

DISTRIBUCIÓN MINERALÓGICA Y DE GRUPOS FUNCIONALES EN
FRACCIONES DE CARBÓN OBTENIDAS EN UNA COLUMNA DE FLOTACIÓN

MAYRA FERNANDA CALVACHE RUALES
CÓDIGO: 0827924

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013

DISTRIBUCIÓN MINERALÓGICA Y DE GRUPOS FUNCIONALES EN
FRACCIONES DE CARBÓN OBTENIDAS EN UNA COLUMNA DE FLOTACIÓN

MAYRA FERNANDA CALVACHE RUALES

Este trabajo se presenta como requisito de Proyecto de Grado para optar por el
título de INGENIERO QUÍMICO

Director:

JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS, Ing. Químico. M.Sc. Ph.D.

Codirector:

CARMEN ROSA FORERO AMÓRTEGUI, Ing. Químico, Ph.D

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013

Nota de aceptación:

Firma del jurado

Firma del jurado

Santiago de Cali, Lunes 11 de Febrero del 2013

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a Dios por brindarme sabiduría, amor y paciencia. A mi madre, mis hermanos, mi familia, mi novio, mis amigos y profesores, que me dieron su apoyo y fortaleza, ayudándome a concluir satisfactoriamente éste proyecto.

De una manera muy especial se lo dedico a mi padre, que aunque ya no esté entre nosotros sigue vivo en mis pensamientos y fue mi impulso para llegar al final. Gracias por creer siempre en mí papi.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de grado no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me han brindado su ayuda, conocimientos y su apoyo. Quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho por mí, para que este trabajo saliera adelante de la mejor manera posible.

A Dios, por haberme acompañado a lo largo de mi carrera, y guiarme siempre. Por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y amor para compartir con personas que han sido mi ayuda durante todo este tiempo.

Quiero expresar mis enormes agradecimientos a mis padres, Vicente Calvache y Ruth Ruales. A mi padre por ser mi lucero y mi pilar, sé que se sentirá muy orgullo de mí. A mi madre a quien le debo todo, por su infinito amor, sus palabras de aliento, su apoyo incondicional y sobre todo por su ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos gracias por su comprensión durante este proceso. A mi hermana mayor Andrea, que ha sido como una segunda madre, por su inmenso apoyo que me han permitido seguir avanzando hacia mi objetivo. A mi hermana Amanda que se ha convertido en un gran ejemplo y de la cual aprendí aciertos y de momentos difíciles. A mi hermano Gustavo que siempre estuvo pendiente de mi proceso y por su gran cariño. A mi hermana Natali que ha estado conmigo y ha entendido mis ausencias y mis malos momentos.

Estoy muy agradecida por el especial apoyo, y por la ayuda brindada por la familia Viggiano-Puente, en especial a Carlo quien ha sido mi compañero de camino durante la elaboración de este proyecto, por sus palabras de aliento desde un principio hasta el día de hoy, por enseñarme mucho sobre la perseverancia y sobre todo por su sincera amistad. Gracias por tus valiosas palabras.

Quedo especialmente agradecida con mis directores de tesis. El profesor Juan Manuel Barraza, con su gran calidad científica y humana, me acogió en su grupo de trabajo, gracias por su tiempo y dedicación, sus comentarios, direcciones y sugerencias. A la profesora Carmen Rosa Forero agradecerle por sus comentarios, correcciones, por el gran apoyo, consejos y ayuda con fuentes de información.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de física, a sus profesores y estudiantes, quienes me brindaron información indispensable y me dieron su colaboración en el manejo del equipo y por el apoyo brindado en las pruebas.

Al Laboratorio de Docencia e Investigación y sus colaboradores, por brindarme una gran ayuda en la elaboración de las pruebas de FT-IR, por su asesoría para manejar el equipo y su gran apoyo en la elaboración del trabajo.

Muchas gracias a todos mis amigos y familiares quienes me acompañaron en esta trayectoria de aprendizaje y conocimientos. Infinitas gracias por su incondicional apoyo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	11
1. MARCO TEÓRICO	13
1.1 FLOTACIÓN DE ESPUMANTE	13
1.1.1 Concepto de flotación en columna. El proceso de flotación en columna se desarrolló hacia 1960 en Canadá.	14
1.2 LODOS FINOS DE CARBÓN	16
1.3 DIFRACCION DE RAYOS X E INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER	18
1.3.1 Difracción de rayos X..	18
1.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)..	22
1.3.3 Comparación entre difracción de rayos x y espectroscopia infrarroja.....	24
1.4 ANÁLISIS DE CARBÓN CON RAYOS X E FT-IR.....	25
1.4.1 Identificación de minerales en el carbón con rayos x..	26
1.4.2 Aplicaciones de la difracción de rayos x.....	31
1.4.3 Identificación de grupos funcionales en el carbón con espectrometría de infrarrojo.	33
1.4.4 Espectro FTIR e interpretación.....	33

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.1 RENDIMIENTO Y CENIZA DE FLOTADOS OBTENIDOS EN LA COLUMNA DE FLOTACION	39
3.2ANÁLISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)	40
3.2.1 Muestra original de lodos finos de carbón.	40
3.2.2 Difractogramas de los lodos LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2 y alimento..	42
3.2.3 Difractogramas de lodos obtenidos en los puntos centrales (220gr aerofroth/ton lodos secos- 1,6cm/s).	45
3.2.4 Distribución de lodos en condiciones de operación de puntos estrellas.	47
3.3 ANÁLISIS DE ESPECTROS IR	50
3.3.1 Muestra original de lodos finos de carbón.	50
3.3.2 Distribución de grupos funcionales y minerales en fondos obtenidos en puntos extremos LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2.....	52
3.3.3Distribución de minerales y grupos funcionales en fondos obtenidos en puntos centrales (220gr aerofroth/ton lodos secos- 1,6 cm/s).....	55
3.3.4 Distribución de grupos funcionales y minerales en lodos obtenidos en puntos estrellas..	56
4. CONCLUSIONES	60
5. RECOMENDACIONES	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de una columna de flotación espumante.....	15
Figura 2. Diagrama esquemático de la forma como se producen rayos x	20
Figura 3. Interferencia constructiva de rayos x.....	21
Figura 4. Difracción de rayos x por un cristal	22
Figura 5. Tipos de vibraciones moleculares	24
Figura 6. Difractograma de una muestra desconocida.....	30
Figura 7. Registro y comparación de la figura de difracción.....	32
Figura 8. Espectro infrarrojo	34
Figura 9. Difractograma de la muestra original de lodos finos de carbón.....	41
Figura 10. Difractogramas de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de la corrida LF1J1 a LF2J2.....	43
Figura 11. Difractogramas de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de puntos centrales.	46
Figura 12. Difractogramas del alimento y fondo en puntos estrellas	48
Figura 13. Espectro infrarrojo de la muestra original de lodos finos de carbón	51
Figura 14. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de las corridas LF1J1 a LF2J2.	53
Figura 15. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de los puntos centrales.....	57
Figura 16. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corriente de fondo de los puntos estrellas.....	58

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo	23
Tabla 2. Comparación DRX y FTIR	25
Tabla 3. Minerales identificados en carbón	27
Tabla 4. Diseño experimental usado en pruebas de columna de flotación.....	36
Tabla 5. Resultados de cenizas de corridas en columna de flotación	39
Tabla 6. Minerales identificados en los lodos finos de carbón.....	40
Tabla 7. Afinidad de los minerales presentes en los lodos finos de carbón	45
Tabla 8. Grupos funcionales y minerales identificados en los lodos finos de carbón	50
Tabla 9. Afinidad de los grupos funcionales y minerales identificados en los lodos finos de carbón	55

INTRODUCCIÓN

El carbón está compuesto principalmente por una fracción orgánica (macerales), y en menor proporción por sustancias minerales, que contiene así mismo agua y gases en poros submicroscópicos. Carbones de bajo rango, que van desde lignitos a sub-bituminosos, se utilizan exclusivamente en combustión para generar energía eléctrica. Debido a su contenido de azufre, tienen que mezclarse con otros combustibles auxiliares, tales como gas natural o carbones importados para satisfacer las necesidades de la planta de energía y controlar las emisiones de azufre y de óxidos de nitrógeno a la atmósfera.

Los procesos de transformación del carbón se afectan por la materia mineral, razón por la cual se necesitan técnicas de beneficio para mejorar la calidad del carbón y para lograr una mayor eficiencia en aplicaciones industriales. Estas técnicas de beneficio buscan reducir la materia mineral y el azufre, y concentrar la materia orgánica para incrementar su poder calorífico (Barraza, L., 1995).

La planta de lavado de carbones de la compañía Cerrejón actualmente produce alrededor de 190 ton/h de lodos finos secos de carbón (tailings). Los lodos finos producidos tienen contenidos de ceniza del 58.63% p/p. Estos lodos se depositan en el embalse Cantor para su disposición final. Los lodos se han valorizado al incrementarse su poder calorífico y reducir su contenido de ceniza total a valores del 10%, a través de un proceso de flotación espumante usando una columna continua de 5 metros de altura, la cual generó rendimientos máxicos de concentrados en materia orgánica (flotados) mayores al 75%.

Otro aspecto importante que ha recibido atención en los procesos de flotación del carbón, es conocer la forma como se distribuyen los minerales en las fracciones concentradas en la materia mineral y en la materia orgánica. Esto debido a que existen minerales que tienen afinidad hacia la parte orgánica, los cuales son difíciles de separar en procesos físicos de beneficio de carbones.

Además, el carbón por ser un material extremadamente complejo y heterogéneo, y debido a la relación de la estructura del carbón con su reactividad en los procesos de combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción, se requiere una comprensión más profunda de su composición química y las características estructurales de grupos funcionales.

Las primeras técnicas de clasificación mineralógica y de diversos grupos funcionales del carbón, estaban fundamentadas en la observación visual de sus características. Debido a la naturaleza heterogénea del carbón, se han realizado

análisis estructurales con técnicas difractométricas y espectroscópicas que permiten un análisis más completo (Melgarejo, J.,2010).

En este proyecto se analizaron muestras de lodos de carbones obtenidos en una columna de flotación a través de técnicas de difracción de rayos X, (DRX) y de infrarrojo con Transformada de Fourier (o FT-IR por sus siglas en inglés) con el fin de determinar la distribución de minerales y de grupos funcionales superficiales, y por lo tanto, conocer los minerales que tiene afinidad hacia la materia orgánica y hacia la materia mineral.

1. MARCO TEÓRICO

Este capítulo tratará sobre la flotación espumante, los lodos finos de carbón y las técnicas usadas para la caracterización de éste mineral. Se presenta una visión general de las diferentes técnicas de análisis y su fundamento teórico. Se muestra además qué información se quiere obtener de una muestra concreta y de qué medios se disponen para obtenerla.

Una de estas técnicas evalúa las características del carbón y permite identificar los minerales por su estructura cristalina, determinando también la fracción de carbón amorfo, el espaciamiento entre capas de la estructura cristalina y su tamaño (técnica de difracción de rayos x). Por otro lado, una técnica para estudiar cambios micro estructurales, es el análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés) que permite identificar diversos grupos funcionales presentes en la materia orgánica y mineral del carbón.

Se hará énfasis en estas dos técnicas de caracterización para comprender la estructura del carbón en cuanto a la distribución de minerales y de grupos funcionales en el carbón, controlando los efectos sobre la reactividad química, y los procesos de combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción.

1.1 FLOTACIÓN DE ESPUMANTE

La flotación es un proceso selectivo usado para la separación de minerales complejos. Actualmente el campo de la flotación se ha expandido para separar óxidos, minerales oxidados, minerales no metálicos y carbón.

La flotación espumante aprovecha las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las partículas a separar. Después del tratamiento con reactivos, las diferencias en las propiedades superficiales de los minerales que contiene la pulpa de flotación se hacen más evidentes. Para que pueda haber flotación, se une carbón a una burbuja de aire y ésta la eleva a la superficie del agua (Wills, B., 1984).

La concentración por flotación depende principalmente de dos condiciones:

- Química: Se debe a la interacción de los reactivos químicos con las partículas del carbón para dar un producto selectivamente hidrofóbico.
- Fisicomecánicas: Las determina la máquina de flotación, promoviendo el proceso de agregación partícula- burbuja.

Existen diferentes máquinas de flotación que tienen como función principal hacer que las partículas se adhieran a las burbujas de aire, permitiendo que las mismas se eleven a la superficie y formen una espuma que pueda removerse.

Para lograr esta función una máquina de flotación debe cumplir los siguientes requerimientos:

- Mantener todas las partículas en suspensión.
- Asegurar que todas las partículas que entren al equipo tengan la posibilidad de flotarse.
- Dispensar burbujas finas de aire en el seno de la pulpa.
- Promover el contacto partícula- burbuja de manera que las partículas hidrofóbicas puedan adherirse a las burbujas y ascender con la espuma.
- Proporcionar una región de pulpa relativamente estática debajo de la espuma para minimizar arrastre.
- Proporcionar suficiente espesor de espuma para permitir que ocurra el drenaje de las partículas arrastradas.

Contacto burbuja-partícula: La adhesión de una partícula sólida a una burbuja en el proceso de flotación se realiza en tres partes:

- El acercamiento de la burbuja a la partícula.
- El adelgazamiento de la película de agua entre la burbuja y la partícula hasta la ruptura.
- El establecimiento del equilibrio de contacto.

En la primera etapa predomina la hidrodinámica del proceso de flotación, en la segunda etapa la intervención de fuerzas moleculares y en la tercera la define el ángulo de contacto.

1.1.1 Concepto de flotación en columna. El proceso de flotación en columna se desarrolló hacia 1960 en Canadá.

Una columna de flotación difiere de la celda convencional en 4 aspectos fundamentales. Geometría relación diámetro-altura, presencia de agua de lavado, ausencia de agitación mecánica y sistemas de generación de burbujas. Un esquema de una columna de flotación espumante se muestra en la figura 1.

