0,000498
SIZI 008	100-300	1,8552	-0,000778*
OXMN 009	100-300	12,5024	0,005821
OXMN 009	300-500	15,4846	0,003225
OXMN 010	100-300	23,3450	0,006037
OXMN 010	300-500	25,2747	0,004457

Las investigaciones con minerales buscan el desarrollo de materiales de bajo costo y aceptables eficiencias en el proceso *CLC*, sin embargo solo han sido mayormente estudiados los minerales de hierro y manganeso, de donde la composición de cada material varía las características de operación pero por ejemplo se pueden citar resultados de área superficial BET para hematitas de 1,89 m²/g (Song *et al.*, 2012), 1,00 m²/g (Pans *et al.*, 2014) o hasta 3,67 m²/g (Mattisson *et al.*, 2001), e ilmenitas con 0,60 m²/g (Adánez *et al.*, 2010; Cuadrat, 2012), 0,11 m²/g (Linderholm *et al.*, 2012), y 0,80 m²/g (Mendiara *et al.*, 2012). En el caso de manganeso se destaca el trabajo realizado por Arjmand, *et al.*(2014) con resultados de 0,63 y 0,65m²/g para menas de Suráfrica , 6,73m²/g desde Noruega, 3,13 m²/g de Brasil, 5,07 m²/g desde Eslovaquia y 7,09m²/g de Egipto. Por lo tanto, se destaca que las propiedades de los minerales como posibles transportadores de oxígeno dependen en gran medida de las fases que lo conforman, donde la proporción de óxidos inertes tienen un impacto en la resistencia a la rotura y área superficial de los transportadores (Adánez *et al.*, 2012a).

Muy pocas muestras mostraron graficas de isotermas legibles debido al desconocimiento del rango de área superficial trabajado en el equipo para los materiales, se pensó en un principio que con este análisis se pudiera identificar el tipo de poros que tienen las muestras sin embargo se debe realizar de nuevo el estudio con los rangos de operación adecuados, un ejemplo de isoterma es la mostrada en la gráfica 16 donde se muestra la curva de adsorción y desorción permitiendo inferir que este solido es en su mayoría mesoporoso por la histéresis de la gráfica, sin embargo para las demás muestras no fue posible hacer tal análisis.

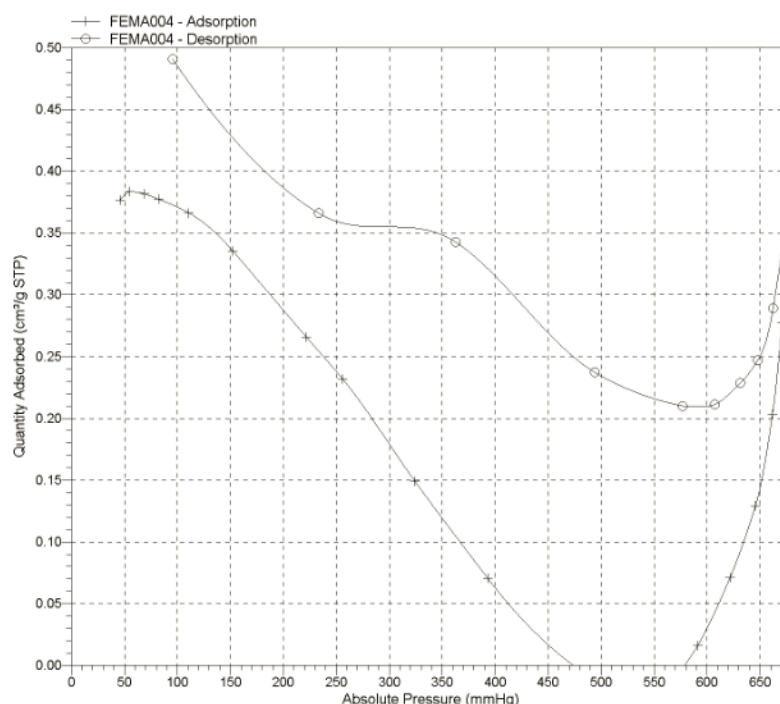


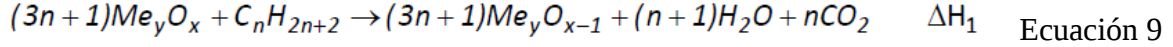
Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción para FEMA004 100-300um

3.7 Cálculo de la posible capacidad de transporte

Con el objetivo de tener una estimación de los materiales como transportadores, se realizaron los cálculos de la posible capacidad de transporte para cada uno de los materiales mostrado en la tabla 16, lo cual se llevó a cabo con las fases y el contenido semicuantitativo hallados en el análisis de difracción por rayos X.

Como primera medida se tuvo que identificar las fases que posiblemente puedan actuar como transportador de oxígeno en cada material y su proporción en el mismo, luego se elaboró el cálculo de la capacidad teórica máxima ($R_{\text{máx,TO}}$) para cada fase según la ecuación 4, la cual consiste en la relación de la pérdida de peso del material cuando se desprende de oxígeno donde es indispensable conocer la estequiometría de las reacciones de reducción y oxidación para cada compuesto, sin embargo en algunos casos se encontraron compuestos ya reducidos por lo que se realizó el cálculo con la fase oxidada del componente dando como resultado iguales capacidades de transporte teórico en algunos datos puntuales mostrados en la tabla 23, por ejemplo en el caso de la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4).

Con la capacidad teórica de cada fase y su composición en peso (x) para cada material, se realizó el cálculo de la posible capacidad global del transportador ($R_{O,TO}$) de las muestras estudiadas presentado en la tabla 23 recordando que:



$$R_{o,TO} = R_{max,TO} * x_{MeO} = \frac{m_{ox}-m_{red}}{m_{ox}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Se realizaron los cálculos de acuerdo a las reacciones de reducción de la ecuación 1 de acuerdo a los pesos moleculares de cada compuesto, para conocer m_{ox} y m_{red} y poder realizar el cálculo de la capacidad teórica de transporte con la ecuación 4.

