

**SÍNTESIS DE NANO-CEBOLLAS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO A
PARTIR DE UN CARBON DE CUNDINAMARCA**

**PAUL DARÍO CONDE SANCHEZ - 1324587
JOSÉ FERNANDO NOREÑA SALAS - 1325669**

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

2018

**SÍNTESIS DE NANO-CEBOLLAS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO A
PARTIR DE UN CARBÓN DE CUNDINAMARCA**

**PAUL DARÍO CONDE SANCHEZ - 1324587
JOSÉ FERNANDO NOREÑA SALAS - 1325669**

Director:

Juan Manuel Barraza, Ph.D

Co-director:

Manuel Noé Chaur, Ph.D

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

2018

RESUMEN

Colombia es un país con alta extracción de carbón mineral que suple la demanda nacional y exporta importantes cantidades de este material a diferentes partes del mundo. Sin embargo, a nivel nacional no se han realizado avances importantes en el manejo del carbón, limitando la exportación carbonífera a un producto con bajo valor agregado para la industria.

Este trabajo examina la posibilidad de otorgarle valor agregado a carbones minerales obtenidos de minas de cuatro regiones Colombianas: Cundinamarca, Antioquia, Valle del Cauca y Boyacá. Los carbones se beneficiaron con el fin de reducir el contenido de cenizas y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a las temperaturas 1200, 1400 y 1600 °C. El objetivo del calentamiento fue carbonizar los carbones para producir nanocebollas, que es un alótropo del carbón de estructura grafénica multicapa. Posteriormente los carbonizados se caracterizaron a través de análisis de densidad aparente, espectroscopia FTIR, Raman, voltamperometría cíclica y análisis termogravimétrico con el fin de determinar si ocurrió la formación de nanocebollas.

Los resultados mostraron que los carbones Antioquia, Valle y Boyacá no fueron aptos para obtener carbonizados. Sin embargo, dadas las características del carbón Cundinamarca, este se utilizó en el estudio. La caracterización de los carbonizados del carbón Cundinamarca, mediante diferentes métodos de análisis comprobó que se realizó un importante proceso de carbonización, en el que se obtuvo carbonizado con propiedades similares a las de una nanocebolla de carbono.

Palabras Clave:

Carbón mineral, Grafeno, Nanocebollas, Carbonización, Beneficio.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	8
2.	MARCO TEÓRICO	10
2.1.	Beneficio del carbón	10
2.2.	Nanodiamante de carbono	10
2.3.	Fullerenos	11
2.4.	Nanocebollas	12
2.5.	Tratamiento térmico inerte	13
2.6	Técnicas de Análisis	13
2.6.1	Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)	13
2.6.2	Espectroscopía Raman	13
2.6.3	Amperovoltimetría	14
2.6.4	Análisis termogravimétrico	14
2.7	Antecedentes locales	14
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	15
3.1.	Equipos y Materiales.....	15
3.1.1.	Equipos.....	15
3.1.2.	Materiales	17
3.2.	Procedimiento Experimental	18
3.2.1.	Análisis próximo y último	18
3.2.2.	Pruebas preliminares	18
3.2.3.	Beneficio del carbón	19
3.2.4.	Tratamiento térmico en el termo-reactor	19
3.2.5.	Rendimiento del tratamiento térmico	20

3.3. Caracterización de los carbonizados	20
3.3.1. Densidad aparente.....	20
3.3.2. Análisis FT-IR.....	20
3.3.3. Análisis de capacitancia	21
3.3.4. Análisis espectroscopía RAMAN.....	21
3.3.5. Análisis TGA.....	21
4. RESULTADOS Y ANALISIS	22
4.3. Caracterización de los carbones	22
4.4. Rendimiento de carbonizados.....	23
4.5. Caracterización de las muestras tratadas.....	24
4.5.1. Densidad aparente.....	24
4.5.2. Análisis FT-IR.....	25
4.5.3. Análisis de capacitancia	30
4.5.4. Análisis de espectrometría RAMAN	27
4.5.5. Análisis TGA.....	33
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	37
5.1 CONCLUSIONES	37
5.2 RECOMENDACIONES	37
6. REFERENCIAS.....	38
ANEXO 1.....	40
Análisis Próximo, Último y Químico del carbón de Cundinamarca	40
Análisis Próximo y Último de los carbones utilizados.	42
ANEXO 2.....	43
Tablas de Espectroscopía Infrarroja.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de un Buckminsterfullereno (C60). (Hawkins et al, 1991).....	11
Figura 2. Imágenes obtenidas por TEM a alta resolución de (a) NDs, CNOs esféricos (b) Pequeños y (c,e) Grandes, CNOs de forma (d) Polihédrica, (f) Esféricas con núcleo hueco, (g) Núcleometálico. (Ildusovich et al, 2016)	12
Figura 3. Esquema de metodología experimental usada.	15
Figura 4. Rendimiento de las diferentes muestras tratadas.	24
Figura 5. Densidad de las muestras tratadas.....	25
Figura 6. Espectros FT-IR de carbón original, carbonizados y CNO _s , a) 1 hora y b) 2 horas.26	
Figura 7. Voltapentogramas cíclicos a 20 mV/s para a) 1 hora y b) 2 horas para diferentes temperaturas.	30
Figura 8. Capacitancia específica de muestras carbonizadas, CNO's y carbón original.....	32
Figura 9. Voltapentogramas cíclicos comparativos entre nanocebollas obtenidas a partir de nanodiamantes a 1400°C y 1600°C	33
Figura 10. Comparación espectrografía RAMAN de muestras que no presentan banda 2D...28	
Figura 11. Comparación espectrografía RAMAN de muestras que presentan banda 2D.....	29
Figura 12. TGA de muestras	34
Figura 13. DTG de muestras	35

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características y referencias de los equipos usados.	16
Tabla 2. Reactivos utilizados.....	17
Tabla 3. Valores de la relación entre las intensidades de las bandas para las muestras tratadas.	27
Tabla 4. Valores del punto máximo de degradación.....	36

1. INTRODUCCIÓN

A través del tiempo, el carbón mineral ha encontrado su principal aplicación como fuente energética para la mayoría de las industrias productoras; pasando por diferentes evoluciones en su forma de uso o requisitos, a medida que se iban incorporando desarrollos tecnológicos en las calderas o se realizaban procesos previos para mejorar el poder calorífico de este material.

En lo que a Colombia respecta, es un país con alta extracción de carbón mineral, supliendo la demanda nacional y exportando importantes cantidades de este material a diferentes partes del mundo (Barraza & Mejía 2009; Chamorro et al. 2008). Sin embargo, a nivel nacional no se han realizado avances importantes en el manejo del carbón, limitando la exportación carbonífera a un producto con bajo valor agregado para la industria.

Es por ello que en los últimos años se ha buscado integrar procesos que valoricen el carbón, permitan mejorar el margen de ganancia en las exportaciones y potenciar el sector carbonífero del país. Para ello se ha iniciado con el desarrollo de propuestas, ya sea de beneficio del carbón, buscando mejorar sus propiedades energéticas para cumplir con estándares de calidad más altos y ofrecerlos a un mejor precio a nivel mundial, mejorando la presencia del carbón nacional en mercados como la industria europea (Barraza & Mejía 2009). O por otro lado, se busca desarrollar procesos de valorización, como la producción de carbón activado que permita explorar nuevos nichos de mercado para el carbón en donde las ventas se realizan en menor volumen pero con un margen de ganancia mucho más alto.

En el marco de la valorización del carbón aparece una nueva alternativa de productos, los fullerenos; alótropos del carbón que se han estado abriendo paso en las industrias tecnológicas con potenciales usos como capacitores de energía, así como en usos medicinales y ambientales. Los alótropos provenientes del carbón mineral podrían representar materiales de gran interés en diferentes industrias debido a que presentan múltiples funciones y beneficios gracias a sus cambios estructurales que les permiten desarrollar propiedades físicas diferentes y de mayor valor agregado a las que podría tener un carbón mineral sin procesar.

En los últimos años se ha despertado un especial interés en cierto tipo de alótropos que presenten resistencia y flexibilidad superiores a los materiales comunes, teniendo en cuenta que también deben poseer propiedades eléctricas interesantes que los proyecten como capacitores, ganando un espacio para el desarrollo de productos innovadores principalmente en la industria tecnológica.

Bu, (2014) produjo estructuras fullerénicas a partir de carbón mineral. A pesar del alto costo de producción, usó un proceso en continuo, demostrando que la obtención de los fullerenos presentó un precio competitivo en relación con fullerenos producidos por diamantes demostrando que la proyección y el atractivo de la producción a escala industrial de usar el carbón mineral como materia prima de obtención de fullerenos. A nivel del país, no se han encontrados estudios relacionados con esta temática.

En este trabajo se usaron 5 muestras de carbones minerales de diferentes regiones del país, de los cuales 4 de ellos, a pesar de que fueron concentrados en materia orgánica, no fueron aptos para producir compuestos fullerénicos. El único carbón mineral que presentó propiedades fullerénicas, especialmente de tipo nano-cebollas fue el carbón de la región de Cundinamarca sobre el que se desarrolló el trabajo. En el estudio se evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre las características de los compuestos de nano-cebollas obtenidos, que incluye la densidad, reactividad por termogravimetría, capacitancia por amperovoltimetría cíclica, así como la intensidad de las bandas D y G características de las nanocebollas por espectroscopía Raman.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Beneficio del carbón

Se entiende por carbón beneficiado el material que ha pasado por un proceso físico o químico de limpieza para otorgarle un mayor valor agregado, mejorar sus propiedades caloríficas y principalmente diversificar sus usos. Por lo general, los procesos de beneficio que experimenta el carbón son físicos como la flotación o el ciclón y entre los químicos, el principal, es la lixiviación.

La limpieza se realiza con el objetivo de remover minerales del carbón que pueden afectar los procesos de transformación de carbón. El tratamiento del carbón con ciclones permite obtener reducciones de materia mineral en el carbón crudo del 30% en peso a un contenido entre el 10 y 15% en el carbón beneficiado, mientras que para la lixiviación y la flotación se pueden lograr reducciones desde 25%-30% en peso de materia mineral en el carbón crudo hasta menor a un 5% en el carbón tratado. El carbón con menos de 5% en peso se considera un carbón ultra limpio (Chamorro et al. 2008; Barraza & Mejía 2009). La producción de los carbones ultra limpios permite tener usos diferentes a los energéticos, tales como productos químicos, electrodos, fibras de carbono, entre otros.