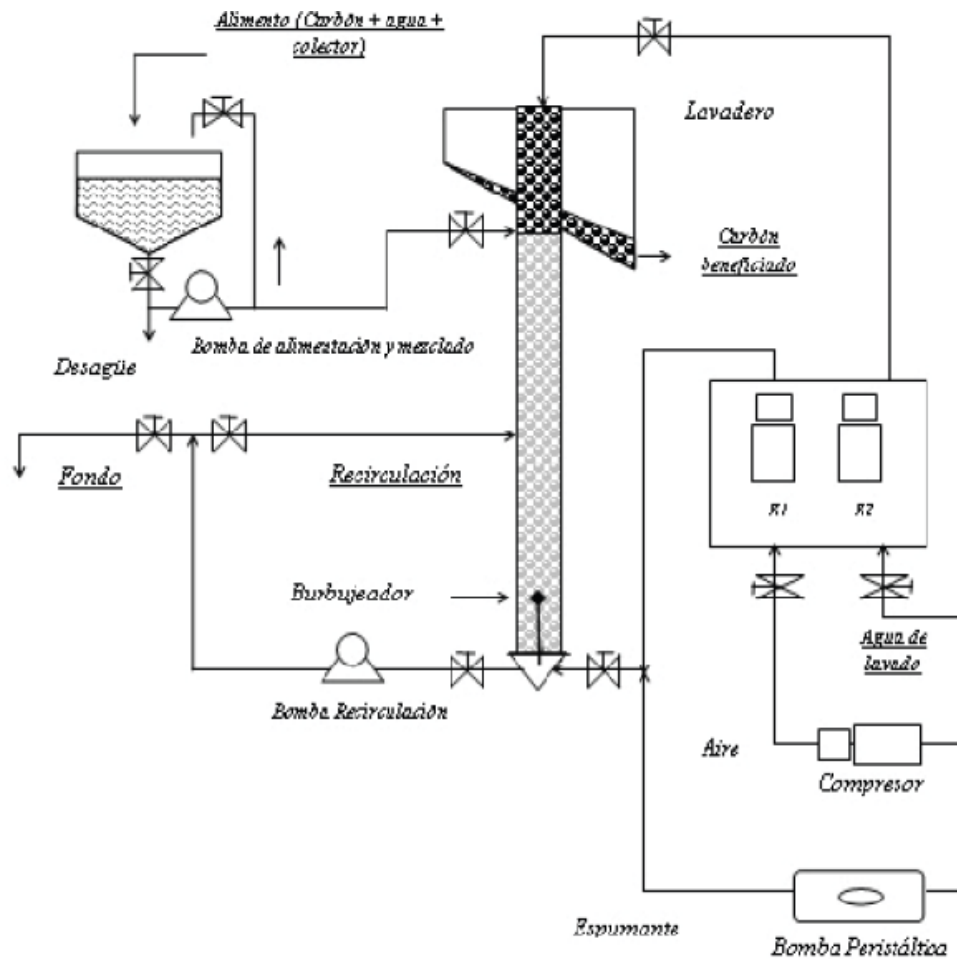


Figura 1. Esquema de una columna de flotación espumante.

Fuente: BARRAZA BURGOS, Juan Manuel. Limpieza de carbones del Cerrejón bajos en poder calorífico usando una columna de flotación a escala piloto. Informe para Carbones del Cerrejón Limited y Programa Nacional de Investigaciones en minería y energía (Colciencias). Cali, 2011.

Una columna de flotación se divide en tres zonas. La zona de *recolección*, donde ocurre el contacto partícula- burbuja, la zona *espumante* donde se recogen las burbujas cargadas de carbón concentrado en materia orgánica y la zona de *recirculación*, donde las partículas hidrofóbicas tienen la oportunidad de capturarse antes de salir de la columna por línea de fondos o cola.

Se ha encontrado que los factores más importantes en la flotación del carbón en una columna son el tamaño de partícula, la oxidación y rango del carbón, la concentración de la pulpa, el pH de la suspensión agua-carbón, el tiempo de

residencia, el flujo de aire y los reactivos de flotación : espumante, colector y regulador.

De acuerdo a la función que cumplen dentro del proceso, los reactivos de flotación se clasifican en tres grandes grupos: *colectores*, *espumantes* y *reguladores*. Estos se usan con el fin de aumentar las diferencias superficiales de las partículas, prevenir la floculación y mantener un grado apropiado de dispersión de los sólidos suspendidos.

Colectores. Son reactivos de origen orgánico, lo que indica su alta hidrofobicidad. Usualmente el colector se agrega al agua donde se diluye la pulpa y permite un periodo de acondicionamiento entre estas dos sustancias con la ayuda del sistema de agitación. La función de este reactivo es promover el contacto y la adhesión selectiva entre las partículas orgánicas y las burbujas de aire, produciendo una delgada capa sobre la partícula a flotar, la cual reemplaza la capa de agua que recubre el material, adsorbiéndose en la superficie y produciendo en el sólido un aumento considerable de su hidrofobicidad. Dicha modificación superficial del carbón produce una mayor flotación de la partícula y una mayor estabilidad de la interface burbuja- sólido.

Espumantes. El espumante se agrega con el fin de controlar el tamaño y la estabilidad de las burbujas de aire, por medio de la reducción de la tensión superficial del agua. Son sustancias tenso activas heteropolaes que aumentan la interface aire-agua, generando una burbuja estable de buen tamaño y geometría y una acción concordante de la espuma. En general, una alta cantidad de espumante conlleva a flotar una gran cantidad de partículas sólidas, sin embargo, no puede garantizarse un aumento de la selectividad al aumentar la concentración de espumante.

Reguladores. Dentro de estos reactivos de flotación se encuentran los *activadores*, usados con el fin de que la superficie mineral se preste al recubrimiento del colector, los *reguladores*, para ajustar el pH de la pulpa, los depresivos, que mejoran la selectividad, impidiendo la flotación de partículas no orgánicas y de los *defloculantes* que controlan lodos que obstaculizan y aumentan el consumo de reactivo.

1.2 LODOS FINOS DE CARBÓN

En algunos procesos de explotación, se generan carbones con altos contenidos de materia mineral, por lo cual es fundamental el mejoramiento de las características del carbón antes de usarlo en procesos de transformación, debido

a que se obtiene un incremento en la eficiencia y se reducen las emisiones al medio ambiente. (Walker, P.L., y O' Gorman, J.V., 1971)

En busca de mejorar las características térmicas de los carbones extraídos que presentan altos contenidos de materia mineral, se han implementado las plantas de lavado.

En Colombia, la compañía Cerrejón ubicada en el Departamento de la Guajira cuenta con más de 3900 millones de toneladas de reservas probadas de carbón de diferentes calidades (de acuerdo con sus contenidos de cenizas y poder calorífico). Es considerada además, líder a nivel nacional y mundial en la producción y exportación de carbones “limpios”, y se reconoce como la mina de carbón a cielo abierto más grande del mundo.

Esta compañía cuenta con una planta de lavado que procesa entre 350 y 500 ton/h de carbón y está proyectado a corto plazo ampliar la capacidad de lavado alrededor de 1000 ton/h. En esta operación se genera una corriente de colas (lodos finos), con contenidos de materia mineral superiores al 50 %, y con un tamaño aproximado de partícula de alrededor de 14 micrómetros. Actualmente se producen 195 ton/h de lodos finos de carbón, y se espera que esta cifra aumente a unas 400 ton /h. (Guerrero, J., et al., 2008).

Los lodos finos de carbón se disponen habitualmente en embalses, lo cual representa pérdidas económicas y consecuencias ambientales graves para las compañías mineras. Se requiere entonces el uso de técnicas que permitan la recuperación de materia orgánica presente en estos lodos y así este material se convierta en una importante fuente de energía con beneficios económicos y ambientales. Existen diversas técnicas para este fin, la más adecuada la flotación de espumante que es un proceso selectivo usado para la separación de minerales complejos. Se aplica especialmente a tamaños de partículas finas y aprovecha las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las partículas a separar (la superficie de la materia orgánica (carbón) altamente hidrófoba, y la materia mineral principalmente hidrofílica).

Además, el estudio de la cinética de los lodos finos ha sido importante desde el punto de vista de la implementación de la técnica de flotación a nivel industrial como solución a esta problemática. (Barraza, J., 2011).

Así, en el desarrollo de esta investigación y en otras más, se han tomado muestras de los lodos que salen de la planta de lavado de la mina El Cerrejón, los cuales se han caracterizado, adecuado y se han sometido a pruebas de flotación primarias para evaluar el efecto del tipo de reactivos de flotación y sus concentraciones. También se ha evaluado la potencialidad de separación de la materia orgánica presente en el lodo de carbón.

Con el uso de diferentes técnicas los lodos se han valorizado al incrementarse su poder calorífico y reducir su contenido de ceniza total a valores, en algunos casos, menores al 10%. De ésta manera los carbones flotados pueden mezclarse con carbones limpios de la planta de lavado o venderse como carbones finos, representando una mejora en la recuperación de agua y reduciendo en gran medida el impacto ambiental.

1.3 DIFRACCION DE RAYOS X E INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER

1.3.1 Difracción de rayos X. 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, aspecto muy importante a considerar en el estudio y análisis del carbón.

En el XRD el espectro electromagnético está constituido por ondas electromagnéticas (OEM) con un gran rango de longitudes de onda y frecuencias(energías) , que van desde ondas largas de radio con longitudes de onda mayores a 10 km (frecuencias menores a 30 kHz) hasta ondas con longitud de ondas menores a 10 pm (frecuencias mayores a 3mHz) 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, G., 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 magnitudes similares a las que se producen por transición entre niveles energéticos nucleares, cuya radiación producida entre niveles K, L y M de los átomos 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 que se origina en los procesos atómicos o nucleares se divide en cuatro grupos: electrones rápidos y partículas cargadas pesadas que se clasifican como radiación de partículas cargadas (producto de reacciones nucleares), y radiación electromagnética (incluye la emisión de rayos x cuando se presenta la redistribución de electrones en los niveles del átomo, y los rayos gamma que se originan por transiciones dentro del núcleo) y neutrones que representan la radiación no cargada. (Pérez, G., 2012).

Cuando se desea conocer la estructura de la materia cristalina se requiere el uso de experimentos de difracción de rayos x, que poseen una longitud de onda del orden de Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), comparable con la distancia entre átomos de una red cristalina. Los rayos x son un tipo de radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz pero con longitud de onda menor. La región de rayos x corresponde a longitudes de onda entre $0,1 \text{ \AA}$ y $100 \text{ \AA}$. Si la longitud de onda es menor o igual a $0,1 \text{ \AA}$, se denominan rayos x duros ($\lambda \leq 1 \text{ \AA}$), blandos si $1 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 10 \text{ \AA}$ y muy blandos si $\lambda \geq 10 \text{ \AA}$. La zona mas utilizada está entre $0,5 \text{ \AA}$ y $2,5 \text{ \AA}$.

La unidad para la medición de energía de radiación es el electrón-voltio (eV), que es una unidad conveniente cuando se trata con radiación ya 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 $1 \text{ fJ} = 6,244 \cdot 10^3 \text{ eV}$.

Cuando existe un proceso de excitación, donde los electrones que orbitan en un átomo son arrancados de su configuración, el átomo puede permanecer en este estado o proceso de excitación por un periodo de tiempo corto con tendencia a que sus electrones cambien para volver a la energía más baja del átomo o al estado base en un corto tiempo de aproximadamente nanosegundos o mucho menos si se trata de un material sólido. La energía que se libera en esta transición, toma forma de un fotón cuya energía es dada por la diferencia entre los estados iniciales y finales.

Por ejemplo, si un orbital K se encuentra vacío temporalmente, un rayo x característico K se libera cuando el orbital es llenado. 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. Si el electrón proviene del orbital M, se produce un fotón K_{β} con una energía un poco menor. Se produce un fotón con una máxima energía, cuando la vacante u orbital es llenado por un electrón libre, donde la energía del fotón es igual a la energía del enlace de K.

La forma para producir rayos x, consiste en un esquema que consta de un filamento de tungsteno y un ánodo metálico que se encuentra al frente del filamento. Una corriente del orden de miliamperios se le aplica al filamento, el cual se calienta, emitiendo electrones con diferentes energías cinéticas. Entre el filamento y el ánodo se crea una diferencia de potencial (orden de kV) que es la que acelera los electrones hacia el ánodo. Por la interacción entre los electrones al chocarse con el ánodo (una partícula eléctricamente cargada a gran velocidad se desacelera cuando se encuentra con un 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. Éste esquema se muestra en la figura 2.

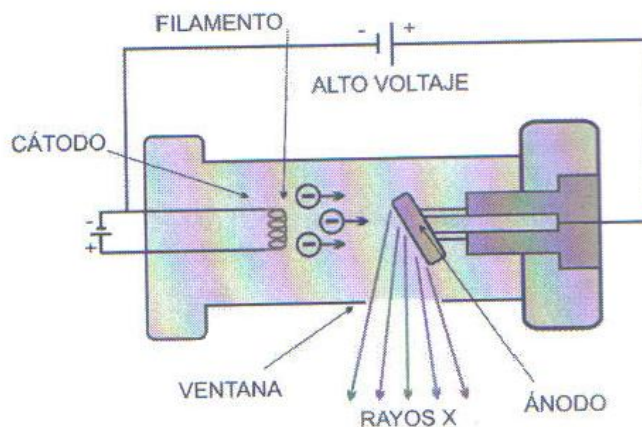


Figura 2. Diagrama esquemático de la forma como se producen rayos x

Fuente: PEREZ ALCÁZAR, German Antonio, COLORADO RESTREPO, Hernán Darío. Difracción de rayos X y el método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento. Santiago de Cali, Colombia, Universidad del Valle, 2012. 131 p.

Un tubo de rayos x está compuesto por una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. Los rayos x que se producen en el impacto (cuando los electrones se encuentran con el ánodo), radian en todas las direcciones. Si e es la carga del electrón ($1,60 \cdot 10^{-19}$ 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:

$$Ek = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

Donde m es la masa del electrón ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), y v es la velocidad justo antes del impacto. 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, G., 2012)

Los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad. La relación entre

los diferentes parámetros de celda da lugar a los sistemas cristalinos. La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe usando coordenadas fraccionarias. Existen elementos o grupos que determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una red cristalina. Las redes que conforman las estructuras cristalinas pueden ser conectadas mediante planos de red. Estos planos se designan convencionalmente h, k y l y son enteros positivos, negativos o cero. La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre el espaciado d y los parámetros de red es geométrica y depende del sistema cristalino.

Cuando los rayos x alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores, estos re-emiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia. Los rayos x re-emitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. 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 4 se muestra los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente mostrada como la zona de intersección de los anillos. (Pérez, J., 2012).

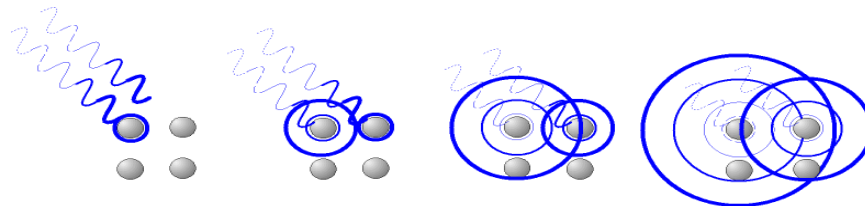


Figura 3. Interferencia constructiva de rayos x

Fuente: CULLITY B.D y STOCK S.R. Elements of X-ray diffraction. 3 ed. Estados Unidos, Prentice hall, 2001. 664 p.

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 2.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Esta condición se conoce como ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. En la figura 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).

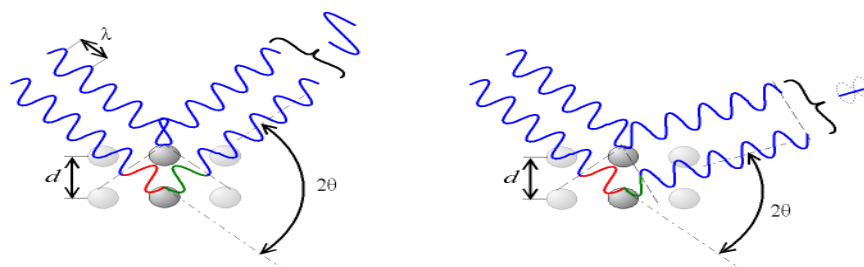


Figura 4. Difracción de rayos x por un cristal

Fuente: CULLITY B.D y STOCK S.R. Elements of X-ray diffraction. 3 ed. Estados Unidos, Prentice hall, 2001. 664 p.