Tabla 23. Posible capacidad de transporte para cada una de las muestras

Muestra	Fases encontradas como posibles TO	x	$R_{máx,TO}$	$R_{O,TO}$
CRRE001 100-300 μ m	Cr2 Mg1 O4	0,03	0,064	0,007
	Fe2 Mg1 O4	0,07	0,072	
CRRE002 100-300 μ m	(Al, Cr)2 (Fe, Mg)1 O4	0,03	0,056	0,005
	(Fe, Mg)2 O4 Si1	0,31	0,012	
CRRE002 300-500 μ m	(Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn)1 (Fe, Mn)2 O4	0,19	0,092	0,020
	Fe2 Mg1 O4	0,02	0,072	
	Fe3 O4	0,02	0,033	
CRSI003 100-300 μ m	Fe3 O4	0,11	0,033	0,031
	Fe1 O3 Ti1	0,06	0,067	
	(Fe, Mn)2 Al O4	0,10	0,044	
	Cr2 (Fe, Mg)1 O4	0,07	0,064	
	Fe2 Mg1 O4	0,18	0,072	
CRSI003 300-500 μ m	Mn2 O3	0,05	0,034	0,022
	Fe3 O4	0,41	0,033	
FEMA004 100-300 μ m	Cr1 Fe1 Mg1 O4	0,18	0,049	0,085
	(Ni, Zn)1 O1	0,12	0,205	
	Ni1 O3 Ti1	0,28	0,104	
	Fe2 Ni1 O4	0,08	0,124	
	Fe3 O4	0,27	0,033	
FEMA005 100-300 μ m	Fe2 Mg1 O4	0,17	0,072	0,053
	Fe2 Mg1 O4	0,21	0,072	
	Fe1 O3 Ti1	0,49	0,067	
	Fe2 O3	0,15	0,033	

OLIV006 100-300 μ m	Fe2 O4 Si1	0,07	0,024	0,002
OLIV006 300-500 μ m	Fe2 O4 Si1	0,11	0,024	0,003
ILME007 100-300 μ m	Fe1 O3 Ti1	0,25	0,067	0,017
	C1 Ca1 O3	0,67	-	
	Ca1 Si1 O3	0,02	-	
SIZI008 100-300 μ m	-	-	-	-
OXMN009 100-300 μ m	C1 Mn1 O3	0,21	0,070	0,046
	Mn1 O2	0,13	0,184	
	Fe21.34 O32	0,22	0,033	
OXMN009 300-500 μ m	C1 Mn1 O3	0,50	0,184	0,144
	Mn1 O2	0,28	0,184	
OXMN010 100-300 μ m	Al2 Mn3 O12 Si3	0,05	0,027	0,001
	Al4 Ca1 O7	0,18		
OXMN010 300-500 μ m	Al2 Mn3 O12 Si3	0,16	0,027	0,004

Se encontró que las muestras con mejores resultados teóricos consistieron en aquellas que tienen considerables proporciones de hierro y manganeso, tales como FEMA004, FEMA005 y OXMN009 sin embargo, también se observó que la presencia del componente inerte afecta la capacidad de transporte debido en gran parte a que ésta es una relación entre pesos y depende en gran medida de las estructuras redox resultantes. Las muestras que poseen calcio no son evaluadas porque en el proceso de combustión con transportadores sólidos se utilizan sulfatos de calcio como transportadores y en este caso no se conoce el comportamiento del material en el proceso.

4. CONCLUSIONES

- Las muestras conseguidas obtuvieron valores de resistencia a la rotura por encima de 2N, evitando así el proceso de calcinación y se espera que todas presenten alta durabilidad en los ciclos del proceso de combustión con transportadores sólidos, debido a que en todas las muestras se encontraron componentes refractarios con elementos como aluminio, magnesio, silicio y titanio que aumentan la resistencia del material
- El análisis en el microscopio de barrido nos permite observar características visuales de una pequeña cantidad representativa sobre la cual se lleva a cabo el estudio por *EDS* con selección de las partículas al criterio del investigador, donde se presentaron resultados puntuales no esperados como los elementos disprosio y platino que no aparecieron en el posterior estudio de rayos X, lo cual puede atribuirse a errores en el rango de medición del equipo que no detecta cantidades menores a 5% ni elementos más livianos que el carbono.
- Las fases encontradas con la difracción de rayos X muestran para los materiales CRRE001, CREE002 y CRSI003 baja proporción del compuesto cromita, del cual se esperaba mayores concentraciones.
- Los materiales FEMA004, FEMA005 e ILME007 contienen considerables cantidades de óxidos de hierro con lo que se espera un buen comportamiento como transportador.
- Las muestras OLIV006 y SIZI008 presentan en su gran mayoría contenido de elementos refractarios que en el proceso de combustión con sólidos son utilizados como soporte inerte.
- En las muestras OXMN009 y OXMN010 se esperaban similares composiciones a pesar de tener diferente procedencia, sin embargo se evidencia un alto contenido de inerte en OXMN010 mientras que en OXMN009 se manifiestan en mayor cantidad óxidos y carbonatos de manganeso.
- El equipo de fisisorción de nitrógeno para el análisis de área superficial se trabajó en condiciones de operación establecidas como estándar, debido a que se desconocían los rangos de área superficial a los que probablemente se encontraban las muestras

resultando en que las mediciones arrojaron para algunos casos errores por encontrarse fuera del rango de operación, donde los materiales con mayor área superficial y volumen microporoso encontrados mediante el método BET fueron OXMN009 y OXMN010 mientras que las demás muestras presentaron bajos resultados.

- El cálculo de la posible capacidad teórica del transportador para cada material determinó que las muestras con mayor índice fueron FEMA004, FEMA005 y los dos tamaños de OXMN009, por lo tanto se perfilan como posibles transportadores.

.

.

.