2.2. Nanodiamante de carbono

Los nanodiamantes (NDs) son compuestos de nanocarbono con hibridación sp^3 , que se forman al detonar grafito mediante TNT y RDX.

Los métodos de producción de los NDs más estudiados son:

- Síntesis de grafito en presencia de catalizadores metálicos a altas temperaturas (rangos entre 1300 – 1800 °C) y altas presiones (rangos entre 5.0 – 7.0 GPa), generando nanodiamantes con tamaños de hasta 100 nm.
- Síntesis dinámica mediante láser de pulsos de 1.2 μs y con detonación de explosivos, produciendo nanodiamantes con tamaños de 3-6 nm y 4.5 nm, respectivamente.

- Síntesis por deposición química de vapor, que permite crecer láminas de diamantes a temperaturas y presiones más bajas que las condiciones mencionadas en el primer método de síntesis (Gogotsi 2007).

2.3.Fullerenos

Este alótropo de carbono corresponde a una de las moléculas más estudiadas en investigaciones nanotecnológicas. Fue obtenido de forma casual al simular condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en atmosfera de un gas noble. Conocida comúnmente como *Buckyball*, su tamaño varía según el número de carbonos acoplados siendo los más comunes C_{60} y C_{70} , o en formas más grandes como C_{76} , C_{78} y C_{84} . En Figura 1 se presenta un esquema de un compuesto fullerénico. Además de sus propiedades físicas y químicas que hacen de esta molécula interesante, el fullereno presenta baja toxicidad y es prácticamente inerte en condiciones moderadas. C_{60} exhibe 60 átomos de carbono químicamente equivalentes (sp^2) distribuidos simétricamente a través de una estructura icosaédrica I_h , presentando 20 anillos hexagonales y 12 pentagonales.

El trabajo en las propiedades ópticas, electroquímicas, semiconductoras, superconductoras y magnéticas, permitió abrir puertas en la ciencia de materiales para los fullerenos funcionalizados y realizar estudios específicos en aplicaciones fotovoltaicas, diodos emisores de luz, dispositivos electrónicos y maquinaria molecular. Entre las reacciones químicas más importantes se encuentran la cicloadición y la adición nucleofílica (Gogotsi 2007).



Figura 1. Representación de un Buckminsterfullereno (C_{60}). (Hawkins et al, 1991)

2.4. Nanocebollas

Las nano-cebollas de carbono (CNOs por su sigla en inglés) consisten de capas de carbono esféricas concéntricas, asemejando a una cebolla, y son caracterizadas en tres grupos de acuerdo con el tamaño (grande o pequeña), forma (esférica o poliédrica) o el tipo de núcleo (denso o hueco) (Bunz 2007). En la figura 2 se presentan imágenes de diferentes CNOs. Algunas CNOs producidas presentan un gran número de láminas y generalmente dan como resultado bajos rendimientos.

A escala de laboratorio es posible sintetizarlos con un alto rendimiento mediante tratamiento térmico de nanodiamantes a condiciones de temperatura entre 800 y 2100 °C, con características de 5-10 nm de forma esférica y núcleo denso.

Aunque se han reportado varios métodos para la síntesis de CNOs, muchos de estos métodos producen CNOs con un gran número de láminas y/o muchos subproductos, y generalmente dan como resultado bajos rendimientos.

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas de este alótropo del carbón, cabe mencionar que se encuentran fuertemente determinadas por la vía sintética en la que se obtenga, ya que esto influye en la forma, el número de láminas de grafeno, la distancia entre ellas y puede generar la presencia de defectos en la estructura de la CNOs.

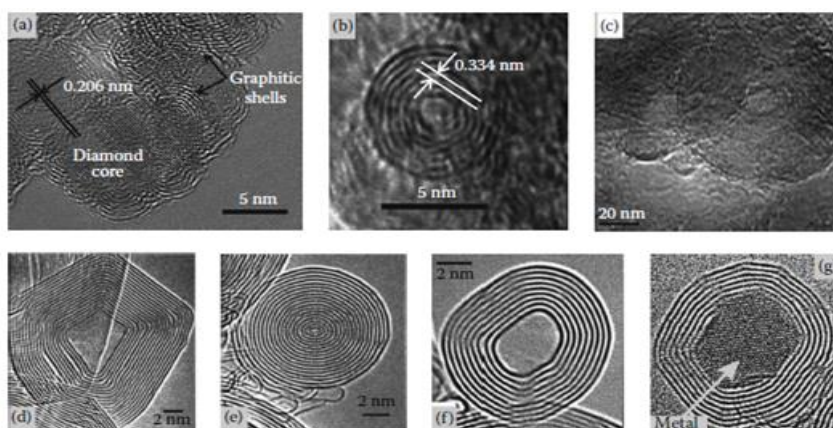


Figura 2. Imágenes obtenidas por TEM a alta resolución de (a) NDs, CNOs esféricos (b) Pequeños y (c,e) Grandes, CNOs de forma (d) Polihédrica, (f) Esféricas con núcleo hueco, (g) Núcleometálico. (Ildusovich et al, 2016)

2.5.Tratamiento térmico inerte

Similar al proceso de coquización, el proceso de producción de nanocebollas se basa en la pirólisis del carbón a temperaturas superiores a los 1200°C, el cual se realiza en ausencia de oxígeno o atmósfera inerte obteniendo una ruptura de los compuestos contenidos en el carbón (macerales y minerales) que se traducen en productos químicos en forma de gas y un residuo sólido conocido como carbonizado (o *Char* en inglés) donde se encuentran las estructuras nanocebollas (Kuznetsov et al., 1994). El tratamiento térmico inerte cambia la morfología de los materiales carbonosos así como su grado de cristalización por lo que en este tipo de proceso, la calidad de la nanocebolla obtenida depende del tipo de carbón, de su procedencia y de la concentración de cenizas.

2.6 Tecnicas de Análisis

2.6.1 Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

El análisis por espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se basa en la absorbancia que provocan las vibraciones características de cada molécula al activarse. La longitud de onda absorbida por las moléculas está contenida en la zona del espectro electromagnético correspondiente al Infra Rojo, más exactamente la zona media (Entre 400 y 4000 cm^{-1}). Al realizar el análisis de las longitudes de onda absorbidas por las moléculas es posible conocer los tipos de enlaces y grupos funcionales que poseen (Pastor et al., 2003).

2.6.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se ha convertido en una poderosa técnica en la ciencia de nanomateriales de carbono. Muchas de las nanopartículas tipo grafito muestra bandas Raman D y G características. La banda D está atribuida en el desorden inducido en la estructura por la presencia de carbonos sp^3 . La banda G corresponde el modo E_{2g} por parte de la red de carbonos sp^2 observada a 1582 cm^{-1} . Los cristales de nanodiamantes exhiben una banda estrecha a 1323 cm^{-1} por encima de un “background” fuerte fotoluminiscente (Pastor et al., 2003).

2.6.3 Amperovoltimetría

La amperovoltimetría es un importante método de análisis en el campo de la electroquímica, permite medir, mediante un potenciostato, las propiedades capacitivas de un material de forma indirecta, la pendiente diferencial de barrido conocida como velocidad de barrido genera una corriente eléctrica medible, que circula a través del material, permitiendo calcular las propiedades capacitivas del material, muy bajas para el carbón mineral, pero notables para nanomateriales derivados y funcionalizados de carbón (Reinmuth, 1961).

2.6.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termo-gravimétrico es un método de análisis térmico en el que se registra de manera continua la masa de una muestra sometida a condiciones controladas, en función de un cambio gradual de temperatura. Los diferenciales en las pendientes de degradación de los materiales permiten inferir la existencia de compuestos de propiedades fisicoquímicas conocidas (Zambrano Arévalo).

2.7 Antecedentes locales

El grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Universidad del Valle ha realizado estudios relacionados con beneficio de carbones usando técnicas de flotación (Barraza & Mejía 2009). También ha llevado a cabo trabajos de valorización de carbones (Matinez K., 2017) para producir carbones activados. El presente estudio representa ser el pionero en Colombia en el área de valorización para producir nanocébollas a partir de carbones colombianos.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los equipos, materiales y procedimientos de los experimentos desarrollados en esta investigación se presentan en este capítulo.

La metodología experimental, tal como se muestra en la Figura 3, involucró la caracterización y adecuación de los carbones colombianos, acondicionamiento de los termo-reactores, tratamiento térmico y finalmente la caracterización final de la muestra.



Figura 3. Esquema de metodología experimental usada.

3.1.Equipos y Materiales

3.1.1. Equipos

En la Tabla 1 se presenta un listado de los equipos usados en el presente trabajo, donde se muestra la marca, la referencia y sus características.

A continuación, se detallan los equipos más relevantes utilizados en el desarrollo de este trabajo:

- **Termo-reactor de alta temperatura:** Este reactor es utilizado para realizar el proceso térmico a las muestras en las temperaturas y condiciones especificadas.
- **Celda de flotación tipo Denver:** Este equipo fue necesario para realizar el beneficio a los carbones de las diferentes minas durante las pruebas preliminares. Permitió disminuir los niveles de contenido de ceniza en las muestras.

- **FT-IR:** El equipo utilizado para hacer análisis infrarrojo sobre las muestras y determinar posibles cambios en la estructura de la molécula.
- **TGA/DCS:** Equipo necesario para realizar el análisis de termo-degradación de las muestras.

Tabla 1. Características y referencias de los equipos usados.

EQUIPO	MARCA	CARACTERÍSTICAS
Termo-reactor de alta Temperatura	Nabertherm	Temperatura máx. 1800°C Voltaje: 230 V monofásica. Potencia: 3600 W
Celda de Flotación tipo Denver	Metso	Voltaje 115/230 V Amperaje: 7.4/3.7 A R.P.M 1725
FT-IR	Shimatzu	Voltaje 220V Temperatura 15 a 30 °C
Potenciostato	Metronm Autolab	Voltaje 100000/240 V Fusibles 5AH
Mufla	Industrias Terrigeno	Temperatura máx. 1200°C Voltaje: 220 V monofásica. Potencia: 3400 W
Horno de Secado	Memmet	Voltaje: 220V Potencia: 6000 W Rango de temperatura: 30-250 °C
TGA/DCS	BINDER	Voltaje: 115V Amperaje: 9.5A
Espectrometría RAMAN	Thermo Scientific	Voltaje: 12V Potencia: 130 W

- **RAMAN:** Equipo necesario para realizar un análisis sobre la posible hibridación de las muestras.
- **Potenciostato:** Este equipo, junto con los diferentes electrodos y el electrolito, se empleó para realizar los análisis de capacitancia en las muestras tratadas.