1.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En comparación con el funcionamiento problemático de análisis químico, el alto costo instrumental y el procedimiento que consume tiempo de los otros métodos espectroscópicos, el método FT-IR tiene varias ventajas incluyendo el costo instrumental relativamente bajo, así como un funcionamiento rápido y fácil.

La espectroscopia del infrarrojo es muy útil en la determinación cualitativa de compuestos orgánicos y en la reducción de estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, el infrarrojo lejano se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional, el infrarrojo medio puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. El rango de frecuencias del infrarrojo se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo

Infrarrojo	cm ⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Fuente: FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS (México). Espectrometría de absorción en el infrarrojo. México D. F., Universidad autónoma de Chihuahua, 2001. [s.p].

Los átomos de una molécula están unidos por fuerzas electrostáticas y elásticas, siendo sus movimientos periódicos y se denominan *modos normales de vibración*, donde los átomos vibran con la misma fase y frecuencia normal. El número de movimientos define el espectro vibracional de cada molécula, que dependen a su vez del arreglo geométrico y la elasticidad de los enlaces químicos. Una molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional. Los movimientos vibracionales pueden parecer complejos e irregulares, pero hay algunas vibraciones básicas que oscilan periódicamente, es decir los núcleos se mueven en fase y pasan por su posición de equilibrio. (Ferraro, J.R., 1994).

La absorción de la radiación infrarroja se limita a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencia de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales, esto es debido a que los fotones producidos en el infrarrojo poseen poca energía como para producir transiciones eléctricas, pero pueden provocar que los enlaces se estiren y doblen es decir pueden causar vibración en las moléculas en donde los átomos cambian su posición relativa, y no está exactamente fija o rígida sino que fluctúa continuamente. (Schrader, B., 1990).

Para una molécula simple diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de las vibraciones relacionándolas con las energías de absorción, en cambio en moléculas poliatómicas hay un gran número de centros vibratorios. Los enlaces pueden vibrar de diferentes maneras así: de tensión (simétrica y asimétrica), y de flexión (balanceo, aleteo, tijereteo y torsión). Esta configuración se puede observar en la figura 5.

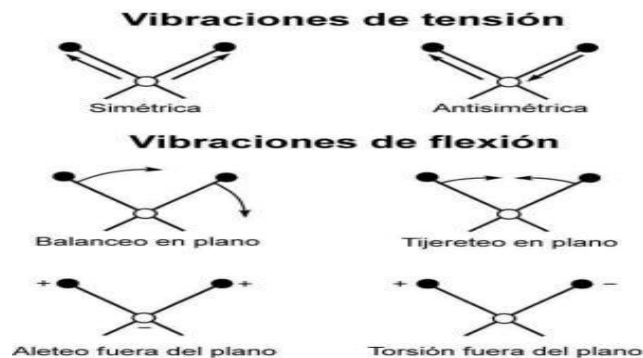


Figura 5. Tipos de vibraciones moleculares

Fuente: FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS (México). Espectrometría de absorción en el infrarrojo. México D. F., Universidad autónoma de Chihuahua, 2001. [s.p].

Los factores que determinan la energía de un fotón para que se produzca vibración es la masa de los átomos, la geometría de la molécula, la rigidez de los enlaces químicos y los periodos de las vibraciones atómicas.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. Así, la interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula solo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila en la misma frecuencia que el momento dipolar molecular.

1.3.3 Comparación entre difracción de rayos x y espectroscopia infrarroja.

Las dos técnicas de caracterización permiten también obtener información objetiva y precisa sobre la composición química, estructura cristalina y diferentes propiedades de una sustancia, difícil de encontrar con otras técnicas de caracterización.

A continuación se expone en la tabla 2 las ventajas y desventajas tanto de difracción de rayos x como de la espectroscopia infrarroja.

Tabla 2. Comparación DRX y FTIR

METODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
DRX	Técnica más utilizada para establecer diagramas de fase e impurezas cristalinas. En análisis cualitativo distingue isómeros.	Solo aplicable a sólidos y polímeros cristalinos.
	La preparación de muestras es rápida y de bajo costo y con poca muestra.	Detección y sensibilidad dependientes de la cristalinidad y del tamaño cristales
	Técnica no destructiva	Minerales en composición menores del 5% no pueden ser analizados
	Obtiene composición mineralógica cualitativa de las especies más abundantes. Excelente para la determinación de fases cristalinas	Si la fase tiene una extensión inferior a 5 nm no es posible detectarla
FTIR	El tiempo requerido para obtener un difractograma es muy corto	Requiere instrumentos muy sensibles y ajustados correctamente
	Muy útil en determinación cualitativa de compuesto orgánicos.	Técnicas tediosas y elaboradas para la preparación de muestras solidas que deben ser diluidas en bromuro de potasio o pulverizadas en aceite y encapsuladas en cloruro de sodio
	Cuantitativamente puede identificar contaminantes atmosféricos.	

1.4 ANÁLISIS DE CARBÓN CON RAYOS X E FT-IR

En este subcapítulo se muestra el proceso de difracción de rayos x que consta del registro del difractograma y la interpretación del mismo, así como también del tipo de análisis y aplicaciones útiles en el análisis del carbón.

En la espectrometría de infrarrojo se muestra como se realiza la interpretación del espectro obtenido y sus aplicaciones.

Finalmente, se explica el procedimiento experimental que se realizó, y se exponen las consideraciones que se tuvieron en cuenta para el análisis.

1.4.1 Identificación de minerales en el carbón con rayos x. Se han desarrollado numerosas metodologías para caracterizar la materia mineral del carbón y entender también la estructura de su materia orgánica. La asociación entre ambos constituyentes se ha mostrado evidente, desde interacciones físicas (morfología y efectos de tamaño de partícula) hasta interacciones en los enlaces químicos.

La materia mineral no combustible está compuesta de una gran variedad de minerales primarios y secundarios como arcillas, carbonatos, silicatos, fosfatos, sulfuros y otros. (Ward, C., 2002). Las características de la materia mineral en el carbón dependen de las condiciones geológicas que se desarrollan durante la coalificación, y otros procesos de intrusión de nuevos minerales por actividad hidrológica. La materia mineral está presente en el carbón antes del proceso de combustión y se refiere además a todos los elementos inorgánicos excepto el carbono, hidrogeno, oxígeno, nitrógeno y sulfuro (Glukoster, H., 1975; Finkelman, R., 1994). La mayoría de los elementos orgánicos, excepto el nitrógeno, se encuentran en uno o más constituyentes minerales, como carbón en carbonatos, hidrogeno e hidróxidos en materiales arcillosos, cuarzo y otros óxidos en carbonatos y otras fases minerales, y sulfuros en piritas, y sulfatos.

Muchas técnicas han identificado un amplio rango de materia mineral en el carbón. (Bryers, R., 1996). Los minerales más comunes en el carbón se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Minerales identificados en carbón

Minerales	Fórmula	Ocurrencia
Silicatos		
Minerales arcillosos		
Caolinita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Muy común
Esmectita, Montmorillonita	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$	Raramente común
Illita, sericita, muscovita	$\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Abundante-dominante
Halloysita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Raro
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Raro
Capa de mezcla	Variable	Muy común
Cuarzo	SiO_2	Muy común
Minerales de carbonato		
Calcita	CaCO_3	Muy común
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Común
Siderita	FeCO_3	Muy común
Ankerita	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$	Muy raro
Witherita	BaCO_3	Muy raro
Dawsonita	$\text{NaAl}(\text{CO})_2(\text{OH})$	Muy raro
Strontionita	SrCO_3	Muy raro
Arragonita	CaCO_3	Muy raro
Magnesita	MgCO_3	Muy raro
Minerales sulfurados		
Pirita	$\text{FeS}_2(\text{cubico})$	Común
Marcasita	Fe_2	Raro
Greigita	Fe_3S_4	Raro
Esfalerita	ZnS	Raro
Galena	PbS	Raro
Arsenopirita	FeAsS	Muy raro
Millerita	NiS	Muy raro
Minerales de óxido		
Cuarzo	SiO_2	Muy común
Hematita	Fe_2O_3	Raro
Magnetita	Fe_3O_4	Muy raro
Rutilo	TiO_2	Raro
Anatasa	TiO_2	Raro
Brookita	TiO_2	Raro
Limonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$	Común
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	Raro
Lepidocrocita	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	Raro
Diásporo	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	Raro

Tabla 3. Minerales identificados en carbón. (Continuación)

Minerales de fosfato		
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	Raro
Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$	Muy raro
Monacita	CePO_4	Muy raro
Xenotima	YPO_4	Muy raro
Minerales sulfatados		
Baritina	BaSO_4	Raro
Yeso	$\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$	Raro
Anhidrita	CaSO_4	Raro
Jarosita	$(\text{Na}, \text{K})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Muy raro
Kieserite	$\text{MgSO}_4\text{H}_2\text{O}$	Muy raro
Thenardita	Na_2SO_4	Muy raro
Hexahidrita	$\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Muy raro
Minerales de cloruro		
Hálito	NaCl	Muy raro
Silvita	KCl	Muy raro
Feldespatos		
Albita- anortita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Muy raro
Ortoclasa, sanidita	KAlSi_3O_8	Raro
Otros minerales de silicato		
Circón	ZrSiO_4	Raro
Estaurolita	$\text{Al}_4\text{FeSi}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Muy raro

FUENTE: SAXBY, J.D. Minerals in coal. Organic matter and mineralization. Kluwer Academic Publisher. P. 314-326

Como se muestra en la tabla 3, el cuarzo y los minerales arcillosos son los más abundantes. Otros minerales comunes en el carbón incluyen carbonatos, en forma de siderita, calcita y dolomita, y también sulfuros en particular pirita. (Ward, C., 2002).

La técnica de DRX, se ha usado ampliamente para la identificación de materia mineral en el carbón. Otras alternativas incluyen varias técnicas químicas como tratamiento ácido y evaluaciones petrográficas (Hutton, A., y Mandile, A. J., 1996; Ward, C., 2002). Estas técnicas pueden involucrar dificultades en separación mineral, debido a varios factores como la posible contaminación, deshidratación

mineral, residuos cristalinos no deseados, residuos de carbón orgánico y residuos de oxidación (Hutton, A., y Mandile, A. J., 1996). Es posible el uso de peróxido de hidrogeno como una alternativa para la oxidación de la materia orgánica, pero también puede disolver algunos minerales (carbonatos especialmente) y produce depósitos cristalinos indeseables (oxalatos de calcio). Muchas veces para remover la materia orgánica y concentrar la materia mineral en el carbón se usa una técnica denominada incineración a baja temperatura (Hutton, A., y Mandile, A. J., 1996).

La difracción de rayos x es una técnica definitiva para la identificación de minerales en carbón pero debido a factores tales como la variabilidad cristalográfica y la absorción de rayos x por otros elementos de la muestra, no había sido considerada hasta hace poco como una herramienta definitiva para la evaluación de la proporción de cada mineral presente.

Todo estudio de difracción de rayos x requiere de una fuente, la muestra que se investiga y un detector para recoger los rayos x difractados. La muestra cristalina se coloca directamente en el haz y la fuente es un tubo de rayos x que contiene los filtros adecuados.

La difracción ocurre cuando los rayos x penetran varias capas del compuesto. Estos se dirigen hacia la muestra variando el ángulo de incidencia. Los rayos x difractados se detectan y se convierten en pulsos eléctricos. El ángulo de incidencia y la intensidad medida en cuentas por segundo se almacenan y con ellos se conforma un difractograma. (Willard, H, *et al.*, 1991).

Un difractograma de rayos x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. El valor 2θ para el pico depende de la longitud de onda del material del ánodo del tubo de rayos x. Por tanto, es habitual para reducir la posición del pico al espaciado interplanar que corresponde a los planos h, k, que causan la reflexión. El valor de la separación depende sólo de la forma de la celda unidad. (Cullity, B.D., y Stock S.R., 2001). En la figura 9 se observa un difractograma típico.

Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición de los picos expresada en valores de θ o 2θ .
- Intensidad del pico: las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se re-escala respecto a este.

- Perfil del pico: Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporcionan información útil sobre la muestra analizada.

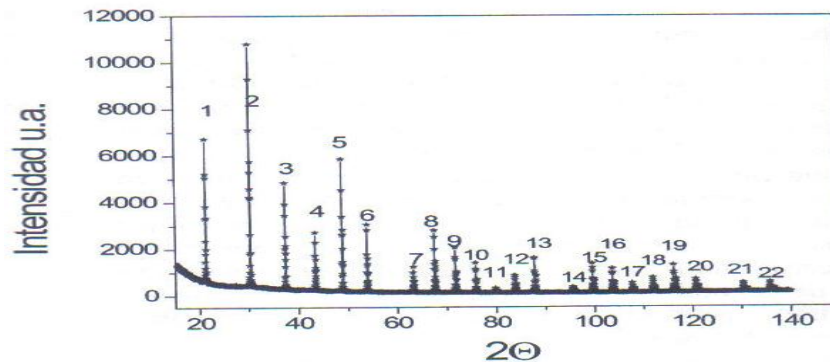


Figura 6. Difractograma de una muestra desconocida

Fuente: PEREZ ALCÁZAR, German Antonio y COLORADO RESTREPO, Hernán Darío. Difracción de rayos X y el método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento. Santiago de Cali, Colombia, Universidad del Valle, 2012. 131 p.

En cuanto a las direcciones a las que un haz de longitud de onda dada es difractado depende del sistema cristalino y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas por la forma y tamaño de la celda unidad.

En cuanto a la intensidad de los picos de difracción, aunque se sabe que los electrones dispersan los rayos x en todas las direcciones la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión, así la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente.

La anchura y la forma de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales. El ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente al tamaño de cristal y tensiones.

El difractograma de rayos x es la huella dactilar del compuesto y se deben verificar tanto la posición de los picos como sus intensidades.

La identificación de materia mineral a partir de difractograma se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. La identificación se realiza mediante la comparación de las posiciones, forma e

intensidad de los picos obtenidos para cada mineral registrado en el difractograma, con los valores estandarizados para cada uno registrados en bases de datos. Si se desea identificar una muestra, se puede comparar su patrón de difracción con los diagramas de sustancias conocidas hasta obtener el mejor ajuste.

1.4.2 Aplicaciones de la difracción de rayos x. El análisis en la identificación de minerales o fases cristalinas que siempre producen un patrón de difracción característico (en estado puro o mezcla) puede darse de tipo cualitativo o cuantitativo.

El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de la fase. Para la identificación cualitativa se usa una base de datos que contiene información cristalográfica para una gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc. Este tipo de análisis consiste en:

- Registrar la figura de difracción de la muestra en la que aparecen los ángulos de difracción y las intensidades relativas de las líneas más intensas.
- Comparar esta figura con los patrones conocidos del compuesto o los compuestos relacionados, para esto es necesaria una información previa de la muestra.

Este tipo de análisis se muestra en la figura 7.