5. RECOMENDACIONES

- Aunque el análisis *EDS* del microscopio de barrido otorga un panorama de lo que puede contener cada muestra, éste análisis no se debe considerar verídico debido a las limitantes del equipo donde por ejemplo pueden aparecer otros elementos en las mediciones.
- El análisis semicuantitativo de los espectros DRX mediante el programa X'Pert HighScore Plus debe tomarse como no confiable, por lo tanto si se requiere una cuantificación precisa se debe emplear el método Rietveld junto con el programa de computación GSAS para el refinamiento de las estructuras cristalinas.
- En este trabajo se realizó una caracterización preliminar de las muestras que da pie para conocer los rangos a los que debe operar el equipo de fisisorción de nitrógeno para elaborar mejores resultados con el método BET.
- Durante el cálculo de la capacidad de transporte de oxígeno se debe tener especial consideración en las estructuras que contienen enlaces entre el transportador y el soporte, por ejemplo con la ilmenita, a razón de que la capacidad global se ve afectada por ello y existe la posibilidad de interacción entre los componentes.
- Se sugiere realizar corridas de reducción y oxidación en una balanza termogravimétrica para comparar los cálculos teóricos con los experimentales de la capacidad de transporte.

6. REFERENCIAS

- Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P. and de Diego, L. F. (2012a). Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies Review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2), Elsevier Ltd, p.215–282. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.pecs.2011.09.001 [Accessed: 22 May 2013].
- Adánez, J., Celaya, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F. and Abad, A. (2006). Chemical Looping Combustion in a 10 kW th Prototype Using a CuO/ Al₂O₃ Oxygen Carrier : Effect of Operating Conditions on Methane Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, p.6075–6080.
- Adánez, J., Cuadrat, A., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L. F. and García-Labiano, F. (2010). Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 24 (2), p.1402–1413. [Online]. Available at: doi:10.1021/ef900856d [Accessed: 16 November 2014].
- Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P. and Abad, A. (2012b). *Material transportador de O₂ obtenible a partir de CuO y MgAl₂O₄ y uso de dicho material en la combustión de sólidos con captura inherente de CO₂*, Organización Mundial de la Propiedad Intelectual WIPO PCT. España: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual WIPO PCT, p.1–23.
- Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. and Casta, M. L. (2004). Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 18 (3), p.371–377.
- Arjmand, M., Leion, H., Mattisson, T. and Lyngfelt, A. (2014). Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels. *Applied Energy*, 113, Elsevier Ltd, p.1883–1894. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.015 [Accessed: 27 November 2014].
- Betancourth, D., Gómez, J. F. and Mosquera, J. C. (2010). X-ray Diffraction Analysis on Rocks from Emerald Mining Region. *Scientia et Technica*, (44), p.257–260. [Online]. Available at: dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4587146.pdf.
- Brunauer, S., Emmet, P. H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), p.309–319.
- Chiu, P.-C. and Ku, Y. (2012). Chemical Looping Process - A Novel Technology for Inherent CO₂ Capture. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, p.1421–1432. [Online]. Available at: doi:10.4209/aaqr.2012.08.0215 [Accessed: 17 November 2014].

Cuadrat, A. (2012). *COMBUSTIÓN DE CARBÓN CON CAPTURA DE CO₂ USANDO ILMENITA*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, p.154. [Online]. Available at: [http://digital.csic.es/bitstream/10261/48592/1/Tesis-Cuadrat-\(ESP\).pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/48592/1/Tesis-Cuadrat-(ESP).pdf).

Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed. United States: Prentice Hall, p.1–664.

De Diego, L. F., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P., Abad, A., Corbella, B. M. and María Palacios, J. (2004). Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 83 (13), p.1749–1757. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.fuel.2004.03.003 [Accessed: 11 June 2013].

Dufour, J. and Rodríguez, R. (2011). Combustión con transportadores de oxígeno (“Chemical Looping Combustion”). Una alternativa a los procesos de captura de CO₂ post-combustión. *Energía y Sostenibilidad*. [Online]. Available at: <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2011/03/07/131123>. [Accessed: 19 January 2013].

Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum, I., Brunner, S., Eickemeier, P., Kriemann, B., Savolainen, J., Schlömer, S., Stechow, C. von, Zwickel, T. and Minx, J. C. (2014). Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC*. [Online]. Available at: http://report.mitigation2014.org/drafts/final-draft-postplenary/ipcc_wg3_ar5_final-draft_postplenary_full.pdf [Accessed: 21 October 2014].

Fang, H., Haibin, L. and Zengli, Z. (2009). Advancements in Development of Chemical-Looping Combustion: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, (ii), p.1–16. [Online]. Available at: doi:10.1155/2009/710515 [Accessed: 16 November 2014].

Forero, C. R. (2011). *COMBUSTIÓN DE GAS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN CuO*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, p.152. [Online]. Available at: [http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/\(ICB\)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/(ICB)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf).

Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3rd ed. México: Compañía Editorial Continental S.A., p.1010.

Gilliland, E. R. and Lewis, W. K. N. (1954). *Production of pure carbon dioxide*. United States: US Patent Office, p.1–11.

González, F. J. (2008). *Caracterización de Materiales. Microscopía electrónica de barrido (SEM)*. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid, p.1–18.

Hafner, B. (2007). *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer*. University of Minnesota, p.1–26. [Online]. Available at: http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.

Hernández, L. R. (2008). *Oxidación en fase húmeda de 2-clorofenol con catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃ para disminuir clorofenoles en aguas residuales*. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, p.1–121.

Hossain, M. M. and de Lasa, H. I. (2008). Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations—a review. *Chemical Engineering Science*, 63 (18), p.4433–4451. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.ces.2008.05.028 [Accessed: 23 May 2013].

INGEOMINAS. (1987). *Recursos minerales de Colombia Tomo I*. 2nd ed. Bogotá, p.1–564.

INGEOMINAS. (1992). *Minerales estrategicos para el desarrollo de Colombia*. Bogotá, p.28.

Ishida, M. and Jin, H. (1995). *chemical-looping combustion power generation plant system*. Tokyo Electric Power Co., Inc (JP): United States. Tokio.

Ishida, M., Zheng, D. and Akehata, T. (1987). Evaluation of a Chemical-Looping-Combustion Power-Generation System by Graphic Exergy Analysis. *Energy*, 12 (2), p.147–154. [Online]. Available at: doi:10.1016/0360-5442(87)90119-8.

Kvamsdal, H. M., Jordal, K. and Bolland, O. (2007). A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture. *Energy*, 32 (1), p.10–24. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.energy.2006.02.006 [Accessed: 19 November 2014].