- **Mufla:** El equipo tuvo dos funciones a lo largo del proyecto. La primera fue para realizar el análisis del contenido de ceniza de las muestras durante el desarrollo de las pruebas preliminares; con este equipo se definió la cantidad de procesos necesarios para una muestra de carbón. La segunda función fue para realizar la oxidación de las muestras resultantes del proceso térmico en el termo-reactor.
- **Horno de Secado:** En este equipo finalizaba el proceso de beneficio durante las pruebas preliminares, en él se realizaba el secado de las muestras luego de pasar por la celda de flotación.
- **Motor ro-tap:** Este equipo, junto con los tamices serie Tyler, se utilizó para asegurar que el tamaño de partícula de la muestra a tratar en el Termo-reactor fuera menor a 250 μm , pasante malla 60.

3.1.2. Materiales

- **Carbones Colombianos:** Se utilizaron 4 carbones de las regiones Antioquia , Boyacá, Cundinamarca y Valle del Cauca. El servicio geológico colombiano realizó el muestreo y análisis correspondientes, información disponible en los anexos.
- **Reactivos.** En la Tabla 2 se mencionan los reactivos que se utilizaron en el desarrollo experimental de este proyecto.

Tabla 2. Reactivos Utilizados

REACTIVO	CARACTERÍSTICAS	USO
N ₂ UIP	Gas incoloro, denso y poco reactivo	Generar atmósfera inerte durante el tratamiento térmico de la muestra.
He UIP	Gas incoloro	Generar atmósfera inerte durante el tratamiento térmico de la muestra.
Aerofroth 65	Líquido, Incoloro, Insoluble en agua.	Agente espumante para beneficio de carbón.
Queroseno	Líquido Amarillo, Denso,	Colector, agente Aglomerante

Insoluble en agua y poco para beneficio de carbon reactivo.

3.2.Procedimiento Experimental

3.2.1. Análisis próximo y último

Se realizó un análisis próximo a las muestras de carbones con el objetivo de determinar la humedad y cenizas de acuerdo a la norma ASTM D1755, carbono fijo con la norma ASTM D3172, materia volátil siguiendo la norma ASTM D7582, poder calorífico con la norma ASTM D5865 y azufre de acuerdo a la norma ASTM D4239. También se le realizó el análisis último para determinar el contenido de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono con base en la norma ASTM D5373. Los carbones se molieron hasta alcanzar un tamaño inferior a 250 micras (pasante malla Tyler 60).

3.2.2. Pruebas preliminares

Con el fin de familiarizarse con el manejo de los equipos como el horno, los reactores, el manejo de gases, calibración de rotámetros y posibles problemas operativos que se presentaran en el transcurso de los ensayos experimentales, se realizaron varias pruebas preliminares.

Inicialmente se realizaron pruebas experimentales con dos temperaturas de 1300 y 1600 °C, una rampa de calentamiento de 25 °C/min y tiempos de residencia a la temperatura deseada de 6 horas. Como atmósfera inerte se utilizó un flujo de 150l/h de nitrógeno de grado analítico hasta alcanzar los 700 °C y desde ese punto, un caudal de 50l/h de helio hasta el final de la corrida. En estas pruebas se utilizaron reactores de cerámica.

Posterior a las primeras pruebas, y observando que el consumo de He analítico fue bastante costoso, se realizó un ensayo utilizando únicamente N₂ como flujo de gas a 1300 °C y tiempos de residencia más cortos de 1 y 3 h.

3.2.3. Beneficio del carbón

Con el fin de obtener carbones limpios se realizó un proceso de beneficio físico por flotación, en una celda, sobre 4 muestras de carbón con un porcentaje de pulpa del 10% p/v, a condiciones fijas de 200 rpm y flujo de aire. Se utilizaron 20-30 ppm de espumante Aerofroth 65, dependiendo del contenido de ceniza inicial de cada muestra, y concentración del colector Queroseno de 1 libra/tonelada de carbón, a un tiempo de residencia constante de 30 minutos para cada muestra de carbón. El proceso de flotación se realizó por duplicado.

Posteriormente se tomaron 5 gr. de las muestras obtenidas por flotación para su caracterización. Humedad, materia volátil, cenizas, carbono fijo, azufre y poder calorífico se determinará usando la Norma ASTM D3172 [ASTM 2007]. Con esta información se definieron las principales características del carbón con las que se realizó la clasificación del rango según la Norma ASTM D388 [ASTM 2012].

Para la determinación de la composición elemental de los carbones beneficiados se llevó a cabo el procedimiento descrito en la Norma ASTM D5373, [ASTM 2008].

3.2.4. Tratamiento térmico en el termo-reactor

Se utilizaron en cada ensayo 4 reactores de lecho fijo (crisoles de cuarzo). En cada reactor se alimentaron entre 7.0 y 10.0 gr de carbón de granulometría pasante 250 micras. Se realizó el montaje correspondiente y posteriormente se llevó a cabo el tratamiento térmico o carbonización. Se realizaron ensayos experimentales a las temperaturas de 1200, 1400 y 1600 C y tiempos de residencia de 1 y 2 h, para cada muestra seleccionada. Las condiciones de operación empleadas para cada muestra se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. *Diseño de experimentos utilizados para el tratamiento térmico por muestra*

Prueba	Tiempo	Temperatura
	residencia	Carbonización
	(h)	(°C)
1	1.00	1200
2	1.00	1400

3	1.00	1600
4	2.00	1200
5	2.00	1400
6	2.00	1600

El flujo volumétrico de N₂ utilizado en todas las corridas se fijó en 500 l/h, con una rampa de calentamiento de 20°C/min. Posterior al proceso térmico de carbonización, las muestras se sometieron a oxidación para purificar el producto y eliminar posibles trazas de impurezas de carbono no carbonizado. Para ello las muestras se colocaron en una atmósfera de aire durante 1 hora a 500°C.

3.2.5. Rendimiento del tratamiento térmico

El rendimiento para el tratamiento térmico, se calculó mediante la ecuación 1.

$$\text{Rendimiento, \%} = \frac{m_c}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

Donde m_o y m_c representan la masa (g) de la muestra alimentada y la masa del carbonizado producido (g).

3.3. Caracterización de los carbonizados

3.3.1. Densidad aparente

La densidad aparente promedio de las nanocébollas se obtuvieron mediante la aplicación de la técnica de picnometría. Se realizaron mediciones para las muestras obtenidas, posterior al tratamiento térmico y al proceso de oxidación.

3.3.2. Análisis FT-IR

La Espectroscopia de infrarrojo FTIR se realizó en un Shimatzu –ATR-FTIR IR Afinity-1 en modo de transmitancia en un rango de 600-4000 cm⁻¹.

3.3.3. Análisis de capacitancia

El análisis de capacitancia se realizó por medio de voltamperometría cíclica en un potenciostato Autolab PGSTAT204 empleando el software Nova 1.11 y una celda de vidrio de tres electrodos. Se utilizó un alambre de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia Ag/AgCl (NaCl sat), un electrodo de trabajo de carbono vítreo y sulfato de sodio 1.0 M como electrolito. En la superficie del carbono vítreo se añadieron unas gotas de una dispersión en metanol con la muestra y se dejó secar al ambiente. Se definieron cinco ciclos por velocidad de barrido para seis velocidades de barrido diferentes (20, 30, 40, 50, 100, 200, 500 mV/s) y se estipuló una diferencia de potencial promedio de 200 mV.

3.3.4. Análisis espectroscopía Raman

Las muestras a analizar se pesaron y compactaron previamente en el portamuestras diseñada para el equipo. Cada muestra se analizó en un Espectrófotometro Raman Thermo Scientific, modelo DXR Smart Raman con un láser de 532 nm.

3.3.5. Análisis TGA

El equipo usado para este análisis fue un TGA/DSC marca BINDER. Las muestras se pesaron entre 3 mg y 10 mg, dependiendo de la densidad de la muestra. La degradación se realizó en aire, en un rango de temperatura desde 25°C hasta 900°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 Caracterización de los carbones

Para las pruebas preliminares se consideraron las 4 muestras de carbón seleccionadas inicialmente, provenientes de diferentes minas del territorio colombiano. Las muestras se caracterizaron en el Servicio Geológico Colombiano, Bogotá, realizando tanto el análisis próximo, como análisis último de las diferentes muestras. Los resultados de análisis próximo y último se encuentran reportadas en el ANEXO 1.

Se realizó un proceso de beneficio a las muestras de carbón con el fin de disminuir el contenido de cenizas a un valor final inferior al 10%p/p. Para las muestras provenientes de Boyacá y Valle fue necesario realizar 2 veces el proceso de beneficio manteniendo las condiciones, para lograr el umbral de contenido de cenizas propuesto y considerar todas las muestras como carbones limpios.

Las pruebas preliminares obtenidas en el tratamiento térmico con carbones beneficiados de porcentaje de cenizas entre 5 y 10 % produjo carbonizados fundidos no recuperables, con rendimientos muy bajos. Por lo cual fue necesario la consideración de muestras con el contenido de cenizas más bajo posible. En particular la muestra correspondiente a la región de Cundinamarca, presentó un contenido bajo de cenizas (4.0%p/p), que puede considerarse como ultra limpio. Adicionalmente este carbón presentó los rendimientos más altos de las muestras seleccionadas atribuido también a su alto contenido de carbono fijo (52.3 %), el más alto de las muestras estudiadas.

Dado que los carbonizados obtenidos presentaron problemas relacionados con bajo rendimiento, carbonizados extremadamente duros por aglomeración y sinterización con el material cerámico del reactor, se comprobó que los carbones colombianos estudiados, a excepción del carbón Cundinamarca, no representaban una materia prima apta para producir nanocébollas de carbono.