Por otro lado el análisis de tipo cuantitativo se basa en las intensidades de los picos de difracción de un compuesto presente en la mezcla que son proporcionales a la fracción del material de la misma. Sin embargo, comparar directamente la intensidad de un pico de difracción con el patrón obtenido para la mezcla presenta dificultades, debido a que puede existir absorción de sustancias que no son importantes en el análisis. Los métodos de análisis cuantitativo se pueden clasificar en métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma. Entre los métodos que utilizan picos seleccionados están:

- Método de difracción-absorción: Se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla.

- Método del estándar interno: En este método la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas. El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos: químicamente estable, sin orientación preferente, etc. Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma están:
- Método de descomposición del difractograma: se basa en la separación del difractograma en difractogramas individuales de cada componente y se aplican las metodologías anteriores.
- Método de Rietveld: En este caso se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado (intensidad calculada y medida experimentalmente).

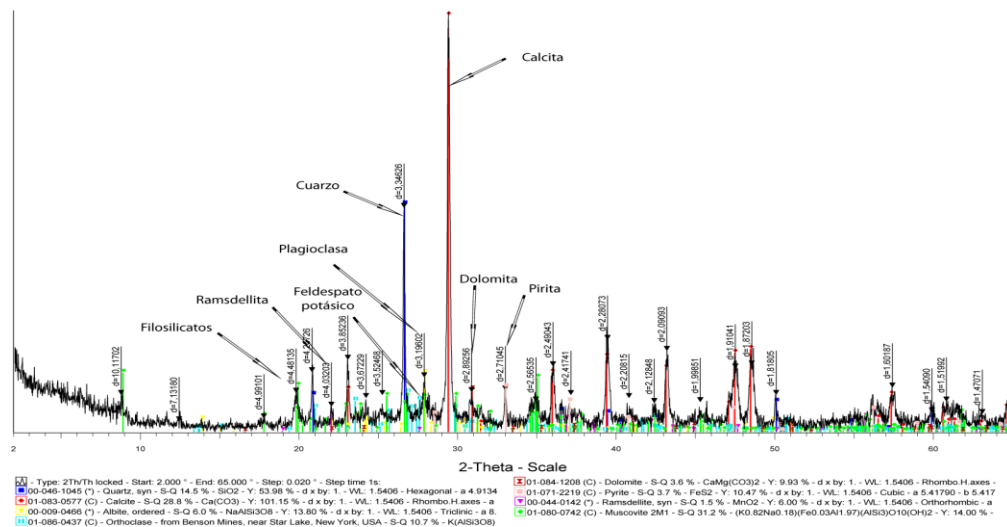


Figura 7. Registro y comparación de la figura de difracción

Fuente: PEREZ ALCÁZAR, German Antonio y COLORADO RESTREPO, Hernán Darío. Difracción de rayos X y el método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento. Santiago de Cali, Colombia, Universidad del Valle, 2012. 131 p.

1.4.3 Identificación de grupos funcionales en el carbón con espectrometría de infrarrojo. La espectroscopía infrarroja es un método ampliamente utilizado durante muchos años en el estudio de la estructura de carbón y sus derivados. Trabajos anteriores tratan principalmente sobre las técnicas de preparación de muestras y grabación de espectros, atribuyendo bandas de absorción a las funcionalidades correspondientes. (Fujii, S., y Ōsawa, H., 1970)

El desarrollo de espectrómetros con transformada de Fourier, debido a la mejora de la sensibilidad y la precisión de la medición de la posición de la banda, permite la evaluación semi-cuantitativa de la contribución de los diferentes grupos funcionales del carbón: hidroxilo, aromáticos, alifáticos CH y carboxílico COOH. (Philip, B., y Tooke, A., 1983).

Fuller M., (1982) aplicó por primera la espectroscopía FT-IR para estudiar diversos sólidos, incluyendo el carbón. Actualmente, la técnica se utiliza ampliamente en el estudio de los extractos de carbones, carbón y productos de carbonización. También se ha aplicado con éxito para caracterizar mezclas de carbones y para controlar la oxidación de carbón y materiales de carbono.

Hasta el momento, hay muchos más ejemplos de investigación sobre el análisis FT-IR de carbón. Se han estudiado los enlaces de hidrógeno en el carbón por FT-IR, utilizada con éxito en el ajuste de curvas de análisis para determinar grupos COOH y distinguir entre diversos grupos funcionales de CO, y también se ha señalado la asignación de la banda 1600 cm^{-1} a un modo de estiramiento aromático y se ha determinado los contenidos CH aromáticos y alifáticos del carbón (Painter, P. C., 1987). Se ha aplicado FT-IR usando análisis de ajuste de curvas para resolver la evolución de la estructura del carbón tratado térmicamente durante el proceso de carbonización. (Ibarra, J. V., 1989).

1.4.4 Espectro FTIR e interpretación. El espectro en su conjunto constituye un criterio inequívoco para la identificación de una molécula. En la zona del espectro con longitudes de onda comprendidas entre $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, la asignación de bandas de absorción para determinadas vibraciones moleculares es muy difícil de realizar. Esta zona es la denominada huella dactilar, característica de cada compuesto, en la que pequeñas diferencias en la estructura de la molécula dan lugar a variaciones muy importantes en los máximos de absorción. (Akira, O., et al., 2009)

Para medir una muestra, un haz de luz infrarroja se genera y divide en dos rayos. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Un rayo pasa por la muestra, y el otro por una referencia que

suele ser la sustancia en la que está disuelta o mezclada la muestra. Ambos haces se reflejan de vuelta a un detector, pero primero pasan a través de un separador, que alterna rápidamente cuál de los dos rayos entra en el detector. La referencia se utiliza porque evita que las fluctuaciones de energía eléctrica de la fuente afecten a los resultados finales, ya que tanto la muestra como la referencia se afectan del mismo modo. Por esa misma razón, también impide la influencia de variaciones sobre el resultado final, debido al hecho de que la fuente no necesariamente emite la misma intensidad de luz para todas las longitudes de onda. Además permite que los efectos del disolvente se anulen, porque la referencia es normalmente la forma pura del disolvente en el que se encuentra. En espectroscopía se suele utilizar el término de número de onda ν , el cual se define como el número de ondas contenido en una longitud de un centímetro y se expresa como:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Lo que se registra es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda, como se observa en la figura 11. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de qué enlaces están presentes.

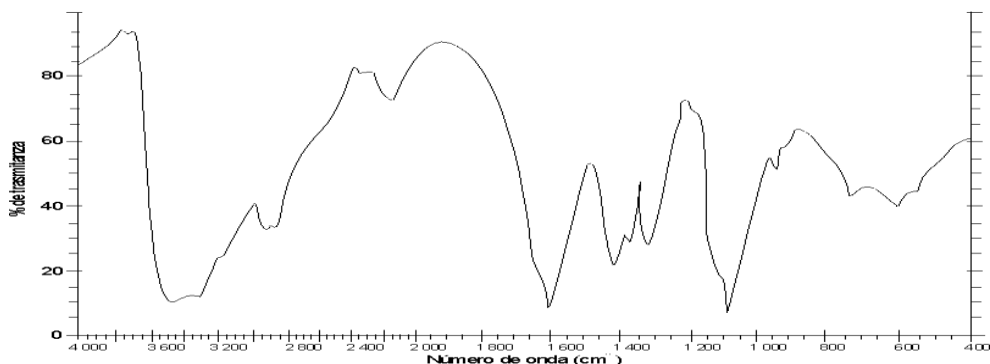


Figura 8. Espectro infrarrojo

Fuente: FERRARO J. R., NAKAMOTOK. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press. 1994

Para analizar una muestra, se requiere una preparación previa que depende de las características físicas y ópticas de la misma. Las muestras se pueden analizar tanto en fase gaseosa como en fase solida o liquida (puro o disolución). En general la muestra se soporta entre dos placas de un material transparente a la radiación infrarroja (cloruro sódico o bromuro de potasio) que posteriormente se sitúan directamente en la trayectoria del haz de luz. (Ferraro, J., Nakamoto, K., 1994).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El material de análisis usado en este trabajo fueron lodos de carbón correspondientes a la corriente de colas (tailings) que salen de la planta de lavado ubicada en la mina El Cerrejón (Guajira).

En un proyecto de investigación realizado (BARRAZA, J., 2011) en el laboratorio del grupo de Ciencia y tecnología del carbón de la Universidad del Valle, los lodos se separaron en flotados concentrados (concentrados en materia orgánica) y colas (concentradas en materia mineral) en una columna de flotación, variando la velocidad de aire y la concentración de espumante. Se tomaron las muestras de ocho corridas experimentales de acuerdo a un diseño factorial 2^2 . Cuatro corridas con combinaciones de 200 y 240 gr/ton de espumante (Aerofroth 65, AF 65) y velocidades de aire de 1.2 y 2.0 cm/s. Cuatro puntos centrales con 220gr/ton de AF 65 y una velocidad de aire de 1.6 cm/s. Además, se analizaron cuatro muestras adicionales correspondientes a los puntos estrellas, a concentraciones aleatorias de espumante y velocidad de aire dentro de los parámetros de puntos centrales. (LF1J1*, LF1J2*, LF2J1* y LF2J2*). En la tabla 4 se presenta el diseño experimental usado.

Tabla 4. Diseño experimental usado en pruebas de columna de flotación

Nomenclatura	(gr aerofroth/ton lodos secos- cm/s)
LF1J1	200-1.2
LF1J2	200-2.0
LF2J1	240-1.2
LF2J2	240-2.0
LF0J0(1)	220-1.6
LF0J0(2)	220-1.6
LF0J0(3)	220-1.6
LF0J0(4)	220-1.6

Fuente: BARRAZA BURGOS, Juan Manuel. Limpieza de carbones del Cerrejón bajos en poder calorífico usando una columna de flotación a escala piloto. Informe para Carbones del Cerrejón Limited y Programa Nacional de Investigaciones en minería y energía (Colciencias). Cali, 2011

En el presente estudio, se analizó el efecto de la velocidad del aire y la concentración de espumante sobre los contenidos de minerales y grupos funcionales presentes en los lodos.

A pesar de que los objetivos pretendían evaluar la distribución de minerales en los flotados, sin embargo, las determinaciones de minerales usando XRD no fueron posibles dado que los flotados presentaban alto contenido de materia orgánica y por su comportamiento amorfo fue imposible la identificación de minerales. De igual forma, no se logró procesar esas muestras usando un equipo de cenizado de baja temperatura. Por lo anterior, se tomaron muestras de lodos de carbón del alimento y de las corrientes de fondos obtenidas a diferentes condiciones de operación. La diferencia entre los picos de los espectros de las corrientes separadas de fondos y alimento podría discernir la distribución de minerales en los flotados.

Los análisis de XRD se realizaron con el equipo de difracción de rayos X marca PANalytical, serie X'Pert Pro conteniendo un tubo de cobre a 45 kV y 40 mA, localizado en el Departamento de Física de la Universidad del Valle. En el equipo de Difracción de rayos x se usó radiación CuK alfa ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Las intensidades de rayos x se midieron en el intervalo de $4^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con una velocidad de barrido de $0,2^\circ$ por minuto y un tiempo preestablecido de 10s. Los datos resultantes de DRX se almacenaron como archivos de computadora que fueron analizadas utilizando el programa *x'perthigh score plus*. Este programa es una herramienta definitiva para la identificación de minerales. El análisis que se realizó fue de tipo cualitativo y semi-cuantitativo, usando la base de datos del programa para identificar y comparar patrones de cristalografía y así identificar los minerales presentes.¹

Para la determinación de grupos funcionales se usó el equipo FT-IR de marca Jasco, modelo FT-IR-4100 con una resolución de 0.9 cm^{-1} , el cual se encuentra en el laboratorio de investigación y servicios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle. Para la identificación de grupos funcionales, se requirió realizar la preparación y el montaje de la muestra que depende de sus características físicas y ópticas.

En general los materiales sólidos presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de radiación infrarroja. Sólo en algunos casos se puede lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otro, obtener un espectro por transmisión. En los sólidos en forma de polvo, además del problema de absorción se presenta otro: gran parte de la radiación transmitida se dispersa.

Para minimizar este problema se prepararon las muestras solidas de carbón diluidas con bromuro de potasio comprimido (KBr). La muestra de carbón se maceró con KBr pulverizado y luego se comprimió en un troquel a una presión de 700 kg/cm^2 en una prensa hidráulica. Se obtuvo un disco delgado suficientemente

transparente y solo mostró dispersión apreciable en longitudes de onda menores que 10 μ m. Como el KBr es higroscópico (capaz de absorber o ceder humedad al medioambiente), y casi es imposible eliminar el agua atmosférica, en la muestra preparada por este método siempre se observa la banda del OH.

La pastilla formada se pasó cuidadosamente a la porta muestras del equipo, que se colocó al paso del haz, se corrió el espectrograma y se obtuvo el espectro de absorción que se registraron en la región de 4000 a 400 cm^{-1} .

Con los espectrogramas obtenidos en la realización del esquema experimental, se identificaron y compararon con los existentes en bases de datos, y así se analizaron la presencia de grupos funcionales presentes en las muestras.

¹ El análisis de tipo cuantitativo requiere de un software especializado denominado Siroquant descrito por Taylor, J.C. (1991), que permite identificar más de 50 diferentes tipos de minerales en una mezcla. Este tipo de análisis necesita entonces de un análisis más profundo y del manejo de equipos especializados, por tal razón no se consideró en este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta los resultados de ceniza de las corridas experimentales, y los análisis mineralógicos y de grupos funcionales de los lodos finos de carbón de la mina de Cerrejón, basados la técnica de difracción de rayos x (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Además, se muestra la identificación, caracterización y distribución de minerales y grupos funcionales en la corriente de flotados y fondos, y se determinó el efecto de las diferentes condiciones de operación usadas en la columna de flotación sobre su separación.

3.1 RENDIMIENTO Y CENIZA DE FLOTADOS OBTENIDOS EN LA COLUMNA DE FLOTACION

Los resultados de ceniza de las corridas se presentan en la tabla 5. En general para todas las corridas existió una reducción de cenizas en las muestras flotadas en comparación con el lodo alimentado. Se destaca que el carbón fino recuperado usando una concentración de espumante de 200gr/ ton lodo y un flujo de aire de 2 cm/s (corrida LF1J2) presentó un porcentaje de ceniza menor al 10%. Esto indica que existió una gran reducción de ceniza desde un valor de 58.63% en el alimento hasta 9.03% en la corriente de flotado y una gran recuperación orgánica.

Tabla 5. Resultados de cenizas de corridas en columna de flotación

Nomenclatura	Ceniza % bs	Recuperación Orgánica %
Alimento	58.63	100.00
LF1J1	10.05	85.95
LF1J2	9.03	92.98
LF2J1	10.77	95.22
LF2J2	15.71	87.67
LF0J0(1)	12.66	90.31
LF0J0(2)	16.84	91.89
LF0J0(3)	14.42	88.50
LF0J0(4)	13.45	91.12
LF1J1*	12.89	92.64
LF1J2*	11.27	88.39
LF2J1*	13.14	73.38
LF2J2*	30.62	85.64

Fuente: BARRAZA BURGOS, Juan Manuel. Limpieza de carbones del Cerrejón bajos en poder calorífico usando una columna de flotación a escala piloto. Informe para Carbones del Cerrejón Limited y Programa Nacional de Investigaciones en minería y energía (Colciencias). Cali, 2011

Como se observa en la tabla 5, las condiciones de operación usadas en los 4 puntos estrellas no produjeron mejor comportamiento en términos de reducción de cenizas e incremento de recuperación orgánica en comparación con la corrida LF1J2. Esto significa que los mejores resultados obtenidos en todas las corridas experimentales correspondieron a las condiciones de operación de 200 gr/ ton lodo y un flujo de aire de 2 cm/s.