De Lange, M. F., Vlugt, T. J. H., Gascon, J. and Kapteijn, F. (2014). Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, Elsevier Inc., p.199–215. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.micromeso.2014.08.048 [Accessed: 25 November 2014].

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), p.2221–2295.

Leion, H., Mattisson, T. and Lyngfelt, A. (2009). Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 23 (4), p.2307–2315. [Online]. Available at: doi:10.1021/ef8008629 [Accessed: 16 November 2014].

Linderholm, C., Lyngfelt, A., Cuadrat, A. and Jerndal, E. (2012). Chemical-looping combustion of solid fuels – Operation in a 10kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite. *Fuel*, 102, Elsevier Ltd,

p.808–822. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.fuel.2012.05.010 [Accessed: 9 December 2014].

Lyngfelt, A., Leckner, B. and Mattisson, T. (2001). A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 56, p.3101–3113.

Lyngfelt, A. and Thunman, H. (2005). Construction and 100h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. In: Thomas, D. C. and Benson, S. M. (eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, 1 (2), Oxford: Elsevier Ltd, p.625–645.

Mattisson, T., Lyngfelt, A. and Cho, P. (2001). The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂. *Fuel*, 80 (13), p.1953–1962. [Online]. Available at: doi:10.1016/S0016-2361(01)00051-5.

McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 7th ed. México: McGraw-Hill, p.1–1112.

Mendiara, T., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., de Diego, L. F. and Adánez, J. (2013). Evaluation of the use of different coals in Chemical Looping Combustion using a bauxite waste as oxygen carrier. *Fuel*, 106, Elsevier Ltd, p.814–826. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.fuel.2012.11.047 [Accessed: 12 June 2013].

Mendiara, T., Pérez, R., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P. and Adánez, J. (2012). Low-Cost Fe-Based Oxygen Carrier Materials for the iG-CLC Process with Coal. 1. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, p.16216–16229.

Moskalyk, R. . and Alfantazi, a. . (2003). Processing of vanadium: a review. *Minerals Engineering*, 16 (9), p.793–805. [Online]. Available at: doi:10.1016/S0892-6875(03)00213-9 [Accessed: 13 November 2014].

Naciones Unidas. (1998). *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. 61702. [Online]. Available at: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf> [Accessed: 22 November 2014].

Pans, M. a., Gayán, P., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Abad, A. and Adánez, J. (2014). Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels. *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, p.1–11. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.cherd.2014.07.001 [Accessed: 22 November 2014].

Pérez, G. A. and Colorado, H. D. (2012). *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld. Teoría y software de refinamiento*. 1st ed. Cali: Universidad del Valle, p.1–131.

Richter, H. J. and Knoche, K. F. (1983). Efficiency and Costing. In: *Reversibility of Combustion Processes.*, Aachen: American Chemical Society, p.71–85. [Online]. Available at: doi:10.1021/bk-1983-0235.ch003.

Rydén, M., Cleverstam, E., Lyngfelt, A. and Mattisson, T. (2009). Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3 (6), p.693–703. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.ijggc.2009.09.011 [Accessed: 10 June 2013].

Shafiefarhood, A., Stewart, A. and Li, F. (2015). Iron-containing mixed-oxide composites as oxygen carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Fuel*, 139, Elsevier Ltd, p.1–10. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.fuel.2014.08.014 [Accessed: 31 October 2014].

Song, T., Wu, J., Zhang, H. and Shen, L. (2012). Characterization of an Australia hematite oxygen carrier in chemical looping combustion with coal. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11, Elsevier Ltd, p.326–336. [Online]. Available at: doi:10.1016/j.ijggc.2012.08.013 [Accessed: 22 November 2014].

Svoboda, K., Siewiorek, a., Baxter, D., Rogut, J. and Punčochář, M. (2007). Thermodynamic possibilities and constraints of pure hydrogen production by a chromium, nickel, and manganese-based chemical looping process at lower temperatures. *Chemical Papers*, 61 (2), p.110–120. [Online]. Available at: doi:10.2478/s11696-007-0007-6 [Accessed: 14 December 2014].

UNED. (n.d.). *Microscopía Electrónica*. [Online]. Available at: <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm> [Accessed: 19 November 2014].

Universidad de los Andes. (n.d.). *Descripción de la técnica MEB*. [Online]. Available at: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/es/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb/descripcion-de-la-tecnica-meb> [Accessed: 19 November 2014].

Universidad Nacional de la Plata. (2012). Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV. *SEDICI*, p.1–21. [Online]. Available at: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8 [Accessed: 23 November 2014].

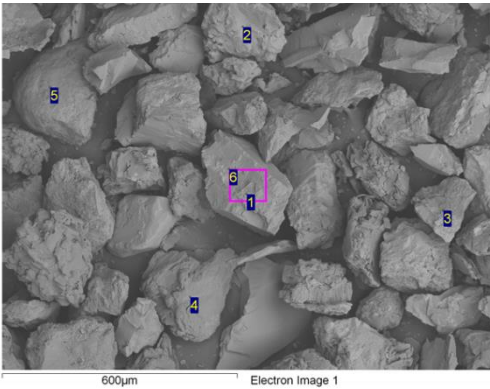
Universitat Politècnica de València. (n.d.). *Microscopía electrónica de barrido*. [Online]. Available at: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html> [Accessed: 19 November 2014].

University of Minnesota. (n.d.). Olivine group. Orthosilicate. *Department of Geology*. [Online]. Available at: <http://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/olivine.shtml> [Accessed: 1 November 2014].

Zafar, Q. and Mattisson, T. (2006). Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy & Fuels*, (6), p.34–44.