El tratamiento térmico homólogo considerado a partir de nano-diamantes de carbono aprovecha la pureza y el alto contenido de carbono, con la finalidad de priorizar la formación

de estructuras de carbono con la hibridación deseada. En este orden de ideas, es lógico considerar que el carbón con mayor contenido de carbono fijo tiene más probabilidad de presentar la hibridación tras el tratamiento térmico. Por esta razón se limitaron las muestras de estudio a carbones de tipo ultra limpio, con alto contenido de carbón fijo y poca materia volátil (carbones antracíticos y semi antracíticos).

Las propiedades del carbón de Cundinamarca no permiten clasificarlo como un antracítico. Sin embargo, sus características son muy próximas a este tipo de carbones, por lo cual se eligió como muestra principal y foco de estudio de las pruebas. Debido al bajo porcentaje de cenizas del carbón Cundinamarca no fue necesaria la realización del proceso de beneficio, ya que la condición natural de carbón lo clasifica como ultra limpio.

4.2 Rendimiento de carbonizados

El rendimiento másico permite establecer la cantidad de masa de la muestra que se retiró durante el proceso de carbonización. Sin embargo, un análisis alternativo del procedimiento realizado se puede hacer respecto al carbono fijo disponible en la muestra original (Cundinamarca), considerando también las cenizas de la muestra original y asumiendo que, tras el proceso de oxidación, toda la materia volátil y el material oxidable ha sido retirado.

Como se observa en la Figura 4, el rendimiento decreció con el incremento de la temperatura y el tiempo de residencia. A la temperatura de 1600 °C y 2 h (condiciones extremas) se benefició la carbonización, pero también afectó la degradación de los compuestos de carbono. Posiblemente estas pérdidas en el rendimiento másico, corresponden también a compuestos de carbono formados pero degradados durante el mismo tratamiento, así como a la sublimación del carbono fijo y cenizas.

Comparando los rendimientos obtenidos para masa y carbono fijo, se observa que para todas las condiciones de operación, el rendimiento másico fue mayor que el rendimiento por carbono fijo. Este comportamiento puede deberse a que las pérdidas de masa por sublimación de carbono fijo fueron mayores en comparación con las pérdidas por sublimación de cenizas.

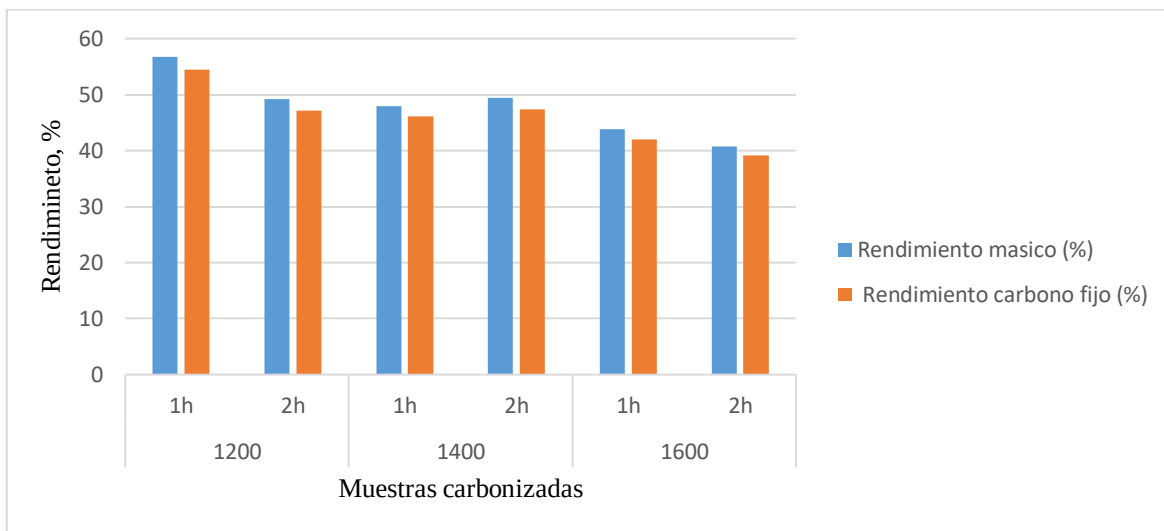


Figura 4. Rendimiento de ensayos.

4.3 Caracterización de las muestras tratadas

4.3.1 Densidad aparente

Se realizaron pruebas picnométricas para las muestras oxidadas obtenidas a todas las condiciones estudiadas. La densidad puede considerarse como una medición cualitativa del proceso de hibridación del carbono. El cambio de hibridación de los niveles sp^3 a sp^2 produce la disminución de la densidad del compuesto carbonizado. La geometría tetraédrica de la hibridación sp^3 ocupa menos volumen en el espacio en comparación de una configuración trigonal plana propia de la hibridación sp^2 : Adicionalmente, la pérdida de elementos tales como H, para la formación del enlace doble, representa la masa perdida, que afecta la densidad final del compuesto carbonizado.

Los resultados de densidad de las muestras oxidadas se encuentran reportadas en la figura 5.

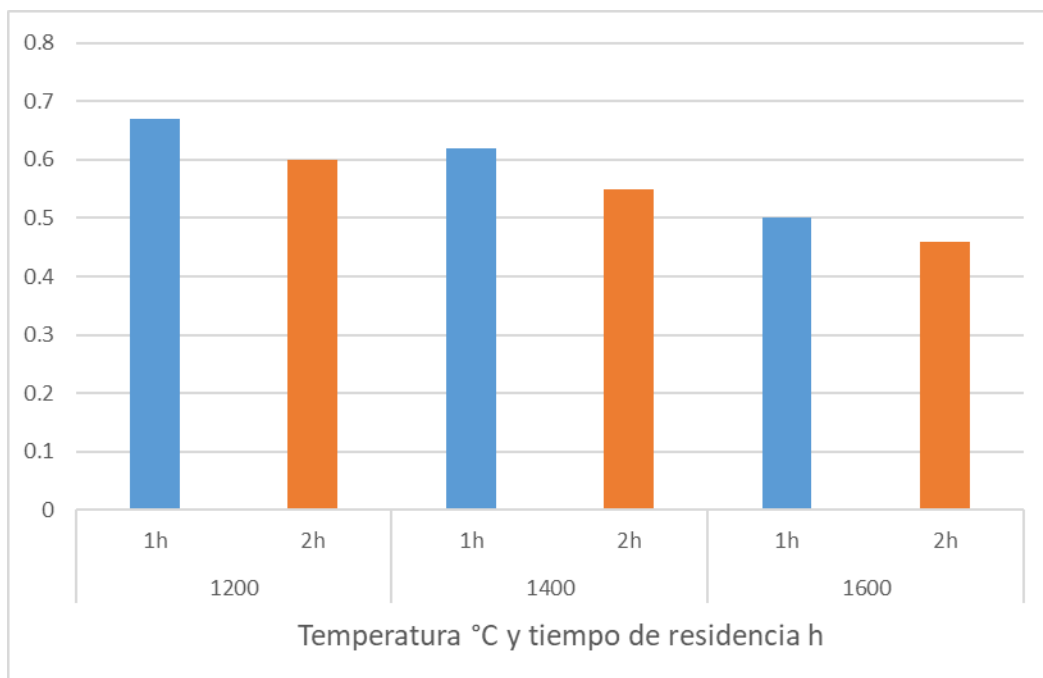


Figura 5. Densidad de las muestras tratadas.

Tal como se presenta en la figura 5, la densidad de los carbonizados disminuyó con el incremento de temperatura y tiempo de residencia, lo que podría sugerir una posible carbonización de los carbones hacia tener la hibridación sp^2 . Los resultados de densidad obtenidos están de acuerdo con los reportados con la literatura (Quijandría & Aramburu, 2016), mostrando valores de 1.30 g/cm^3 para carbones con bajos contenidos de ceniza.

El tiempo de residencia tuvo un importante efecto sobre las densidades obtenidas a las diferentes temperaturas, un mayor tiempo de residencia genera también un cambio en la porosidad del material, el aumento de porosidad genera también una disminución en la densidad del material.

4.3.2 Análisis FT-IR

La figura 6 presenta los espectros FTIR de las muestras carbonizadas, CNO de referencia y la muestra original Cundinamarca. Se observó un comportamiento similar para todos los tratamientos, una tendencia de aumento en la intensidad de las bandas ubicadas cercanas a las

longitudes de onda 2150 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} , y una reducción en la intensidad de las bandas ubicadas en 1650 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} aproximadamente.

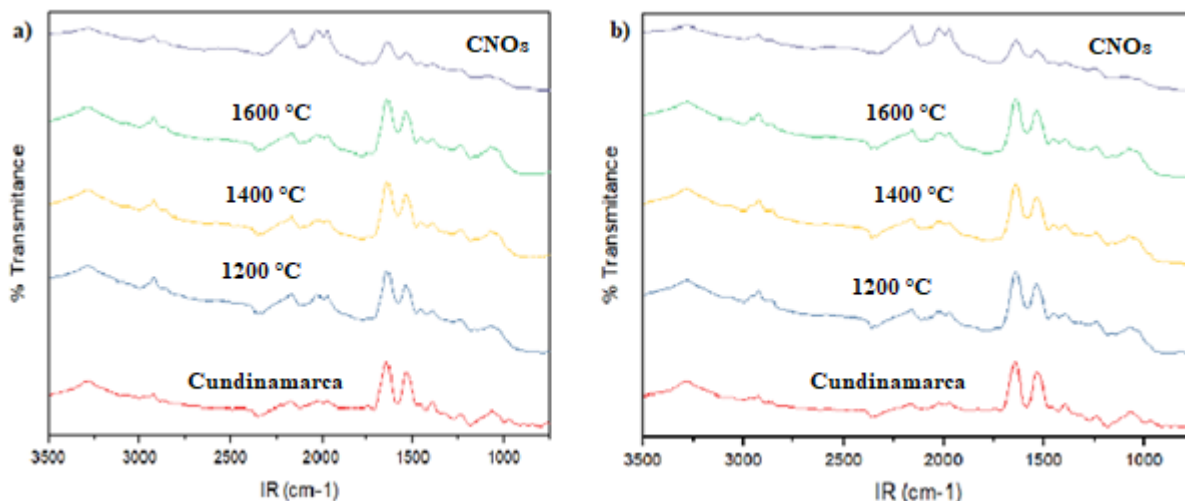


Figura 6. Espectros FT-IR de carbón original, carbonizados y CON, a) 1 hora y b) 2 horas.