3.2ANÁLISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

3.2.1 Muestra original de lodos finos de carbón. El análisis de DRX tomado a la muestra original de lodos finos de carbón se presenta en la figura 9. El análisis que se realiza es de tipo cualitativo, lo cual supone que la variación de intensidades de los picos es proporcional a la variación en las concentraciones de las especies minerales. En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para cada mineral en términos de la intensidad de picos.

Tabla 6. Minerales identificados en los lodos finos de carbón

Mineral	Intensidad del pico
Cuarzo (Q)	mayor
Muscovita (V)	media
Montmorillonita (M)	media
Caolinita (C)	media
Clorita (L)	media
Illita (I)	media
Pirita (P)	menor
Magnetita (N)	menor
Grafito (G)	menor
Hidróxido de Manganeso (H1)	menor
Hidróxido de Calcio (H2)	menor

Tal como se observa en la tabla 6, la materia mineral en los lodos de carbón está compuesta principalmente de cuarzo (Q), junto con proporciones variadas de minerales arcillosos como muscovita (V), montmorillonita (M), caolinita (C), clorita (L) e illita (I). Además, se observan picos de intensidad menor que podrían corresponder a minerales comunes en el carbón como pirita (P), magnetita (N) y grafito (G) y la presencia de hidróxido de manganeso (H1) e hidróxido de calcio (H2).

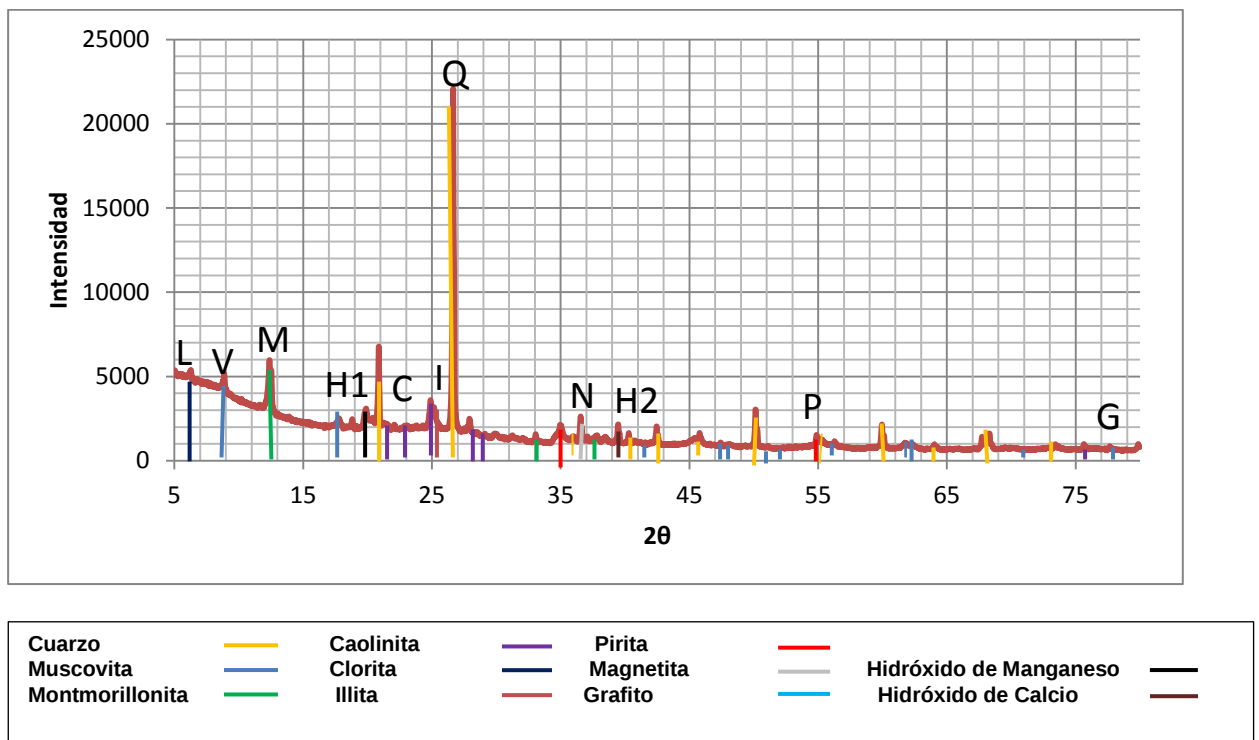


Figura 9. Difractograma de la muestra original de lodos finos de carbón

De acuerdo con la figura 9, el cuarzo se identifica por DRX con picos definidos y está asociado con la presencia de caolinita y capas de illita. Renton J. (1982) ha notado que el cuarzo en el carbón es considerado de origen detrítico, por movimiento de corrientes de agua o partículas de polvo en actividades volcánicas durante las primeras etapas de formación o cierre del carbón (Renton, J., y Cecil, C., 1979).

La caolinita es el mineral arcilloso más común, seguido de la illita y la clorita. En el difractograma de rayos x se observan los picos bien definidos para la caolinita. Ward (2002) indica que la caolinita con picos definidos es probablemente de origen antigénico, es decir que se ha formado a partir de aguas termales (actividad hidrotermal) asociados a la actividad volcánica y otros procesos ígneos. Algunos autores (Renton, J., y Cecil, C., 1979; Spears, D., 1987), sugieren que la caolinita se pudo haber formado por interacciones entre la sílice y la alúmina disueltas en aguas ácidas, y por cambios de pH en los poros de materia inorgánica.

La illita se forma a altas temperaturas por interacción de la caolinita con nitrógeno liberado de la materia orgánica del carbón. La illita se asocia con la presencia de clorita.

Renton J. (1982) ha observado que la clorita es poco común, y esto se debe a que este mineral es inestable en el ambiente de formación de turba. Sanguesa, F.J., et al., (2000) han sugerido que la clorita en casos similares se formó por la interacción de caolinita con hierro y magnesio liberado de la materia orgánica.

Entre otros minerales arcillosos se observa la presencia de muscovita, siempre acompañada de illita. Este tipo de mineral no es muy común, pero puede presentarse ocasionalmente en fracciones arcillosas.

Otro mineral no muy común observado en el difractograma es la montmorillonita, que se encuentra asociado con la clorita.

Los minerales arcillosos pueden transformarse también en una fase mineral a otra, o reacomodar su estructura para formar minerales no arcillosos como las micas y feldespatos, que no son muy comunes en el carbón.

La pirita es el sulfuro más común encontrado en el carbón. La existencia de la pirita se asocia con condiciones marinas debido a reducciones de SO_4 y precipitación de sulfuros de Fe.

Entre óxidos minerales observados en el difractograma se observa la existencia de Magnetita con picos de menor intensidad.

Los hidróxidos son componentes menores en el carbón. Esos minerales son principalmente producto del desgaste de minerales como la pirita, siderita y sulfuros de hierro. Son de origen antigénico. En el difractograma se observan en forma de hidróxido de manganeso y calcio con poca intensidad.

3.2.2 Difractogramas de los lodos LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2 y alimento.
En la figura 10 se muestra el análisis realizado por DRX de las muestras flotadas obtenidas a 200 gr/ton–1.2 cm/s (LF1J1), 200 gr/ton–2.0 cm/s (LF1J2), 240 gr/ton–1.2 cm/s (LF2J1) y 240 gr/ton–1.2 cm/s (LF2J2). Para propósitos comparativos en cada difractograma se presenta el correspondiente fondo al lado del alimento.

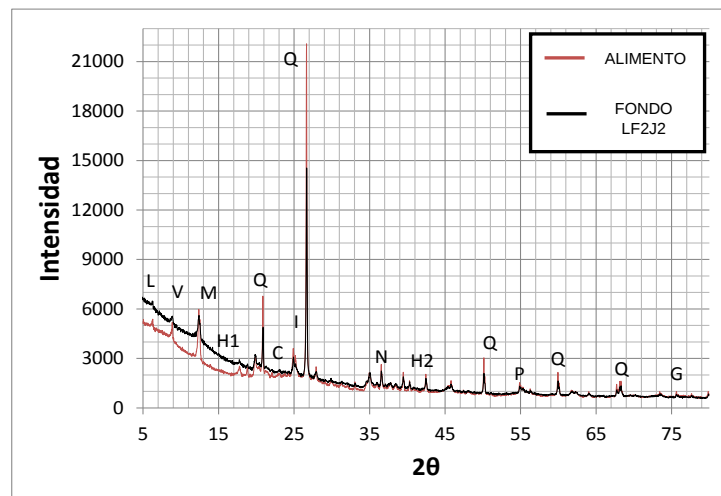
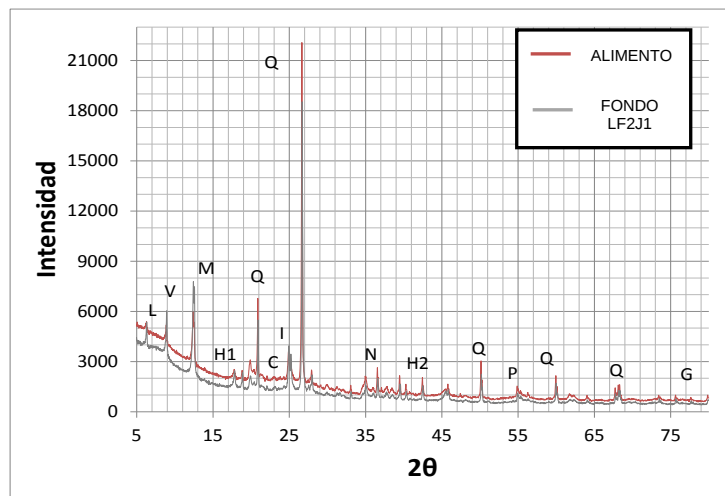
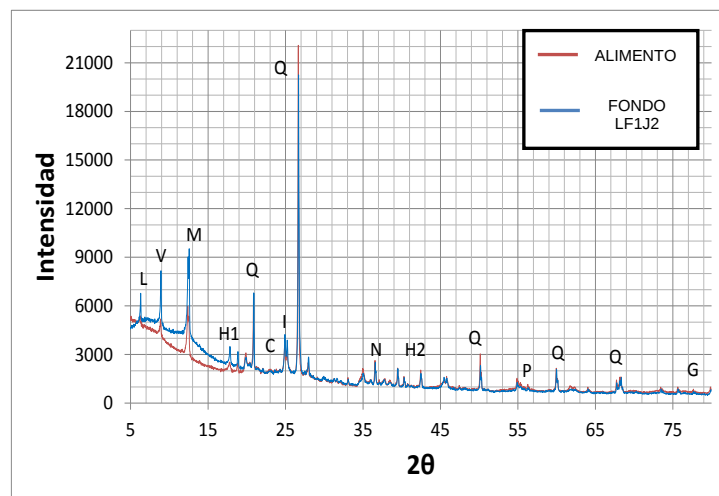
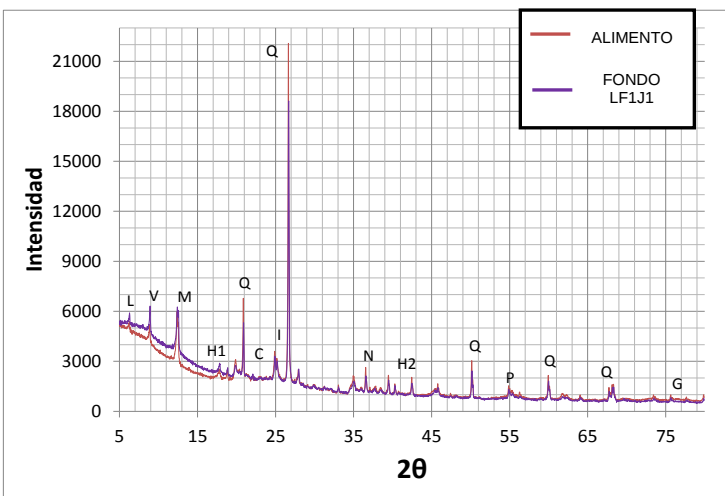


Figura 10. Difractogramas de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de la corrida LF1J1 a LF2J2

La Figura 10 muestra que en general para todas las condiciones de operación de flujo de aire y concentración de espumante, los minerales presentes en los fondos exhiben menor concentración que los minerales presentes en el lodo alimentado. Esto se observa cualitativamente, sobre todo en el rango de ángulos de 5 a 35 donde los difractogramas de los fondos siempre se encuentran por encima de los correspondientes al alimento.

Pareciese que las diferentes velocidades de aire y concentración de espumante (LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2) no tuvieron algún efecto sobre la remoción de minerales, ya que los difractogramas son similares. Sin embargo, dado que hay diferencias en las intensidades entre los difractogramas de los fondos y del alimento, reflejado principalmente en el rango 5 a 35, esto indica que algunos minerales flotaron. Entre estos se encuentran los minerales L, V y M.

Por el contrario, no existen diferencias en las intensidades para los ángulos 2θ mayores a 35, lo cual indica que los minerales N, H1, H2, Q y G no flotan y se concentran en la corriente de fondos, teniendo naturaleza hidrófila.

Los resultados de la concentración de los minerales en las fracciones de carbón muestran que, en general, algunas partículas finas de los minerales arcillosos como caolinita (C) e illita (I), se arrastran con la materia mineral de los fondos. Por diferencia, la concentración restante de esos minerales quedan en los flotados.

La alta intensidad de los picos correspondientes al cuarzo, tanto en los lodos alimentados como en el fondo, sugiere que exista baja concentración en la corriente de flotados. Se observa una disminución en la intensidad del principal pico de cuarzo de ángulo 2θ igual a 27.

Se identifican tendencias en la distribución de magnetita (N), grafito (G) hacia la corriente de fondos. También, los hidróxidos de manganeso y calcio (H1, H2), presentan patrones similares de distribución y, en general, estos elementos muestra enriquecimiento en los fondos, lo que significa que habrá poca cantidad de estos hidróxidos en la corriente de flotados.

La presencia de pirita (P) en la corriente de fondos, muestra que los sulfuros no se liberaron de la materia mineral, lo cual sugiere que la pirita se encuentra asociada a la matriz mineral altamente hidrófila.

La distribución de minerales en las corrientes de fondos o flotados se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Afinidad de los minerales presentes en los lodos finos de carbón

Mineral	Mayor afinidad
Cuarzo (Q)	fondos
Muscovita (V)	flotados
Montmorillonita (M)	flotados
Caolinita (C)	fondos
Clorita (L)	flotados
Illita (I)	fondos
Pirita (P)	fondos
Magnetita (N)	fondos
Grafito (G)	fondos
Hidróxido de Manganeso (H1)	fondos
Hidróxido de Calcio (H2)	fondos

3.2.3 Difractogramas de lodos obtenidos en los puntos centrales (220gr aerofroth/ton lodos secos- 1,6cm/s).

En la figura 11 se muestra el análisis realizado por DRX de las muestras flotadas y de alimento correspondiente a los puntos centrales.