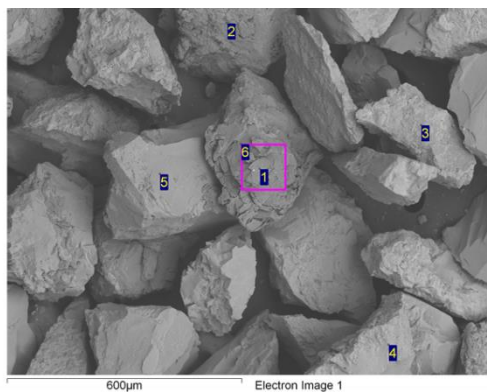
ANEXOS

Anexo 1. Análisis EDS puntual para CRRE 001 100µm-300µm



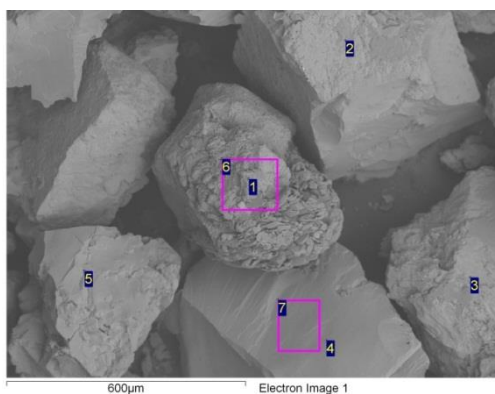
%	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
<i>Spectrum 1</i>	8,34	34,91	10,20	16,38	0,00	22,56	7,62
<i>Spectrum 2</i>	2,45	7,98	2,58	3,85	0,73	56,69	25,73
<i>Spectrum 3</i>	3,39	41,67	15,92	11,94	12,03	9,35	5,71
<i>Spectrum 4</i>	0,00	38,16	13,37	7,68	10,54	11,32	18,93
<i>Spectrum 5</i>	5,88	41,79	5,27	8,40	9,11	1,45	28,10
<i>Spectrum 6</i>	4,69	38,86	10,68	15,95	0,00	22,27	7,55
Máx.	8,34	41,79	15,92	16,38	12,03	56,69	28,10
Mín.	2,45	7,98	2,58	3,85	0,73	1,45	5,71
Promedio	4,13	33,90	9,67	10,70	5,40	20,61	15,61

Anexo 2. Análisis EDS puntual para CRRE 002 100μm-300μm



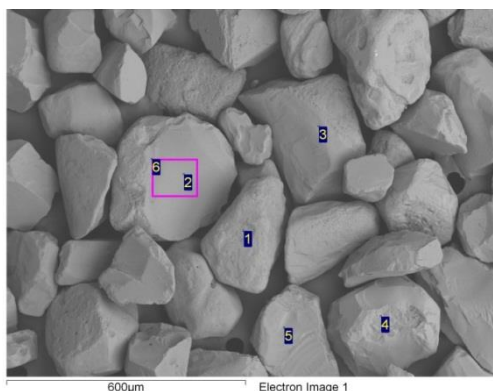
%	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
<i>Spectrum 1</i>	0,00	37,50	20,05	12,60	14,46	8,84	6,55
<i>Spectrum 2</i>	0,00	23,10	8,96	6,75	3,15	36,45	21,59
<i>Spectrum 3</i>	9,61	36,64	16,70	11,56	12,34	7,32	5,83
<i>Spectrum 4</i>	2,93	24,68	11,96	17,37	0,00	34,99	8,06
<i>Spectrum 5</i>	0,00	54,13	15,48	10,37	9,88	10,15	0,00
<i>Spectrum 6</i>	4,87	45,98	17,06	11,88	12,42	4,18	3,60
Máx.	9,61	54,13	20,05	17,37	14,46	36,45	21,59
Mín.	2,93	23,10	8,96	6,75	3,15	4,18	3,60
Promedio	2,90	37,01	15,04	11,76	8,71	16,99	7,61

Anexo 3. Análisis EDS puntual para CRRE002 300-500μm



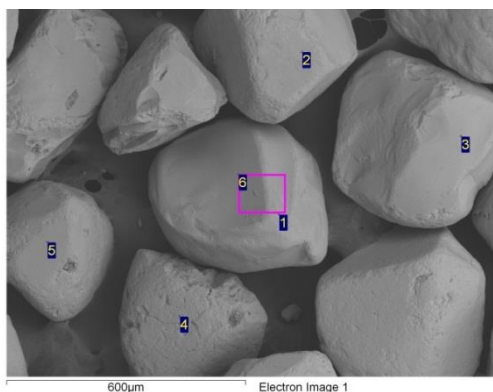
%	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni
<i>Spectrum 1</i>	0,00	26,44	21,81	11,48	17,40	12,06	10,80	0,00
<i>Spectrum 2</i>	0,00	20,22	17,81	13,64	16,82	14,31	8,28	8,92
<i>Spectrum 3</i>	5,27	21,81	18,38	2,60	1,03	10,09	40,81	0,00
<i>Spectrum 4</i>	5,07	41,09	10,74	16,21	0,00	19,37	7,51	0,00
<i>Spectrum 5</i>	0,00	7,52	3,55	1,79	0,85	70,71	15,58	0,00
<i>Spectrum 6</i>	4,37	41,51	15,85	8,81	9,85	11,86	7,75	0,00
<i>Spectrum 7</i>	4,67	41,04	10,35	16,91	0,00	19,82	7,22	0,00
Máx	5,27	41,51	21,81	16,91	17,40	70,71	40,81	8,92
Mín	4,37	7,52	3,55	1,79	0,85	10,09	7,22	8,92
Promedio	2,77	28,52	14,07	10,21	6,56	22,60	13,99	1,27

Anexo 4. Análisis EDS puntual para CRSI003 100-300µm



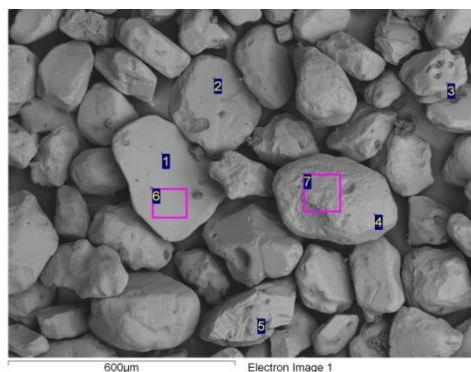
%	C	O	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	3,83	40,57	0,00	4,34	38,99	1,57	0,00	0,00	10,69
<i>Spectrum 2</i>	6,34	9,33	1,58	4,06	1,68	0,00	49,25	0,00	27,76
<i>Spectrum 3</i>	3,93	28,65	1,36	2,28	0,00	0,00	28,78	2,16	32,85
<i>Spectrum 4</i>	0,00	5,98	0,00	1,28	0,00	0,00	59,67	0,00	33,07
<i>Spectrum 5</i>	4,59	23,07	3,31	8,19	0,00	0,00	37,18	0,00	23,66
<i>Spectrum 6</i>	2,39	9,70	1,87	4,05	1,42	0,00	51,57	0,00	29,00
Máx.	6,34	40,57	3,31	8,19	38,99	1,57	59,67	2,16	33,07
Mín.	2,39	5,98	1,36	1,28	1,42	1,57	28,78	2,16	10,69
Promedio	3,51	19,55	1,35	4,03	7,02	0,26	37,74	0,36	26,17