Las bandas ubicadas entre 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} corresponden a la presencia de agua, alcoholes o aminas. A la muestra de Cundinamarca no se le retiró la humedad residual y por lo tanto presentó mayor intensidad en esta banda. En la banda 1050 cm^{-1} se encontraron principalmente los componentes de materia volátil y oxidable, compuestos con presencia de enlaces C-N, C-O y C-C. La intensidad de la banda desaparece con la carbonización, y decrece en la muestra de CNO. La banda 1500 cm^{-1} presentó alta intensidad en la muestra original y corresponde a grupos de alcanos principalmente. Tal como se observa, la intensidad de esta señal disminuyó con el tratamiento térmico en muestras carbonizadas y CNO's indicando que los alcanos presentes en la superficie fueron liberados.

Las bandas ubicadas entre los 2150 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , son las de mayor relevancia, ya que indican la presencia de grupos funcionales con enlaces dobles de carbono. En la banda 1650 cm^{-1} se encuentran principalmente enlaces dobles para cadenas de carbonos cortas, no propios de las CNO's, mientras que las bandas ubicadas entre 2150 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} corresponden a grupos funcionales con presencia de enlaces dobles o triples de cadena más larga y aromáticos, estructuralmente más similares a los compuestos deseados. La mayor la intensidad de estas bandas se encontró en la muestra CNO's y se presentó un aumento en la

intensidad de la señal para las muestras carbonizadas a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

4.3.3 Análisis de espectrometría RAMAN

La espectroscopía RAMAN muestra que el tratamiento térmico debe realizar un efecto en la configuración de los carbones excitando los electrones y pasándolos de un estado sp^3 a sp^2 . Esto se evidencia al comparar la intensidad de las bandas G y D, que son bandas características de las nanocebollas de carbono. La banda G se llama banda de desorden o hibridación sp^3 y se presenta alrededor de los 1600 cm^{-1} , mientras que la banda D se conoce como banda de grafitización o de hibridación sp^2 y se presenta aproximadamente en 1350 cm^{-1} (Malard et al, 2009). La tabla 4 presenta la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) para las distintas muestras obtenidas, lo que permite comprobar que existen efectos de grafitización con respecto a la muestra original del Carbón de Cundinamarca.

Tabla 3. Valores de la relación entre las intensidades de las bandas para las muestras tratadas.

Muestra	ID/IG	I2D/IG
Cundinamarca	0.218	0
1200°C, 1h	1.012	0
1200°C, 2h	0.891	0
1400°C, 1h	1.088	0
1400°C, 2h	1.114	0.133
1600°C, 1h	1.720	0.358
1600°C, 2h	1.652	0.225
CNO's 1400°C	1,675	0.878
CNO's 1600°C	1.030	0.306

Los resultados de la tabla 4 muestran que, en general, los valores de la relación ID/IG de la muestra carbonizadas y CNO's fueron mayores que el presentado por el carbón original sin tratar, lo que indica que el tratamiento térmico tuvo un importante un efecto de excitar los electrones pasándolos de un estado sp^3 a sp^2 . Para destacar que los carbonizados obtenidos a

1600 °C, 1h y 2 h presentaron valores cercanos y superiores a las CNO's obtenidos a 1400 y 1600 °C.

Al realizar un análisis sobre la intensidad de la banda de segundo orden 2D, que se presenta alrededor de los 2700 cm⁻¹, se observó que ésta no se manifiesta en todas las muestras tratadas. Para las muestras procesadas a 1200 °C 1 y 2 horas y a 1400 °C y 1 hora, no se observó ningún pico cercano asociable a esta banda o alguna desviación de la misma, tal y como se evidencia en las figuras 10 y 11.

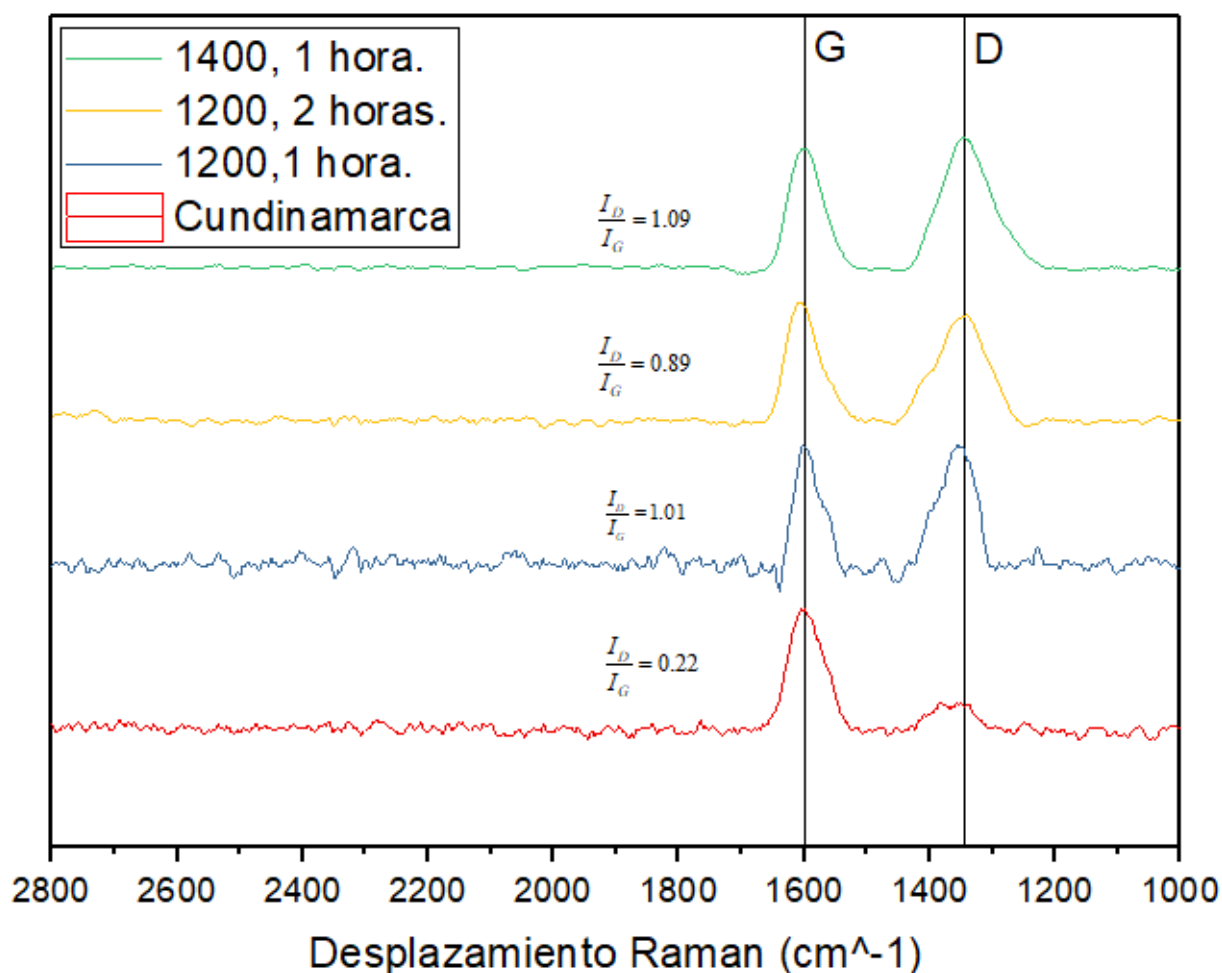


Figura 7. Comparación espectrografía RAMAN de muestras que no presentan banda 2D.

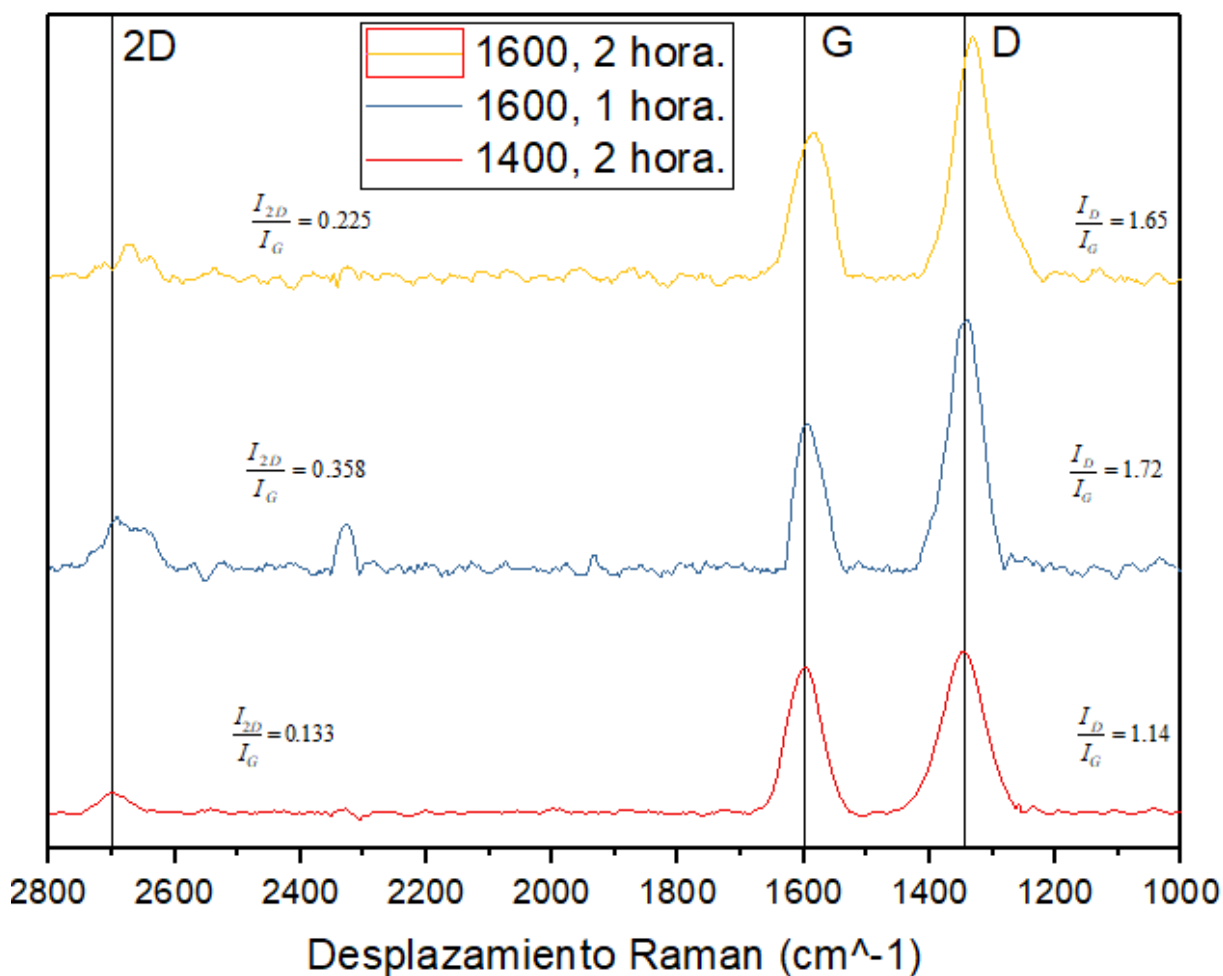


Figura 8. Comparación espectrografía RAMAN de muestras que presentan banda 2D.