Los difractogramas obtenidos a las condiciones de operación LFOJO (1) y LF0J0 (R3) son muy similares, lo cual muestra que existe repetitividad en la distribución de minerales obtenidos. A esas 2 condiciones de operación, se observó que las concentraciones de los minerales en los fondos son iguales a las del alimento, lo cual sugiere que se presentó poca concentración de esos minerales en los flotados.

Igual repetitividad se observó en los difractogramas obtenidos a las condiciones de operación LOJO (R1) y LF0J0 (R2). Sin embargo, a estas condiciones la concentración de los minerales en los fondos es menor que las presentadas en el alimento.

Los anteriores resultados están de acuerdo con la variación de los contenidos de ceniza de la corriente de flotados, donde hubo una buena repetición de las cenizas a las condiciones LF0J0 (1) y LF0J0 (R3) con valores de ceniza de 12.66 y 13.45, mientras que a las condiciones LF0J0 (R1) y LF0J0 (R2) las concentraciones de ceniza fueron 16.84 y 14,42 % respectivamente.

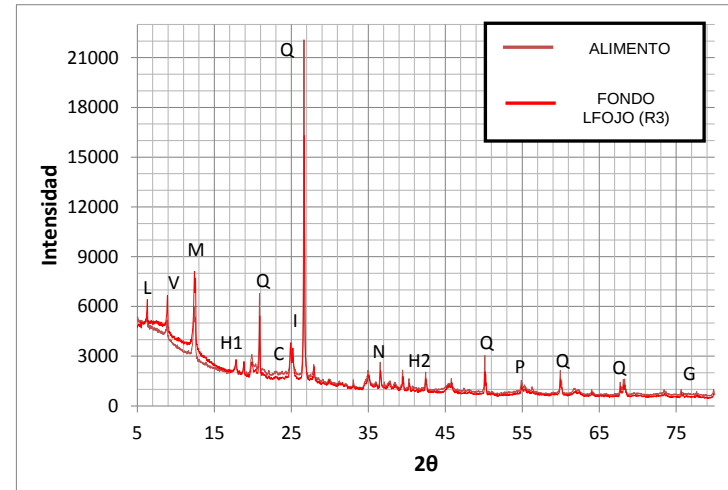
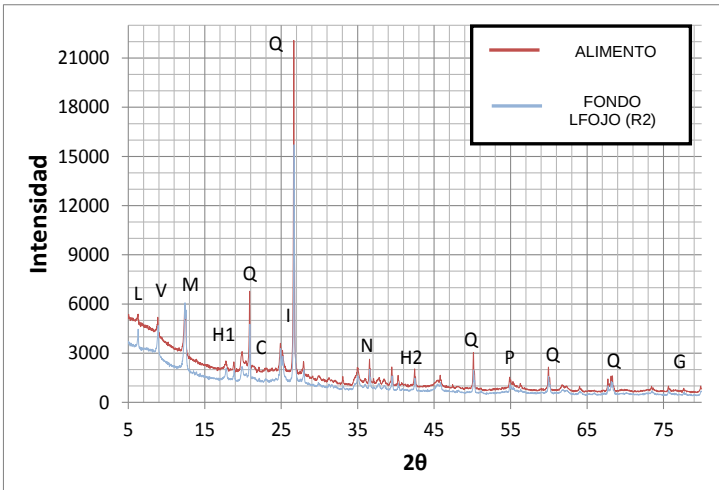
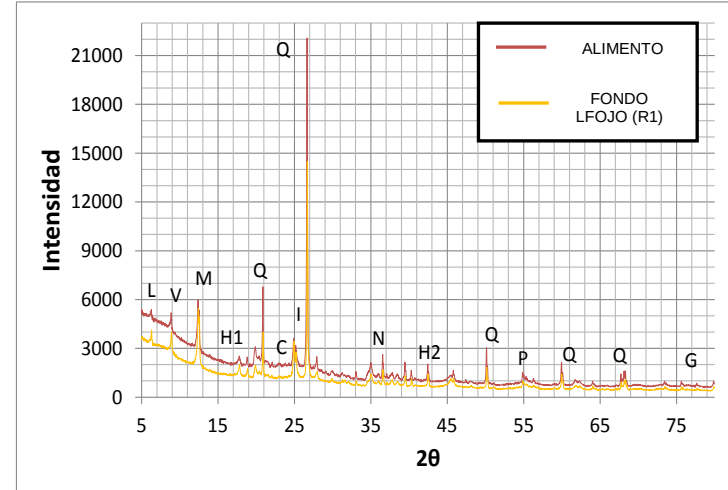
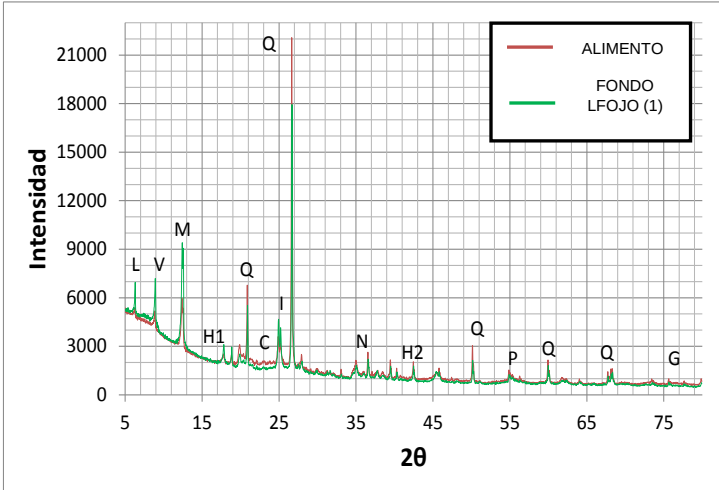


Figura 11. Difractogramas de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de puntos centrales.

3.2.4 Distribución de lodos en condiciones de operación de puntos estrellas.

En la gráfica 12 se muestran los difractogramas de muestra de alimento y flotados correspondiente a los puntos LF1J1*, LF1J2*, LF2J1* y LF2J2*. Se observó que esas condiciones de operación tienen efecto sobre la distribución de minerales.

Tal como se observa en los difractogramas obtenidos a las condiciones LF1J1*, LF2J1* y LF2J2* aparecen diferencias en la distribución de minerales presentes en los fondos y en el alimento. Menor concentración de minerales se encuentra en los fondos en comparación con el alimento, lo cual indica que una porción de los minerales flotó con la materia orgánica. Sin embargo a la condición de operación LF1J2* no se presentó cambios en la concentración de los minerales tanto en los fondos como en el alimento, y por lo tanto poca cantidad de minerales se arrastraron con los flotados. Los anteriores resultados están de acuerdo con los contenidos de ceniza de flotados obtenidos, donde el menor contenido de flotado fue de 11.27 correspondiente a la condición LF1J2* (Barraza, J., 2011).

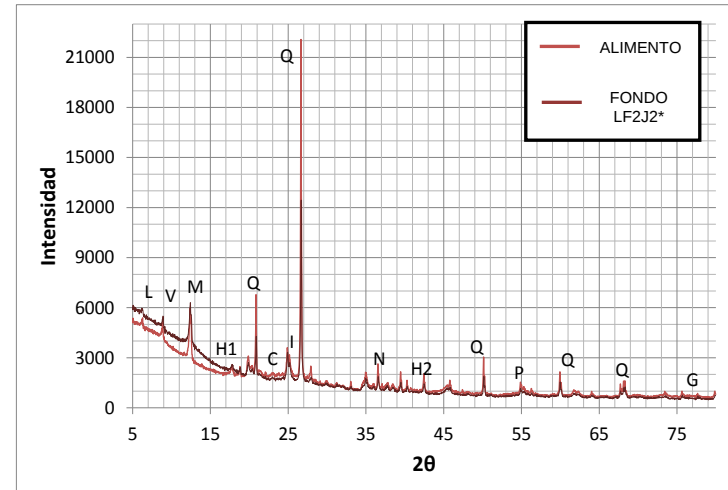
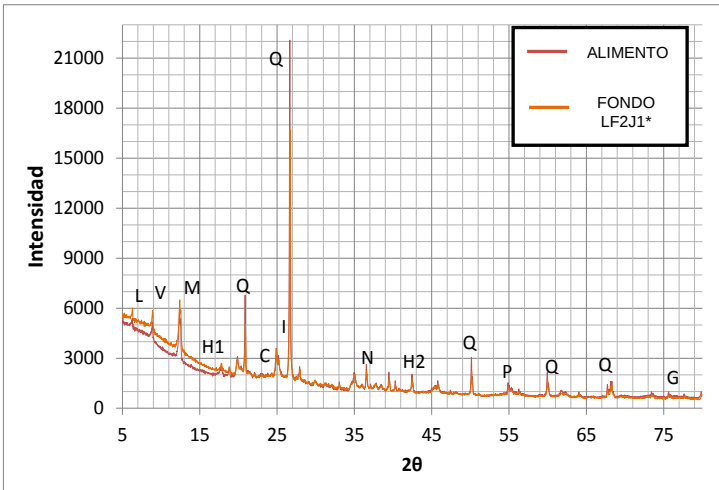
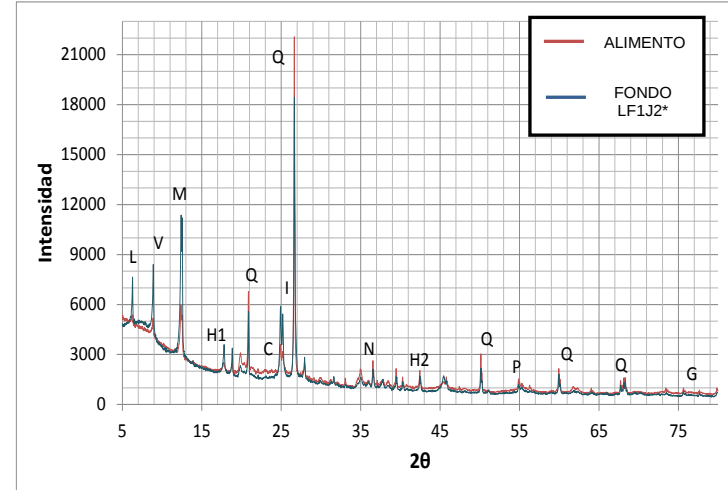
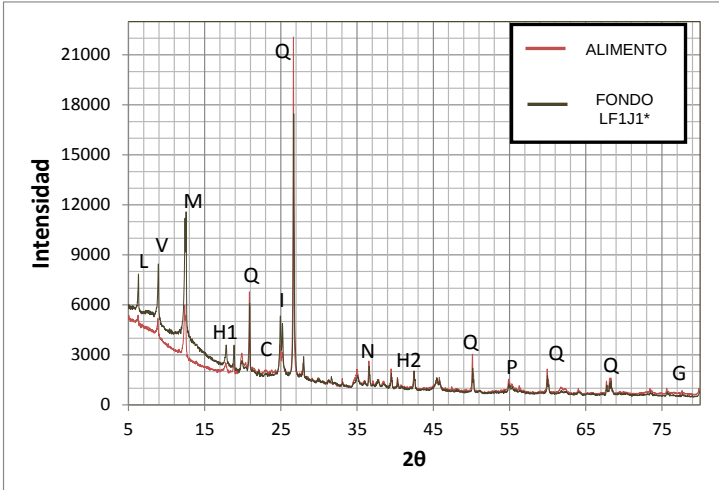


Figura 12. Difractogramas del alimento y fondo en puntos estrellas

En síntesis, mediante la técnica de difracción de rayos x, se puede observar que la distribución de minerales es mayor en los fondos en comparación con la de los flotados, esto debido que existe similitud de los picos de difracción de la corriente de alimento y la de fondos.

También se puede notar que para la mayoría de las condiciones de operación usadas en la columna, el cuarzo es uno de los componentes más representativos de la materia mineral en la corriente de fondos.

A diferentes condiciones de operación se produjeron buenos resultados en relación al contenido de ceniza, lo que significa que en la corriente de flotados se observan los picos de intensidad más bajos, relacionados directamente con el poco contenido de materia mineral, deduciendo el gran contenido de minerales existentes en la corriente de fondos.

Por la gran disminución de ceniza, los carbones flotados pueden mezclarse con carbones limpios de la planta de lavado o venderse directamente como carbones finos, lo cual podría representar un incremento en las utilidades de la compañía Cerrejón, mejorar la recuperación del agua en la planta de lavado y reducir el impacto ambiental que se genere en los alrededores.

Los resultados sugieren además que el efecto que causan las variables (concentración de espumante y flujo de aire en la columna de flotación), sobre la separación de minerales, no es muy notorio, debido que se observa una semejanza entre los difractogramas de lodos a diferentes condiciones de operación.

3.3 ANÁLISIS DE ESPECTROS IR

3.3.1 Muestra original de lodos finos de carbón. El análisis de FT-IR tomado a la muestra original de lodos finos de carbón se presenta en la figura 13. La profundidad de cada pico se relaciona directamente con la concentración de los grupos funcionales. Los resultados obtenidos en función de los intervalos de frecuencia se muestran a continuación:

Tabla 8. Grupos funcionales y minerales identificados en los lodos finos de carbón

Grupos Funcionales	Intervalo de frecuencias cm ⁻¹
CH ₂ , CH ₃	2920-2850
N-C	1530-1330
C=C	1600
Grupos aromáticos	900-700
Minerales	1030 y 535

Del espectro infrarrojo se pueden identificar diversos grupos funcionales y minerales. Entre los intervalos de frecuencias de 2920-2850 cm⁻¹ se presentan grupos como CH₂, y CH₃, entre 1530-1330 cm⁻¹ hay presencia de grupos nitro unidos a alquenos y estructuras aromáticas (N-C), a frecuencias de 1600 cm⁻¹ se muestra grupos C=C, los minerales se encuentran en las bandas de frecuencia de 1030 cm⁻¹ y 535 cm⁻¹ y los aromáticos se presentan entre 900-700 cm⁻¹.

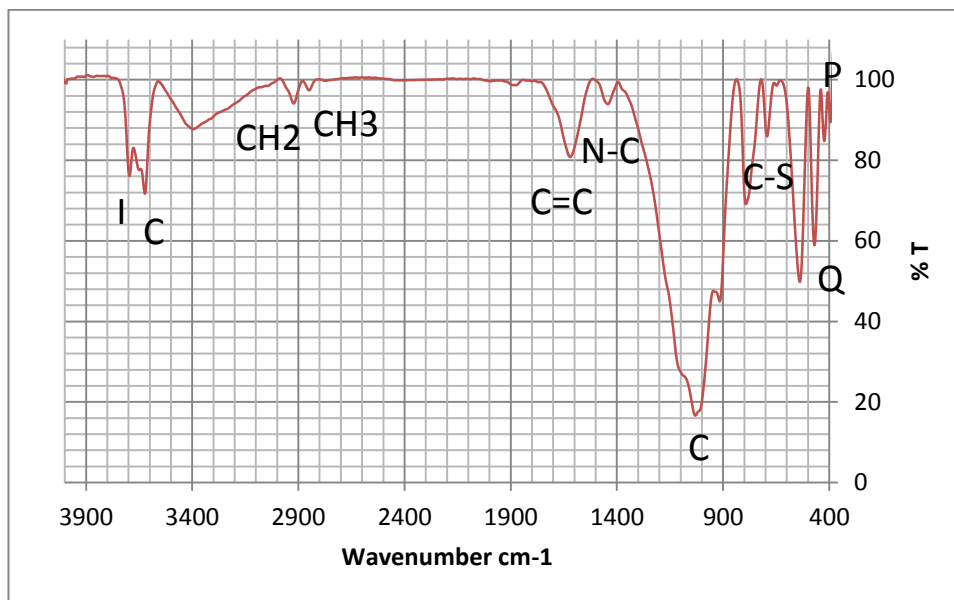


Figura 13. Espectro infrarrojo de la muestra original de lodos finos de carbón

En la región espectral entre 3000 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} los enlaces CH_2 , CH_3 , y en general la tensión CH causan la absorción de luz infrarroja. Las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica se presentan en estos alcanos lineales (Zuluaga, F., 2000).