Anexo 5. Análisis EDS puntual para CRSI 300-500μm



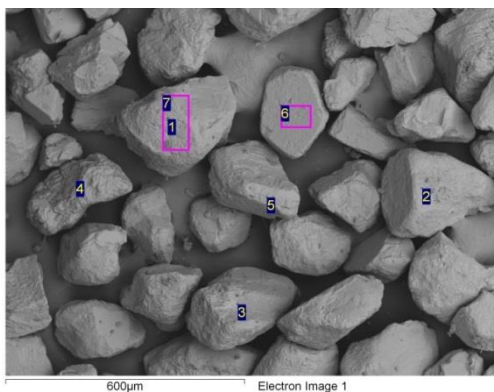
%	C	O	Mg	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe
<i>Spectrum 1</i>	7,21	13,23	1,59	3,18	0,00	0,00	0,00	44,76	30,03
<i>Spectrum 2</i>	8,93	16,32	1,68	2,23	0,00	0,00	0,00	34,06	36,79
<i>Spectrum 3</i>	8,46	18,82	1,92	3,28	0,00	0,00	0,00	44,95	22,56
<i>Spectrum 4</i>	3,27	41,17	0,00	8,13	0,99	32,67	1,53	1,24	11,01
<i>Spectrum 5</i>	9,96	21,52	1,30	0,64	0,00	0,71	0,00	32,01	33,86
<i>Spectrum 6</i>	4,48	31,44	3,40	5,59	0,00	0,00	0,00	34,99	20,10
Máx	9,96	41,17	3,40	8,13	0,99	32,67	1,53	44,95	36,79
Mín	3,27	13,23	1,30	0,64	0,99	0,71	1,53	1,24	11,01
Promedio	7,05	23,75	1,65	3,84	0,16	5,56	0,25	32,00	25,73

Anexo 6. Análisis EDS puntual para FEMA004 100-300μm



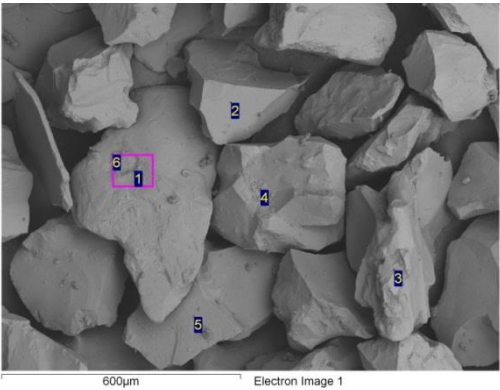
%	C	N	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Zn
<i>Spectrum 1</i>	9,66	0,00	5,23	1,03	0,00	0,00	2,18	30,57	51,33	0,00
<i>Spectrum 2</i>	7,23	0,00	16,46	0,92	1,31	0,00	23,91	0,00	50,16	0,00
<i>Spectrum 3</i>	13,50	0,00	10,73	0,00	2,04	0,00	27,37	0,00	46,36	0,00
<i>Spectrum 4</i>	10,02	0,00	4,96	0,00	0,00	0,00	25,34	0,00	59,68	0,00
<i>Spectrum 5</i>	6,40	3,01	12,58	0,00	2,21	0,00	2,85	39,25	28,67	5,02
<i>Spectrum 6</i>	4,85	0,00	4,69	0,00	0,00	0,00	1,59	35,12	53,75	0,00
<i>Spectrum 7</i>	5,94	0,00	28,74	0,00	2,27	0,97	21,76	0,00	40,32	0,00
Máx	13,50	3,01	28,74	1,03	2,27	0,97	27,37	39,25	59,68	5,02
Mín	4,85	3,01	4,69	0,92	1,31	0,97	1,59	30,57	28,67	5,02
Promedio	8,23	0,43	11,92	0,28	1,12	0,14	15,00	14,99	47,18	0,72

Anexo 7. Análisis EDS puntual para FEMA005 100-300μm



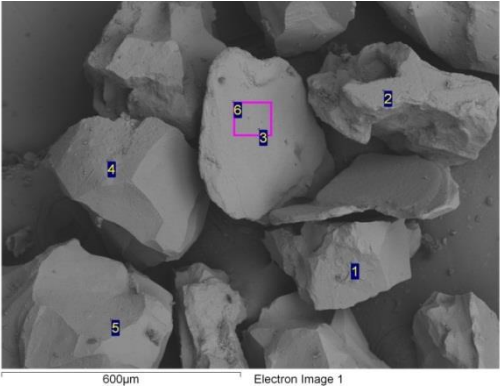
Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	9,36	29,32	1,18	1,33	0,00	25,13	2,02	31,66
<i>Spectrum 2</i>	6,01	19,78	0,00	2,27	1,76	2,04	0,00	68,15
<i>Spectrum 3</i>	2,99	11,16	1,00	2,76	4,76	33,01	3,38	40,94
<i>Spectrum 4</i>	7,55	27,86	0,00	1,92	2,13	0,00	0,00	60,53
<i>Spectrum 5</i>	10,04	14,34	0,00	2,72	2,55	41,17	0,00	29,17
<i>Spectrum 6</i>	6,99	17,95	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00	73,87
<i>Spectrum 7</i>	4,69	19,28	1,32	2,14	2,87	30,97	3,29	35,44
Máx	10,04	29,32	1,32	2,76	4,76	41,17	3,38	73,87
Mín	2,99	11,16	1,00	1,19	1,76	2,04	2,02	29,17
Promedio	6,80	19,96	0,50	2,05	2,01	18,90	1,24	48,54