La banda 2D está asociada a la distancia que hay entre las capas del grafeno. Cuando la intensidad del pico es muy alta se asocia a grafenos monocapa y a medida que el número de capas del grafeno aumentan, la intensidad del pico que se presenta es menor (Malard et al, 2009).

Para las muestras obtenidas a 1400 C, 2 horas y a 1600 C, 1 y 2 horas, se observa la banda 2D. De acuerdo con la relación de intensidad que existe entre la bandas 2D y G, es posible intuir que estas muestras formaron estructuras gráficas multicapa, consistente con los resultados obtenidos en las pruebas de amperovoltimetría cíclica. La ganancia de propiedad capacitiva de la muestra sugiere que existe un proceso de cambio de hibridación con formación de compuestos gráficas multicapa, de tipo nanocarbón. La presencia y eficiencia

en este proceso de producción de la nanocebolla, se encuentra muy ligada al ordenamiento de las moléculas de carbono.

Los nanodiamantes, homólogos al carbón del proceso presentan una distribución ordenada en sus cadenas de carbono, permitiendo una fácil formación a la estructura concéntrica y ordenada típica de la nanocebolla, la estructura del carbón mineral presenta mucha más aleatoriedad e impurezas, dando origen a compuestos grafénicos y con hibridación sp^2 diferentes a nanocebollas de carbono.

4.3.4 Análisis de capacitancia

La figura 7 muestra las áreas obtenidas en los ciclovoltamperogramas a una misma velocidad de barrido (20 mV). Los ciclovoltamperogramas obtenidos de las muestras carbonizadas presentan perfiles pseudorectangulares característicos de materiales capacitivos no farádicos,

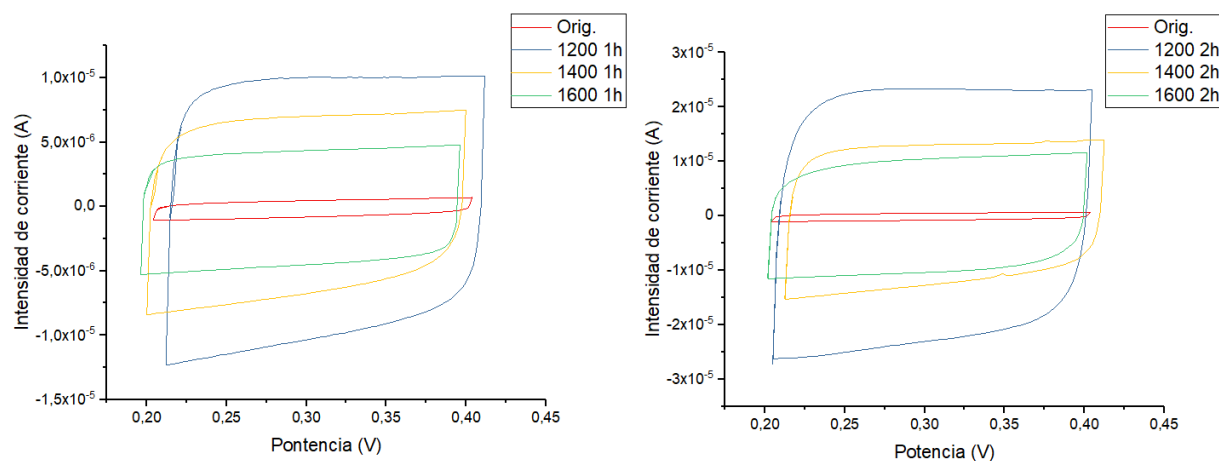


Figura 9. Voltapentogramas ciclicos a 20 mV/s para a) 1 hora y b) 2 horas para diferentes temperaturas.

La capacitancia específica para un determinado voltaje o velocidad de barrido se calculó mediante las ecuaciones 2 y 3 (Plonska-Brzezinska et al, 2012):

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2vm(E_2 - E_1)} \quad (2)$$

$$I_c = C_s v m \quad (3)$$

En la ecuación 2, la capacitancia es proporcional al área de los ciclovoltamperogramas, donde v corresponde a la velocidad de barrido (mV), $I(e)$ es la carga total como resultado de la integración de la corriente instantánea desde el potencial positivo hasta el potencial negativo y m la masa del material capacitivo.

En la ecuación 3, I_c es la corriente capacitiva, m es la masa del material agregado a la superficie del electrodo y v es la velocidad de barrido dispuesta para la prueba.

Como puede observarse en la figura 7, las áreas son mayores para muestras carbonizadas a baja temperatura y alto tiempo de residencia. Estas muestras presentaron una mayor capacitancia, lo que se relaciona con la alta porosidad que produce la exposición a temperaturas superiores, teniendo los materiales más porosos menores propiedades capacitivas.

La relación lineal entre la corriente en un punto pico representativo y la velocidad de barrido, permite obtener una capacitancia específica representativa mediante una regresión lineal de las 2 variables mencionadas. La figura 8 muestra los datos de capacitancia específica para la muestra original, carbonizados y CNOs obtenidos a 1400 y 1600 °C

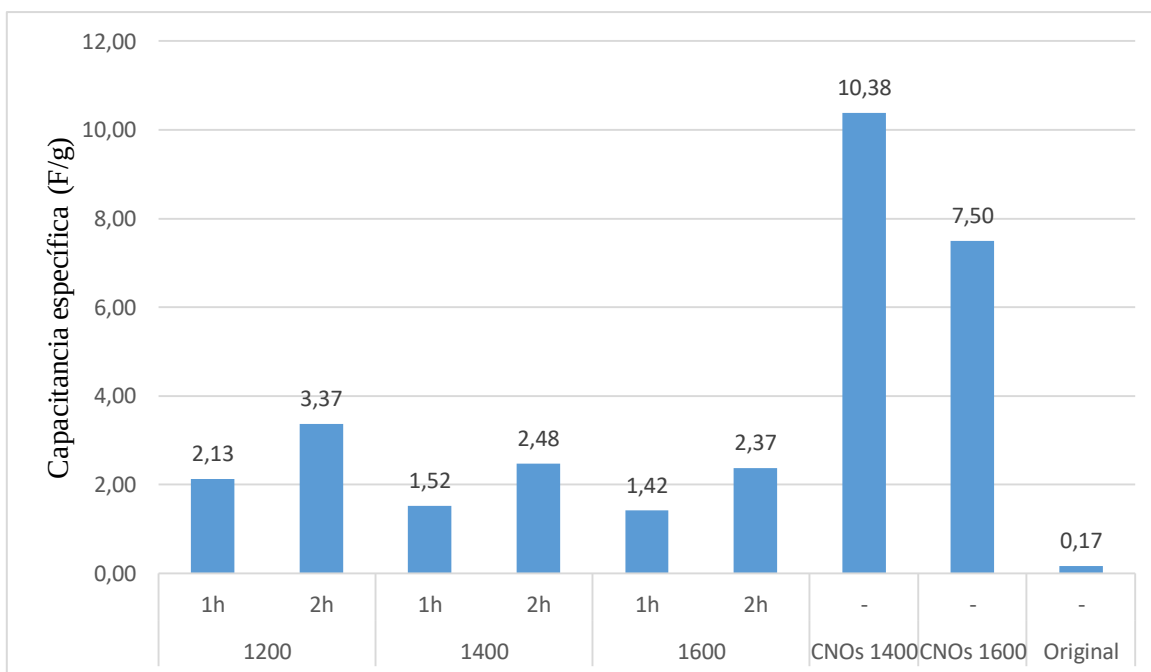


Figura 10. Capacitancia específica de muestras carbonizadas, CNO's y carbón original

Ocurrieron diferencias notables en las capacitancias de las muestras carbonizadas sometidas al tratamiento térmico. Se encontró que en general para sus capacitancias fueron significativamente mayores que la de la muestra original, Cundinamarca. Sin embargo, también sus capacitancias fueron significativamente menores que las muestras de CNO's obtenidas a las temperaturas de 1400 y 1600°C.

La Figura 9 muestra un ciclovoltamperograma comparativo entre las nanocebollas obtenidas a partir de nanodiamantes a 1400°C y 1600°C, en cuyo caso se obtuvo una capacitancia mayor para la muestra de 1400°C respecto a la de 1600°C. Estos resultados son similares a los encontrados en las muestras carbonizadas donde las muestras obtenidas a las temperaturas de 1200 y 1400 °C y 2 h presentaron mayor capacitancia que las obtenidas a 1600°C.