La figura muestra un pico prominente a 2917 cm^{-1} atribuidas a tendencias simétricas y asimétricas de cadenas alifáticas de CH_2 . Un pico menos prominente pero aún notable puede observarse en la frecuencia 2850 cm^{-1} correspondiente a tendencias simétricas de CH_3 . Algunos estudios realizados por Michaelian y Friesen (1990) y Wang y Griffiths (1985), muestran que las cadenas alifáticas de cadenas largas (CH_2) se destacan por su mayor presencia en carbón que las cortas.

Varios estudios han demostrado la relación entre los alcanos lineales y el contenido de hidrógeno aromático. (Baruak, 1986; Michaelian y Friesen, 1990; Wang y Griffiths, 1985). Cuando el carbón aumenta su aromaticidad se observa la presencia de alto contenido de enlaces CH . En el espectro de la muestra de lodos finos se observan dos picos representativos con alto contenido de hidrógeno aromático (920 cm^{-1} y 797 cm^{-1}).

A la intensidad de frecuencia de 1613 cm^{-1} se observan concentraciones moderadas de C=C. Lo mismo sucede con enlaces C-S (691 cm^{-1}) y con grupos nitrilo N-C (1400 cm^{-1}) presentes en el espectro con poca concentración.

Entre los grupos minerales más destacados se encuentran el cuarzo (Q) a una intensidad de frecuencia de 471 cm^{-1} con una alta concentración. Otros minerales con picos definidos y presentes en grandes cantidades son la caolinita C (1024 cm^{-1}) e illita I (3696 cm^{-1}) y la presencia de pirita P (420 cm^{-1}).

3.3.2 Distribución de grupos funcionales y minerales en fondos obtenidos en puntos extremos LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2.

En la figura 14 se muestran los espectros infrarrojos de la muestra alimento y de los fondos correspondiente a las condiciones de operación LF1J1, LF1J2, LF2J1 y LF2J2 (combinaciones de 200 y 240 gr/ton de espumante y velocidades de aire de 1.2 y 2.0 cm/s).

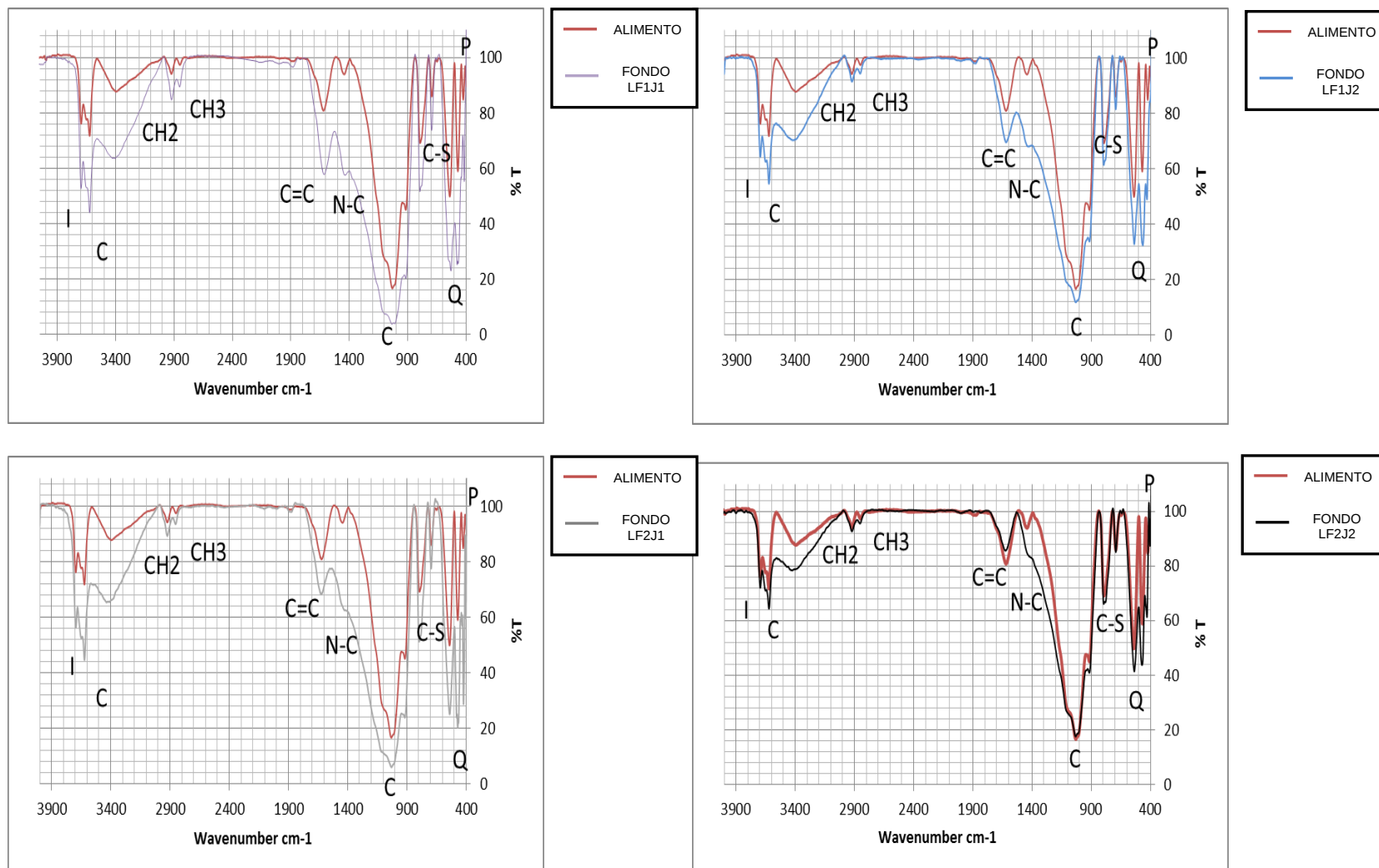


Figura 14. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de las corridas LF1J1 a LF2J2.

La Figura 14 muestra que, en general, para todas las condiciones de operación, todos los grupos funcionales y minerales presentan mayor concentración (mayor porcentaje de transmitancia) en el alimento en comparación con sus concentraciones en los fondos.

Tal como se observa, las concentraciones de los grupos funcionales orgánicos CH_2 , CH_3 , prácticamente desaparecieron en los fondos, lo cual está de acuerdo a que se debería haberse arrastrado con la materia orgánica flotada. El grupo funcional $\text{C}=\text{C}$ también presenta un pico menos profundo en la corriente de fondos, lo cual muestra que este grupo funcional está presente en mayor cantidad en la corriente de flotados. Lo mismo sucede con el enlace $\text{C}-\text{N}$.

En cuanto a los minerales, la zona de $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ revela un menor porcentaje de transmitancia que implica una mayor intensidad en los picos, lo cual representa la presencia alta de illita y caolinita. El pico correspondiente al cuarzo muestra un mayor porcentaje de transmitancia, mostrando que se encuentra presente en la corriente LF1J1.

El enlace $\text{C}-\text{S}$ muestra afinidad hacia la corriente de fondos debido a que presenta un pico bien definido. Lo mismo ocurre con el hidrógeno aromático.

En la corrida LF1J2 se observa un porcentaje de transmitancia mayor que en la anterior corrida (lodos LF1J1). Esta corrida presenta un mayor porcentaje de ceniza en los flotados, lo que significa que la corriente de fondos tiene picos más definidos y con mayor concentración en minerales. Los grupos funcionales se concentran más en la corriente de flotados.

En la corrida LF2J1, los picos correspondientes a la illita y la caolinita son menos profundos. Los picos que pertenecen a los grupos CH_2 y CH_3 casi no se observan, lo que permite deducir que en la corriente de flotados está la mayor parte de estos grupos. Lo mismo sucede con los picos de los grupos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{N}-\text{C}$. El pico correspondiente al cuarzo se observa pero con menor intensidad.

Este hecho se evidencia debido al contenido de materia mineral en la corriente de flotados que fue más alto con respecto a la corrida LF1J1.

En la corrida LF2J2 se observan los picos bien definidos de illita y caolinita. Mientras que los picos correspondientes a los grupos funcionales tienden a desaparecer, a excepción del hidrógeno aromático y el enlace $\text{C}-\text{S}$. Esto permite afirmar que la mayoría de grupos funcionales pasan a la corriente de flotados.

La distribución de grupos funcionales y minerales en las corrientes de fondos o flotados se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Afinidad de los grupos funcionales y minerales identificados en los lodos finos de carbón

Mineral	Mayor afinidad
CH ₂ , CH ₃	flotados
N-C	flotados
C=C	flotados
C-S	fondos
Ilita	fondos
Caolinita	fondos
Pirita	fondos

3.3.3 Distribución de minerales y grupos funcionales en fondos obtenidos en puntos centrales (220gr aerofroth/ton lodos secos- 1,6 cm/s).

En la figura 15 se muestra los espectros de las muestras flotadas y de alimento correspondiente a los puntos centrales. En general, para los 4 experimentos realizados en los puntos centrales, se observa que los picos de los minerales illita y caolinita están bien definidos, y que sus concentraciones son mayores en la corriente de fondo que en el alimento lo que indica que a estas condiciones de operación esos minerales son hidrófilos.

En cuanto a los grupos CH₂ y CH₃, también se observa, en las repeticiones R1 y R2, un mayor contenido de estos grupos funcionales en los fondos comparativamente con sus concentraciones en el alimento. Igualmente sucede con los enlaces C=C y N-C. El pico del cuarzo se observa muy definido con una mayor concentración en los fondos que en el alimento, lo cual indica que el cuarzo tiene afinidad hacia la materia mineral. Los enlaces C-S y el hidrógeno aromático presentan menor intensidad.

Se observó también que en la corrida LFOJO (R2), los picos correspondientes a los minerales son más definidos. En cuanto a los grupos funcionales la forma de los picos se aleja un poco más de los picos de alimento, lo cual corrobora que estos grupos tienen más afinidad hacia la corriente de flotados.

A las condiciones de operación de la corrida LFOJO (R3), se observa una mayor similitud entre los picos del difractograma de esta corrida y la del alimento, lo cual indica que hay una mayor presencia de minerales y grupos funcionales en los fondos.

3.3.4 Distribución de grupos funcionales y minerales en lodos obtenidos en puntos estrellas. En la gráfica 16 se muestran los espectros del alimento y de los fondos obtenidos en los puntos estrellas. En general se observa muy poca diferencias en los espectros obtenidos a las diferentes condiciones de operación. A estas condiciones se corrobora la tendencia de que los minerales se concentran en los fondos y los grupos funcionales en los flotados. Por lo tanto, los minerales illita, caolinita y cuarzo tienen afinidad hacia la materia mineral.

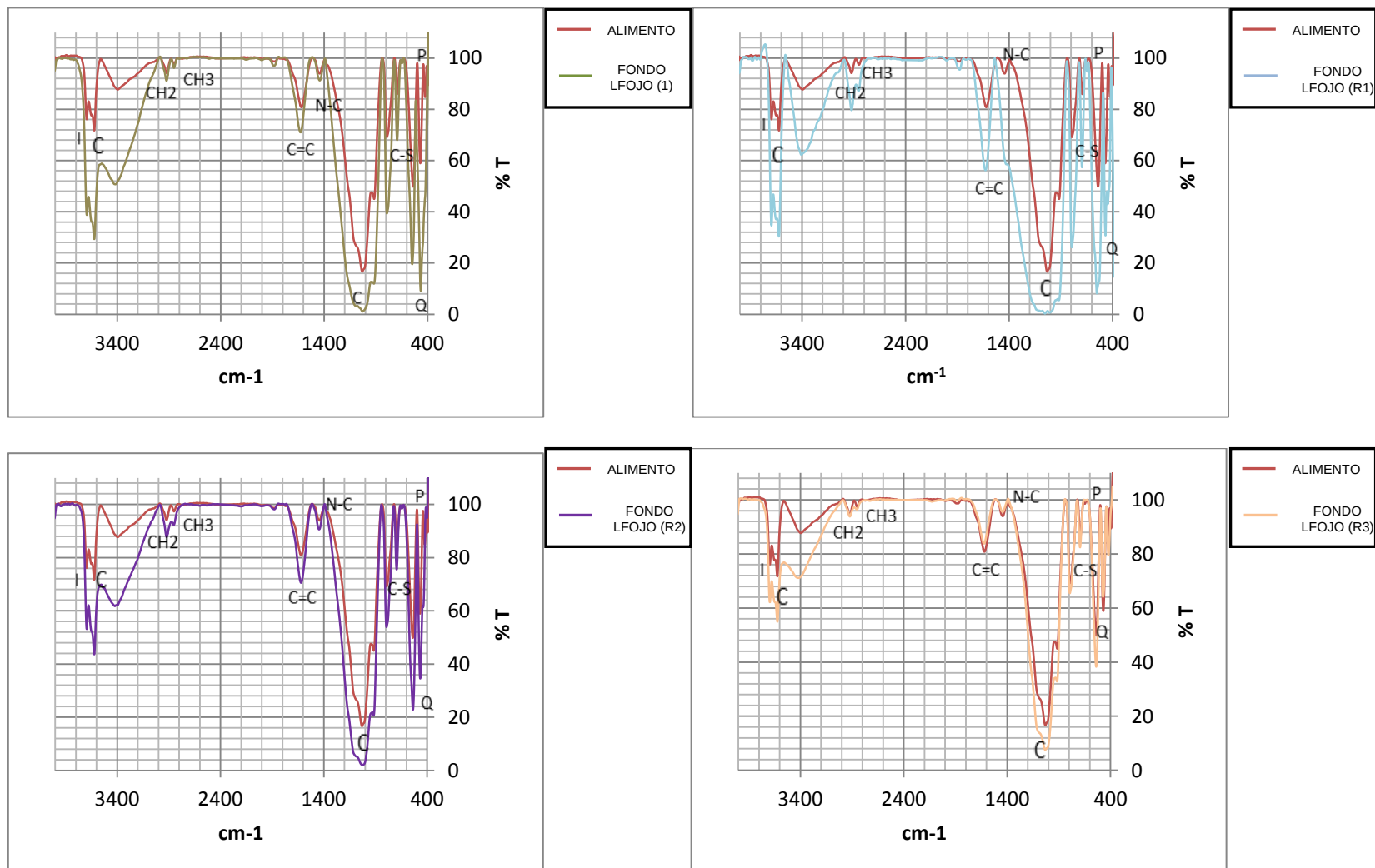


Figura 15. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corrientes de fondo de los puntos centrales