Anexo 8. Análisis EDS puntual para OLIV006 100-300µm



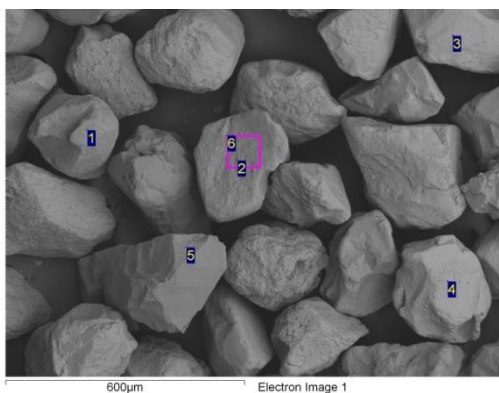
%	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Spectrum 1	6,20	43,30	21,12	4,05	18,31	2,41	4,61
Spectrum 2	37,22	21,45	11,50	0,00	11,98	0,00	17,83
Spectrum 3	14,57	36,22	22,85	0,00	21,58	0,00	4,79
Spectrum 4	14,40	42,25	21,49	0,00	16,42	0,00	5,44
Spectrum 5	13,06	24,46	25,15	0,00	20,11	0,00	17,21
Spectrum 6	11,67	39,29	19,86	5,24	16,56	2,97	4,41
Máx	37,22	43,30	25,15	5,24	21,58	2,97	17,83
Mín	6,20	21,45	11,50	4,05	11,98	2,41	4,41
Promedio	16,19	34,50	20,33	1,55	17,49	0,90	9,05

Anexo 9. Análisis EDS puntual para OLIV006 300-500µm



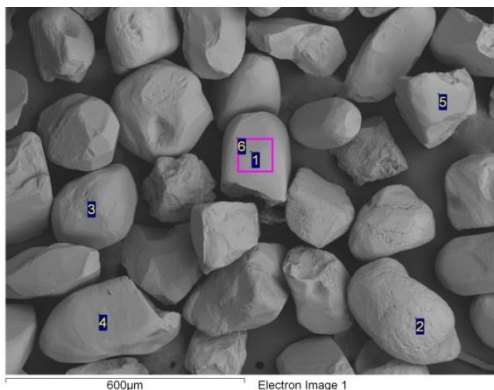
%	C	O	Mg	Al	Si	Fe
<i>Spectrum 1</i>	9,54	34,77	27,42	0,00	22,91	5,37
<i>Spectrum 2</i>	13,45	37,63	22,26	0,00	21,64	5,03
<i>Spectrum 3</i>	0,00	55,02	22,63	3,21	19,14	0,00
<i>Spectrum 4</i>	12,04	40,07	23,09	0,00	19,80	5,00
<i>Spectrum 5</i>	12,38	36,99	26,16	0,00	19,04	5,42
<i>Spectrum 6</i>	10,74	53,14	18,96	2,80	14,36	0,00
Máx	13,45	55,02	27,42	3,21	22,91	5,42
Mín	9,54	34,77	18,96	2,80	14,36	5,00
Promedio	9,69	42,94	23,42	1,00	19,48	3,47

Anexo 10. Análisis EDS puntual para ILME007 100-300µm



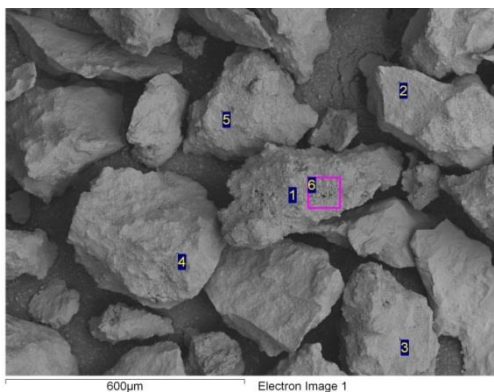
%	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	5,27	22,62	0,00	1,21	11,16	12,46	30,94	0,00	16,34
<i>Spectrum 2</i>	6,57	39,64	0,00	1,10	14,72	16,58	19,04	0,00	2,33
<i>Spectrum 3</i>	5,12	24,57	0,00	0,00	0,00	0,00	32,15	2,26	35,90
<i>Spectrum 4</i>	7,82	17,78	0,00	0,00	0,00	0,00	34,77	5,42	34,21
<i>Spectrum 5</i>	12,69	33,67	0,00	0,58	51,48	0,00	1,58	0,00	0,00
<i>Spectrum 6</i>	4,96	44,26	0,70	2,17	12,67	11,70	16,57	0,00	6,96
Máx.	12,69	44,26	0,70	2,17	51,48	16,58	34,77	5,42	35,90
Mín.	4,96	17,78	0,70	0,58	11,16	11,70	1,58	2,26	2,33
Promedio	7,07	30,43	0,12	0,84	15,01	6,79	22,51	1,28	15,96

Anexo 11. Análisis EDS puntual para SIZI008 100-300µm



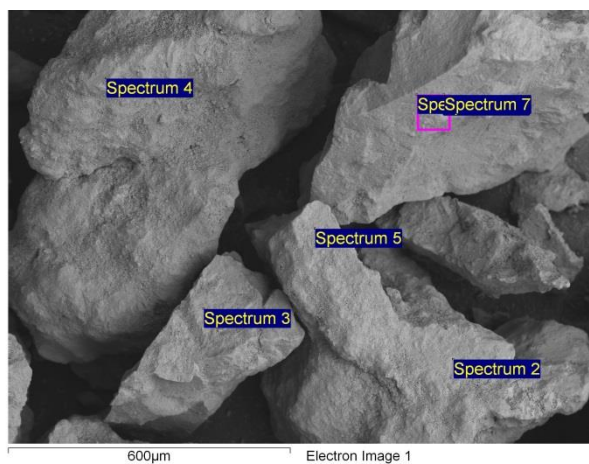
%	C	O	Al	Si	Ti	Zr	Pt
<i>Spectrum 1</i>	18,51	25,56	0,00	13,21	0,00	42,71	0,00
<i>Spectrum 2</i>	18,34	10,87	0,00	15,55	0,00	55,24	0,00
<i>Spectrum 3</i>	13,34	30,25	0,47	13,50	0,00	42,44	0,00
<i>Spectrum 4</i>	17,78	27,46	0,00	12,34	0,00	42,42	0,00
<i>Spectrum 5</i>	14,08	28,52	0,00	11,25	6,07	0,00	40,07
<i>Spectrum 6</i>	7,53	26,61	0,00	14,59	0,00	51,28	0,00
Máx.	18,51	30,25	0,47	15,55	6,07	55,24	40,07
Mín.	7,53	10,87	0,47	11,25	6,07	42,42	40,07
Promedio	14,93	24,88	0,08	13,41	1,01	39,02	6,68