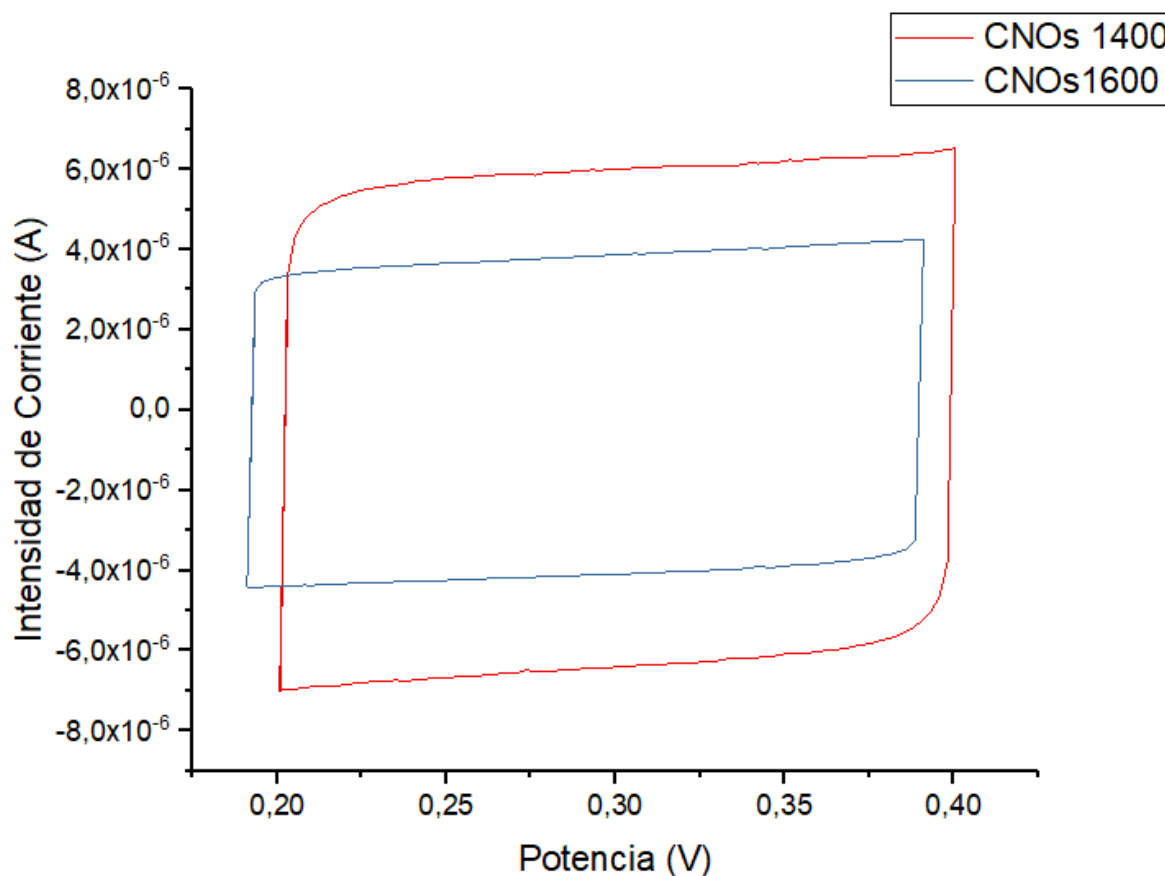


Figura 11. Ciclovoltapentogramas comparativos entre nanocebollas obtenidas a partir de nanodiamantes a 1400°C y 1600°C

4.3.5 Análisis TGA

Se realizó el análisis TGA para la muestra obtenida a 1600°C y 2 horas, la muestra original y CNO's a 1600 °C. En la figura 12 se observa el porcentaje de masa en función de la temperatura para las 3 muestras. Para todo el rango de temperatura la muestra original del carbón Cundinamarca presentó la mayor pérdida de masa respecto a las demás muestras, lo que corresponde a humedad, materia volátil y material oxidable.

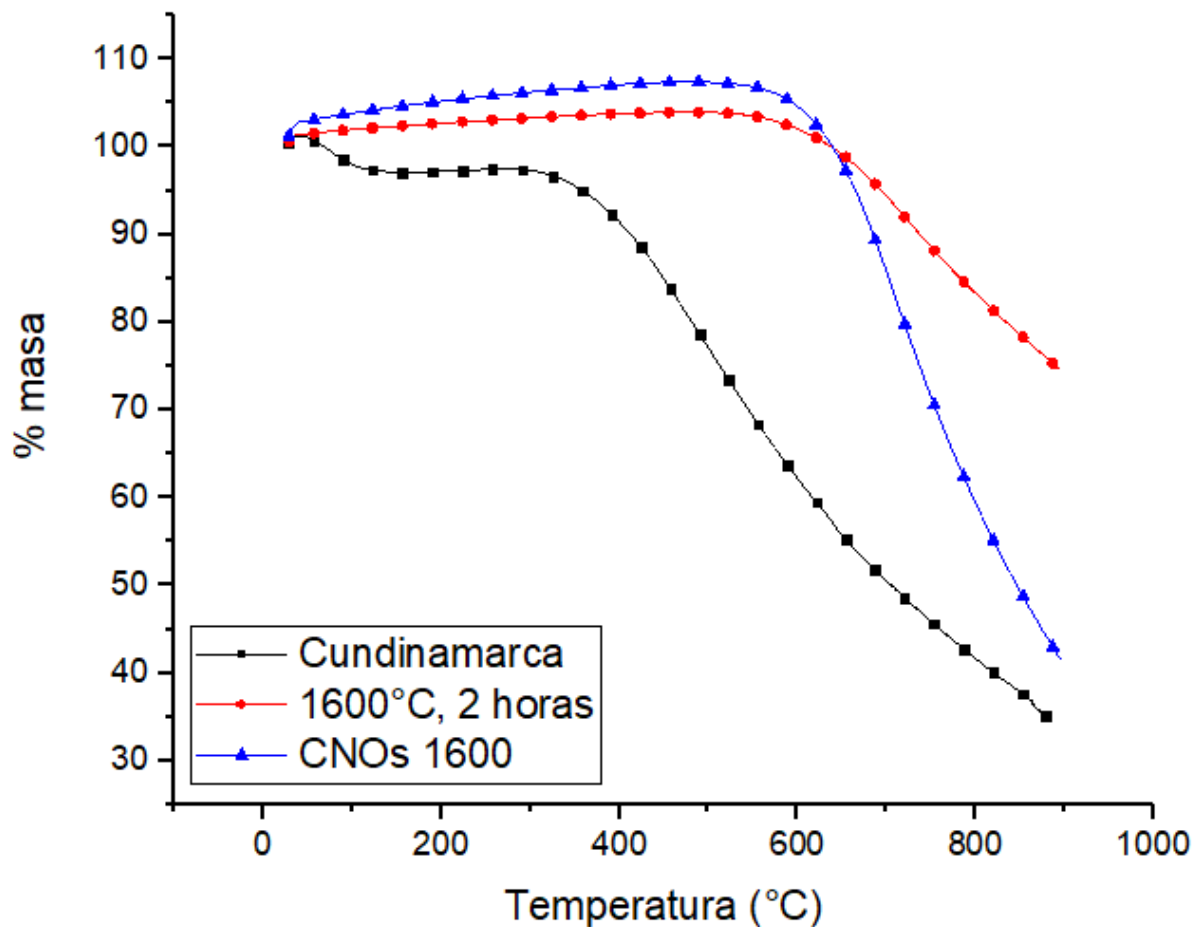


Figura 7. Masa residual (análisis TGA)

Las curvas de DTG se construyen utilizando la primera derivada de la curva TGA, tal como se observa en la figura 13. En esta curva se puede observar de forma más precisa los cambios en las pendientes de degradación de la muestra y las temperaturas en que inicia la degradación de un componente determinado de interés de la muestra.

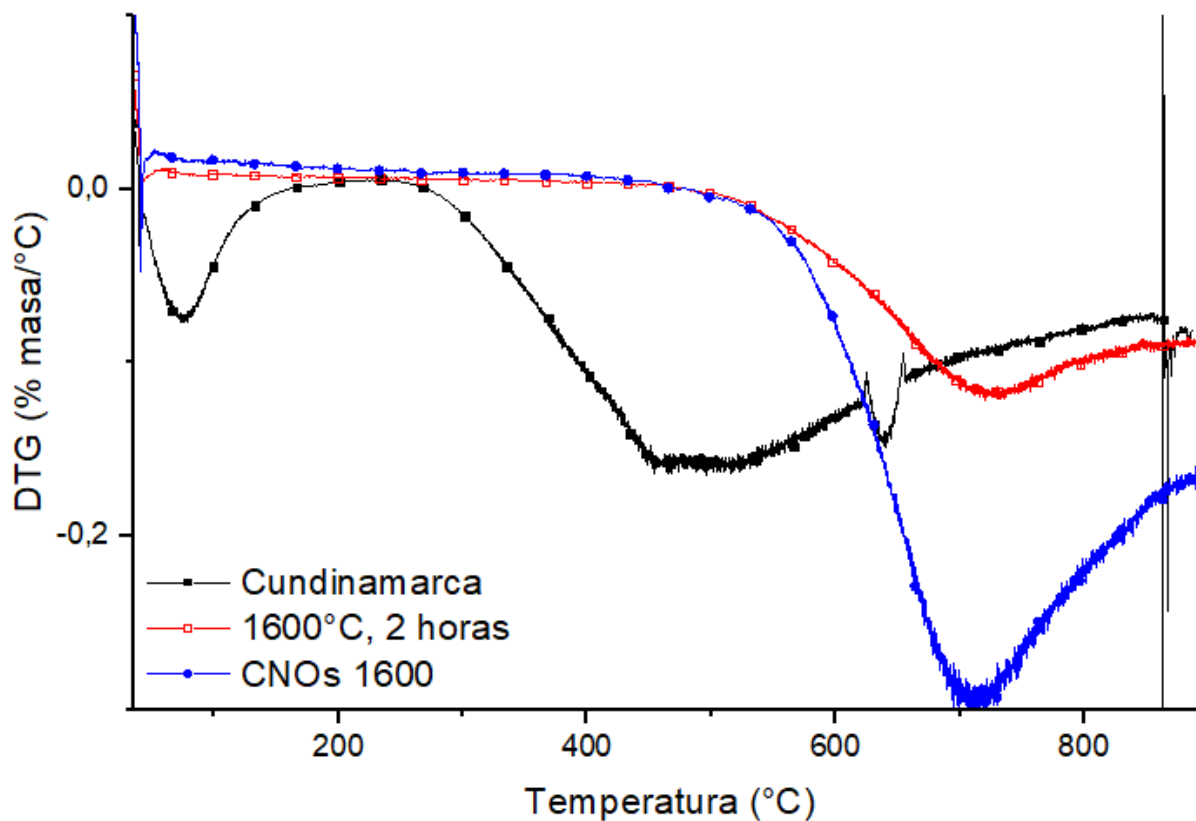


Figura 8. DTG de muestras

El carbón original Cundinamarca presentó 2 picos pronunciados a bajas temperaturas que corresponden a la humedad propia de la muestra de carbón y la segunda cercana a los 300 °C que corresponde a toda la material volátil y material oxidable presente en la muestra. Esta última fue eliminada por la simultaneidad de los procesos de combustión y pirolisis que ocurren dentro de la cámara. La muestra de CNOs procesada a 1600 °C no presenta estos picos, ya que se les eliminó la humedad y se oxidaron con anterioridad. Entre los 600 y 700 °C presentó el pico más pronunciado de degradación para las 2 muestras, que coincide con la temperatura de degradación para las nanocebollas de carbono.