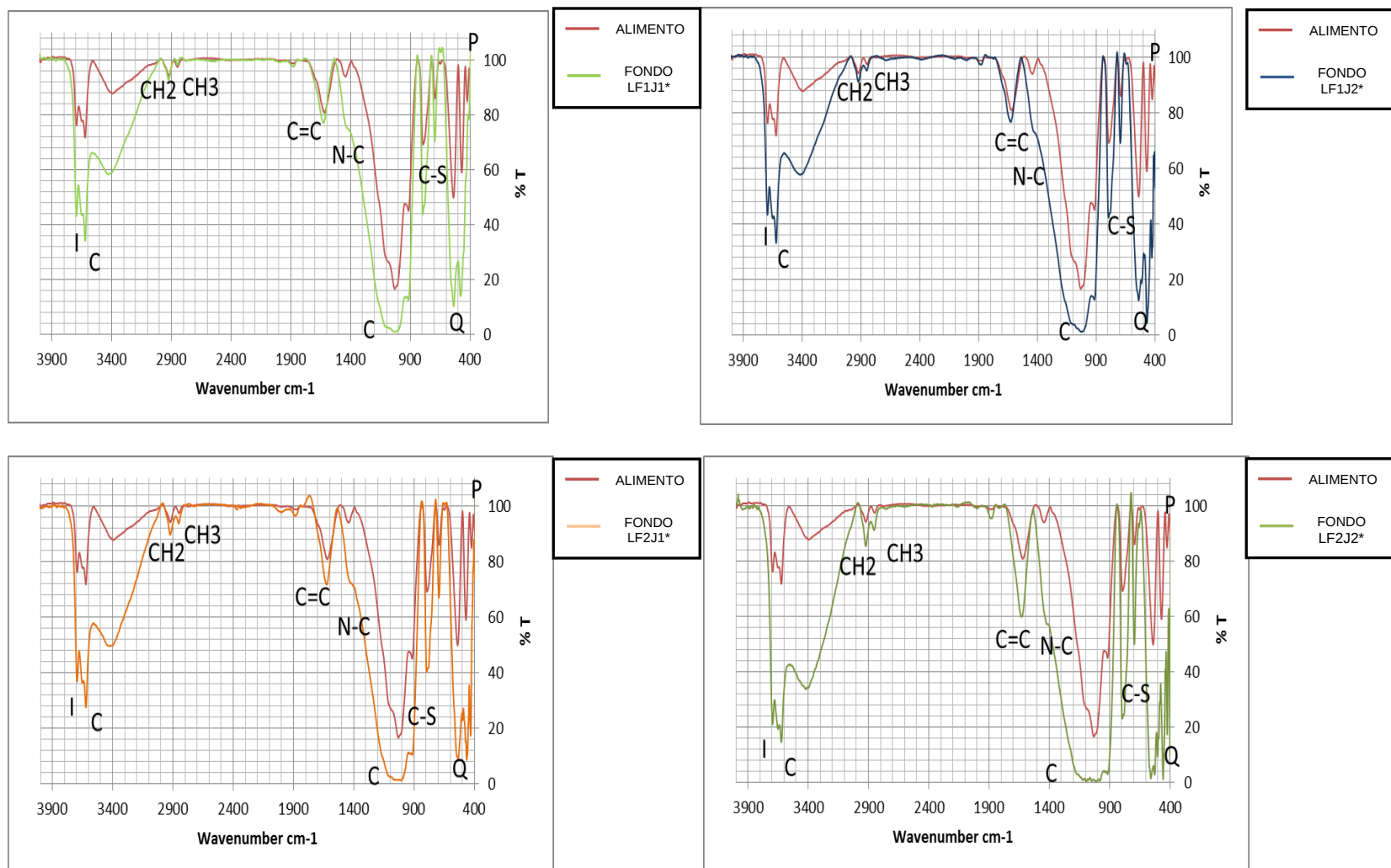


Figura 16. Espectro infrarrojo de la muestra original de alimento y corriente de fondo de los puntos estrellas.

En síntesis, a través de la técnica de FT-IR se logró identificar los grupos funcionales y algunos minerales presentes en los fondos y flotados de los lodos finos de carbón.

Los picos correspondientes a los grupos CH_2 y CH_3 se hicieron menos prominentes, lo que significa la poca concentración de estos en la corriente de fondos.

Los picos correspondientes a los minerales se presentan de manera muy definida, y se identificaron principalmente por minerales de cuarzo.

Se puede notar, que en general los grupos funcionales se concentraron en la corriente de flotados, es decir son más afines hacia la parte orgánica. Por el contrario la mayoría de minerales se presentaron en la corriente de fondos.

Estos resultados se relacionan con los resultados encontrados por análisis de rayos X al mostrar que la materia mineral se compone esencialmente por cuarzo y tiene alto contenido de material arcilloso.

4. CONCLUSIONES

- La utilización de herramientas de rayos X y espectroscopía de infrarrojo, permiten realizar un análisis cualitativo y semi-cuantitativo de minerales y grupos funcionales respectivamente. La limitante de estos métodos se encuentra en las consideraciones realizadas a la hora de realizar un análisis más profundo de tipo cuantitativo, ya que se requiere de un software especializado que permite la evaluación de la cantidad de minerales y grupos funcionales presentes en el carbón.
- Con las técnicas de XRD y FT-IR, se logró evaluar la distribución e identificación de minerales y grupos funcionales en la corriente de fondos y flotados de los lodos finos de carbón. Se observó la afinidad de algunos minerales como el cuarzo hacia los fondos y la alta concentración de grupos funcionales en la corriente de flotados, donde la presencia de minerales fue mínima.
- Se encontró una relación directa entre las condiciones de operación en términos de concentración de espumante y velocidad de aire sobre la separación de la materia orgánica de los lodos finos de carbón. Cada parámetro presentó una incidencia en la distribución de minerales y de grupos funcionales hacia la materia orgánica o materia mineral. Aunque no se observó mucha diferencia de tipo cualitativo a diferentes condiciones de operación.
- Los resultados de análisis de rayos X resultaron congruentes con los resultados de análisis por espectroscopía infrarroja (FT-IR) al mostrar que la materia mineral de la muestra original de lodos finos de carbón y la corriente de fondos y flotados a diferentes condiciones de operación en la columna de flotación, están compuestas principalmente por cuarzo y presentan altos contenidos de material arcilloso, lo cual es fundamental para determinar los usos potenciales de los productos de fondo obtenidos en el proceso de flotación.
- La ventaja de utilizar las técnicas de difracción de rayos x y espectroscopía infrarroja radica en su facilidad para realizar validaciones de forma experimental. Con estas técnicas se adquiere mucha información útil bajo un funcionamiento rápido y fácil de manejar, sin requerir de gran cantidad de muestra a estudiar.

- Se mostró que la obtención de carbones finos recuperados en columna de flotación es una tecnología que provee una vía para valorizar los lodos finos de carbón. Con los análisis realizados se mostró también la importancia de evaluar el uso potencial de los fondos concentrados de materia mineral en los procesos de flotación como materia prima, como por ejemplo la corriente de fondos con alto contenido de cristales de cuarzo puede tener un valor agregado en industrias donde se requiera esta materia prima.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis más detallados de minerales y grupos funcionales del carbón, con técnicas que permitan remover la parte orgánica y concentrar aún más la materia mineral, lo cual evita enfrentar el problema de la materia orgánica que se comporta como fase amorfa y no se distingue con análisis de DRX. Una técnica muy conocida es la incineración a baja temperatura, sin embargo, algunos elementos inorgánicos presentes en la materia orgánica, pueden combinarse con el azufre orgánico liberado del carbón durante el proceso de incineración.
- Combinar la técnica de DRX con técnicas de fluorescencia de rayos x (FRX) para proveer un mejor análisis en estudios mineralógicos, debido a que con este último método se determina una composición química más profunda.
- Para un mejor reconocimiento y una obtención más precisa en la identificación de minerales arcillosos, particularmente aquellos que son de grano fino ($< 2\mu\text{m}$) , se pueden utilizar análisis que consisten en la separación del carbón por suspensión en agua, para luego concentrarlo por centrifugación y finalmente someterlo a un análisis mineralógico más detallado utilizando etilenglicol y tratamiento térmico. (Moore y Reynolds, 1997)

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, M.J., et al. Characterization of an Egyptian coal by Mossbauer and FT-IR spectroscopy. Fuel Processing Technology, 2002, Volumen 82, Issue 14. p. 1825-1829.

AKIRA, Ohki, et al. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. Fuel Processing Technology, 2009, Volumen 81, Issue2. p. 139-144.

BARRAZA BURGOS, Juan Manuel. Limpieza de carbones del Cerrejón bajos en poder calorífico usando una columna de flotación a escala piloto. Informe para Carbones del Cerrejón Limited y Programa Nacional de Investigaciones en minería y energía (Colciencias). Cali, 2011.

BARRAZA CURREA, Lorenzo. Combustibles y combustión. Medellín, [s.n], 1995, Volumen. 1.

BARUAK, M.K. Assignment of the IR absorption band at 1050 cm^{-1} in lignite humic acid. Fuel Processing Technology, 1986. p. 1756-1759.

BRYERS, Richard W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 1996, Volumen 22, p. 29-120.

CECIL, C.B. y RENTON, J. J. The original mineral matter in coal, in carboniferous Coal, short course and guidebook. Geology and Geography Department, West Virginia University, 1979, Morgantown, West Virginia.

CULLITY B.D y STOCK S.R. Elements of X-ray diffraction.3 ed. Estados Unidos, Prentice Hall, 2001. 664 p.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS (México). Espectrometría de absorción en el infrarrojo. México D. F., Universidad autónoma de Chihuahua, 2001. [s.p].

FERRARO J. R., NAKAMOTOK. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press. 1994.

FERRARO J.R. y NAKAMOTO K. Introductory raman spectroscopy. 1 ed. [s.l], Academic press, 1994.

FINKELMAN, Robert B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence .Fuel Processing Technology, 1994, Volumen 39, Issues 1–3. p. 21-34.

FUJII, S. y ŌSAWA, H. Infra-red spectra of Japanese coal: The absorption bands at 3030, 2920 and 1600 cm^{-1} . Fuel, 1970, Volume 49, Issue 1.p. 68-75.

FULLER, Michael, et al. Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals .Fuel, 1982, Volumen 61, Issue 6.p. 529-536.

GARCÍA SAAVEDRA, Edward Andrés, et al. Evaluación del potencial de limpieza de los lodos finos de carbón de la mina Cerrejón (Guajira) aplicando análisis release.En: CONNICA 2011 (1, Octubre: Cali, Colombia), Cali (Valle): Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón, 2011.

GLUKOSTER, H.J. Mineral matter and trace elements in coal. Washington, D. C. American Chemical Society, Advances in Chemistry, 1975. p. 1-22.

GUERRERO, Juan Sebastián; BARRAZA BURGOS, Juan Manuel y COLOM, Pedro. Cinética de flotación de lodos finos de carbón. En: Congreso Brasileiro de Carbones (3, Agosto: Gramado, Brasil). Cali (valle): Carbones del Cerrejón Limited, 2008.p. 1-7.

HUTTON A., y MANDILE A.J. Quantitative XRD measurement of mineral matter in Gondwana coals using the Rietveld method. Journal of African Earth Sciences, 1996, Volumen 23, Issue 1.p. 61-72.

IBARRA, J.V. Fourier transform infrared studies of coal humic acids. Science of the Total Environment,1989, Volumen 81–82. p. 121-128.

LONDOÑO, Jorge Iván, et al. Técnicas mineralógicas, químicas y metalúrgicas para la caracterización de menas auríferas. INGEOMINAS (Instituto Colombiano de geología y minería), Bogotá, Colombia, 2010. 479 p.

MELGAREJO J., et al. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la sociedad geológica Mexicana, México (D.F), 2010, Volumen 62 número 1. p.1-23.

MICHAELIAN, K.H. y FRIESEN, W.I. FT-IR spectra of separated western canadian coal macerals. Fuel Processing Technology, 1990. 1271 p.

MOORE, D.M. y REYNOLDS, R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 1997, 378 p.

PAINTER, P. C. FT-IR study of hydrogen bonding in coal. Fuel Processing Technology, 1987, Volumen 66, Issue 7. p. 973-978.

PEÑA JIMÉNEZ, MIGUEL. Técnicas de análisis y caracterización. Instituto de catálisis y petroquímica, Madrid, España, 2010. 1023 p.

PEREZ ALCÁZAR, German Antonio y COLORADO RESTREPO, Hernán Darío. Difracción de rayos X y el método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento. Santiago de Cali, Colombia, Universidad del Valle, 2012. 131 p.

PÉREZ PEREZ, JOSÉ. Cristalografía: herramienta fundamental en Química de coordinación estructural en estado sólido. Cartagena, Colombia, Universidad politécnica de Cartagena, 2012. 140 p.

PHILIP B. y TOOKE, A. Fourier transforms infra-red studies of coal. Fuel Processing Technology, 1983, Volumen 62, Issue 9. p.1003-1008.

RENTON, J.J. Mineral matter in coal. Coal structure Academic Press, New York, 1982. p. 283-325.

SANGUESA, F.J.; AROSTEGUI, J. y SUAREZ RUIZ, I. Distribution and origin of clay minerals in the lower cretaceous of the Alava Block. Clay minerals, 2000. p. 393-410.

SAXBY, J.D. Minerals in coal. Organic matter and mineralization. Kluwer Academic Publisher. P. 314-326.

SCHRADER B. Practical Fourier transforms infrared spectroscopy. [s.l], Academic press, 1990.

SELMA GOBERNA Consuelo y FARALDOS IZQUIERDO, María Soledad. Técnicas de caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones científicas. 2 ed. España, nombre del editor, 2011. 845p.

SPEARS, D.A. Mineral matter in coals, with special reference to the Pennine coalfields. Coal and coal bearing strata-recent advances. Geological Society Publication, 1987. p. 171-185.

TAYLOR, J.C. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. Powder diffraction, 1991, p. 2-9.

WALKER, P.L., y O'GORMAN, J.V. Mineral matter characteristics of some American coals. Fuel Processing Technology, 1971, Volumen 50, Issue 2 . p. 245-252.

WANG, S.H. y GRIFFITHS, P. R. Resolution enhancement of diffuse reflectance IR spectra of coal by Fourier. Fuel Processing Technology, 1985, p. 229-236.

WARD, Colin R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. International Journal of coal geology, 2002. Volumen 5. p. 135-168.

WILLARD, Hobart, et al. Métodos instrumentales de análisis. Grupo editorial Iberoamericana, México D. F., 1991. 861 p.

WILLS, B. A. Tecnología de procesamiento de minerales, Limusa, 1984.

ZULUAGA CORRALES, Fabio. Análisis orgánico clásico y espectral. Facultad de ciencias, Departamento de Química (Universidad del Valle), Cali, Valle, 2000, 179 p.