Anexo 12. Análisis EDS puntual para OXMN009 100-300µm



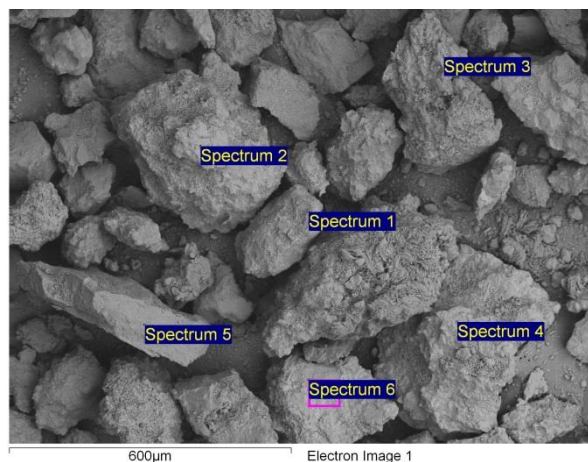
%	C	O	Al	Si	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	6,87	33,51	0,00	0,00	59,62	0,00
<i>Spectrum 2</i>	3,97	36,21	0,00	0,00	59,81	0,00
<i>Spectrum 3</i>	4,89	11,45	0,00	0,00	83,66	0,00
<i>Spectrum 4</i>	5,80	33,10	0,86	0,00	56,93	3,31
<i>Spectrum 5</i>	3,67	17,83	0,00	1,24	77,26	0,00
<i>Spectrum 6</i>	5,28	22,45	0,65	1,56	66,69	3,36
Máx.	6,87	36,21	0,86	1,56	83,66	3,36
Mín.	3,67	11,45	0,65	1,24	56,93	3,31
Promedio	5,08	25,76	0,25	0,47	67,33	1,11

Anexo 13. Análisis EDS puntual para OXMN009 300-500µm



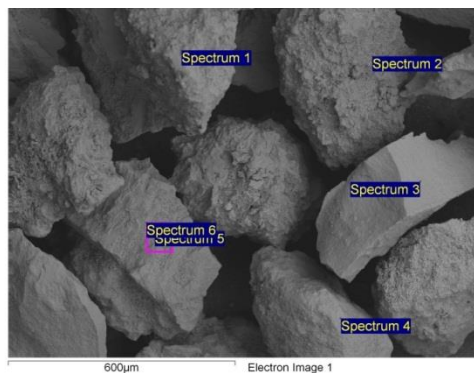
%	C	O	Si	Mn	Fe	Dy
<i>Spectrum 1</i>	10,17	28,47	0,75	50,52	0,00	10,08
<i>Spectrum 2</i>	3,60	27,87	0,00	68,53	0,00	0,00
<i>Spectrum 3</i>	3,55	28,89	0,00	67,55	0,00	0,00
<i>Spectrum 4</i>	2,79	27,96	0,00	69,25	0,00	0,00
<i>Spectrum 5</i>	3,20	22,38	0,00	71,86	2,56	0,00
<i>Spectrum 6</i>	7,40	21,13	0,00	71,47	0,00	0,00
<i>Spectrum 7</i>	7,98	28,38	0,00	63,64	0,00	0,00
Máx.	10,17	28,89	0,75	71,86	2,56	10,08
Mín.	2,79	21,13	0,75	50,52	2,56	10,08
Promedio	5,53	26,44	0,11	66,12	0,37	1,44

Anexo 14. Análisis EDS puntual para OXMN010 100-300µm



%	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	6,65	40,98	0,00	4,06	1,64	0,00	46,68	0,00
<i>Spectrum 2</i>	0,00	1,44	0,00	0,00	0,82	0,00	97,74	0,00
<i>Spectrum 3</i>	3,83	16,46	1,52	2,80	7,88	3,21	55,10	9,20
<i>Spectrum 4</i>	5,07	28,62	0,00	1,42	1,13	0,00	63,76	0,00
<i>Spectrum 5</i>	0,00	15,00	0,00	1,98	7,87	0,00	50,67	24,47
<i>Spectrum 6</i>	5,59	21,85	0,00	0,00	0,00	0,00	68,27	4,29
Máx.	6,65	40,98	1,52	4,06	7,88	3,21	97,74	24,47
Mín.	3,83	1,44	1,52	1,42	0,82	3,21	46,68	4,29
Promedio	3,52	20,73	0,25	1,71	3,22	0,54	63,70	6,33

Anexo 15. Análisis EDS puntual para OXMN010 300-500µm



%	C	O	F	Al	Si	Ca	Mn	Fe
<i>Spectrum 1</i>	4,03	29,86	5,03	2,22	2,32	0,00	50,13	6,41
<i>Spectrum 2</i>	0,00	25,72	0,00	0,00	0,00	0,00	61,64	12,63
<i>Spectrum 3</i>	0,00	37,85	0,00	0,00	11,37	0,00	50,78	0,00
<i>Spectrum 4</i>	0,00	7,18	0,00	0,00	0,00	0,00	63,11	29,71
<i>Spectrum 5</i>	0,00	14,19	0,00	0,00	2,01	8,86	44,77	30,17
<i>Spectrum 6</i>	5,36	31,06	0,00	6,59	13,48	11,03	23,61	8,87
Máx.	5,36	37,85	5,03	6,59	13,48	11,03	63,11	30,17
Mín.	4,03	7,18	5,03	2,22	2,01	8,86	23,61	6,41
Promedio	1,57	24,31	0,84	1,47	4,86	3,32	49,01	14,63