La temperatura pico TP corresponde a la temperatura donde ocurre la máxima pérdida de masa de la muestra $(DM/DT)_{MÁX}$. En este punto la degradación del material fue máxima. La tabla 5 presenta los valores de TP y DM/DT de las tres muestras el carbón original comenzó a degradarse a la menor temperatura, seguido del CNO y por último el carbonizado. Lo

resultados anteriores significan que el carbón original fue el más reactivo a la degradación, seguido por el CNO's y finalmente el carbonizado. Las temperaturas de degradación de los CNO's y del carbonizado fueron cercanas, lo que significa que posiblemente su composición orgánica fue similar.

Tabla 4. Valores del punto máximo de degradación

Muestra	Tp (°c)	(dm/dt)_{máx.}
CNOs	712	-0.294
CARBONIZADO-1600	724	-0.117
CUNDINAMARCA	505	-0.158

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- El proceso de carbonización para sintetizar nanocebollas de carbono fue factible para la muestra originaria de la región de Cundinamarca.
- Las características del carbón a utilizar para obtener carbonizados deben ser de alto contenido de carbono fijo y baja concentración de cenizas (carbones ultra limpios, menos del 5% de cenizas).
- La temperatura fue una variable determinante en el proceso de producción de las nanocebollas. La temperatura de 1200°C produjo poco efecto en la hibridación de los carbones. Sin embargo, a la temperatura de 1600°C, se aprecia degradación de los carbones. Las condiciones más adecuadas para la producción de carbonizados se encuentran entre 1400 y 1600 °C, temperaturas en las cuales el tiempo de exposición ya no fue un factor determinante en la producción, pero sí en los procesos de degradación y descomposición.
- Las técnicas de caracterización de las muestras tratadas mostraron que se logró grafitización en las muestras. Adicionalmente las muestras obtenidas a 1400°C 2h, y 1600°C 1 y 2h presentaron formación de compuestos grafénicos multicapa, con gran presencia de grupos funcionales de enlaces dobles y aromáticos e importante ganancia de propiedades capacitivas.

5.2 RECOMENDACIONES

- Caracterizar las muestras por las técnicas SEM y TEM para observar profundamente la morfología de las capas.
- Utilizar carbones de mayor rango de tipo semiantracítico y antracíticos.
- Funcionalizar los carbonizados para mejorar sus características.

REFERENCIAS

- Barraza, J. & Mejía, I., (2009). Producción de carbones ultralimpios usando flotación burbujeante y lixiviación con ácidos. *Revista Facultad de Ingeniería*, (49), pp.50–60.
- Bu, I.Y.Y., (2014). Synthesis of graphitic carbon nano-onions for dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 105, pp.236–242.
- Butenko, Y. V. et al., (2005). Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71(7), pp.1–10.
- Chamorro, M.V. et al., (2008). Estudio de la combustión de carbones beneficiados provenientes de intercalaciones de las minas de la Jagua de Ibirico-Cesar mediante análisis termogravimétrico. , 6(1), pp.55–62.
- Geim, A.K., (2009). GRAPHENE: STATUS AND PROSPECTS. *Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology*, 324, pp.1–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19541989>.
- Gogotsi, Y., (2007). *Nanomaterials Handbook*, Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200685445>.
- Gogotsi, Y., (2015). Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials. *MRS Bulletin*, 40(12), pp.1110–1121. Available at: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769415002729.
- Han, F.D., Yao, B. & Bai, Y.J., (2011). Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(18), pp.8923–8927.
- Kötz, R. & Carlen, M., (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), pp.2483–2498.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87.
- Martinez K. (2017). Carbones Colombianos: Materia prima para la producción de Carbón Activado empleado en la adsorción de oro de soluciones cianuradas. Tesis Maestría Ingeniería Química, Universidad del Valle.

- Novoselov, K.S. et al., (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), pp.10451–10453. Available at: <http://www.pnas.org/content/102/30/10451.abstract>.
- Pastor, J. M., Jawhari, T., & Merino, J. C. (2003). Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la micro espectroscopia vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(3), 1-43.
- Plonska-Brzezinska, M. E., Lewandowski, M., Błaszcyk, M., Molina-Ontoria, A., Luciński, T., & Echegoyen, L. (2012). Preparation and Characterization of Carbon Nano-Onion/PEDOT: PSS Composites. *ChemPhysChem*, 13(18), 4134-4141.
- Quijandría, J. C., & Aramburu, V. S. (2016). Evaluación del carbón mineral para disminuir el contenido de azufre y mejorar su calidad. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalurgica y Geográfica*, 19(38), 61-66.
- Reinmuth, W. H. (1961). Theory of stationary electrode polarography. *Analytical chemistry*, 33(12), 1793-1794.
- Torres, A.; Rocha, J.; Melo, D.; Peña, R., (2015). *El Carbón de Colombia: ¿Quién gana? ¿Quién pierde? Minería, Comercio global y Cambio Climático* E. 3, ed., Bogotá.
- Zambrano Arévalo, A. M, (2014). *Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá).

ANEXO 1

Análisis Próximo, Último y Químico del carbón de Cundinamarca

 SERVICIO GEOLÓGICO COLOMBIANO República de Colombia	INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE ENSAYOS Y SERVICIOS	GLQ - 642 28-11-2012 F-LAB-PES-006 V.2
LABORATORIO DE CARBONES		pag 1 de 3
SOLICITANTE DIRECCION TELEFONO / FAX TIPO DE MUESTRA PROCEDENCIA SOLICITUD No.	PROYECTO INTERLABORATORIOS. SGC/ONAC gvela@ingehominas.gov.co Diag 53 No. 34-53 2200252 CARBON Mina La Camila (Nazareth Cundinamarca) 157-I de 30-10-2012	
ID MUESTRA REFERENCIA DEL CLIENTE Resultados en la muestra secada al aire: Humedad (105°C), % masa Índice de molienda Hardgrove Indice de Hinchamiento No Resultados en basa seca: Materia volátil, % masa Cenizas, % masa Carbono fijo (calculado), % masa Azufre, % masa Poder calorífico, Btu/lb Poder calorífico, J/g Carbono, % masa Hidrógeno, % masa Nitrógeno, % masa Oxígeno, % masa Resultados en la muestra cómo se recibe: Humedad total, % masa	41502-I PROYECTO INTERLABORATORIOS. SGC/ONAC NORMA ASTM 3,95 55 1½ 39,64 4,08 52,33 0,61 13816 32122 78,62 5,80 1,68 9,21 8,16 D 5142-09 D-409/D409M-09 D - 720-91-04 D 5142-09 D-5142-09 3172-07a D-4239-08 D-5865-04 D-5865-04 D - 5373-08 D - 5373-08 D - 5373-08 D - 3176-89(02) 3302M/3302M-09	

 SERVICIO GEOLÓGICO COLOMBIANO República de Colombia	INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE ENSAYOS Y SERVICIOS	GLQ - 642 28-11-2012 F-LAB-PES-006 V.2
LABORATORIO DE CARBONES		pag 3 de 3

ID MUESTRA	41502-I	NORMA ASTM
REFERENCIA DEL CLIENTE	PROYECTO INTERLABORATORIOS. SGC/ONAC	
Análisis Químico de Cenizas		D 4326-04
Resultados en las cenizas de carbón (750oC), % masa		
Silicio como SiO ₂	50,70	
Aluminio como Al ₂ O ₃	22,19	
Hierro como Fe ₂ O ₃	4,86	
Calcio como CaO	6,02	
Magnesio como MgO	0,83	
Sodio como Na ₂ O	0,89	
Potasio como K ₂ O	0,11	
Titanio como TiO ₂	1,56	
Fósforo como P ₂ O ₅	2,17	
Azufre como SO ₃	3,24	
Bario como BaO	0,03	
Estroncio como SrO	0,22	
Vanadio como V, mg/kg	179	

Notas

- Los resultados del presente informe corresponden exclusivamente a las muestras recibidas y no a otros materiales de la misma procedencia.
- El Laboratorio no se hace responsable de las posibles interpretaciones surgidas por la reproducción parcial del informe.
- La muestra se preparó bajo Norma ASTM D 2013-07.

Sonia Lucia Guerra L.
Química, MPQ-0112

Análisis Próximo y Último de los carbones utilizados.

No	No. De Referencia del Proyecto	RESULTADOS									
		7582 - 10ε1	7582 - 10ε1	7582 - 10ε1	3172-07a	5373-08	5373-08	5373-08	3176-09	4239 - 12a	5865-11a
		Humedad 107°C	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo (calculado)	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Oxígeno (calculado)	Azufre	Poder Calorífico Btu/lb
		%									
1	MUESTRA ANTIOQUIA	8.32	41.58	9.67	40.43	62.02	5.57	1.40	20.88	0.45	10679
2	MUESTRA ATLANTICO	5.14	28.93	26.53	39.40	52.80	4.42	1.14	13.76	1.36	9164
3	MUESTRA BOYACA	1.89	36.19	17.76	44.16	66.87	5.21	1.57	7.85	0.76	11848
4	PROYECTO CAUCA	1.10	19.41	16.77	62.71	73.14	4.24	1.39	3.16	1.30	12531
5	MUESTRA CUNDINAMARCA	3.95	39.64	4.08	52.33	78.62	5.80	1.68	9.21	0.61	13816
6	MUESTRA NORTE DE SANTANDER	1.14	33.80	4.53	60.53	80.58	5.50	1.57	7.18	0.65	14472
7	MUESTRA SANTANDER	2.42	40.78	11.96	44.84	67.03	5.45	1.52	6.70	7.34	12219
8	MUESTRA VALLE	1.19	36.12	28.17	34.51	56.64	4.99	1.06	7.93	1.21	10262

ANEXO 2

Tablas de Espectroscopía Infrarroja

Elaboradas por:

Francisco Rojo Callejas

Figura IR-1 Regiones básicas de un espectro de Infrarrojo

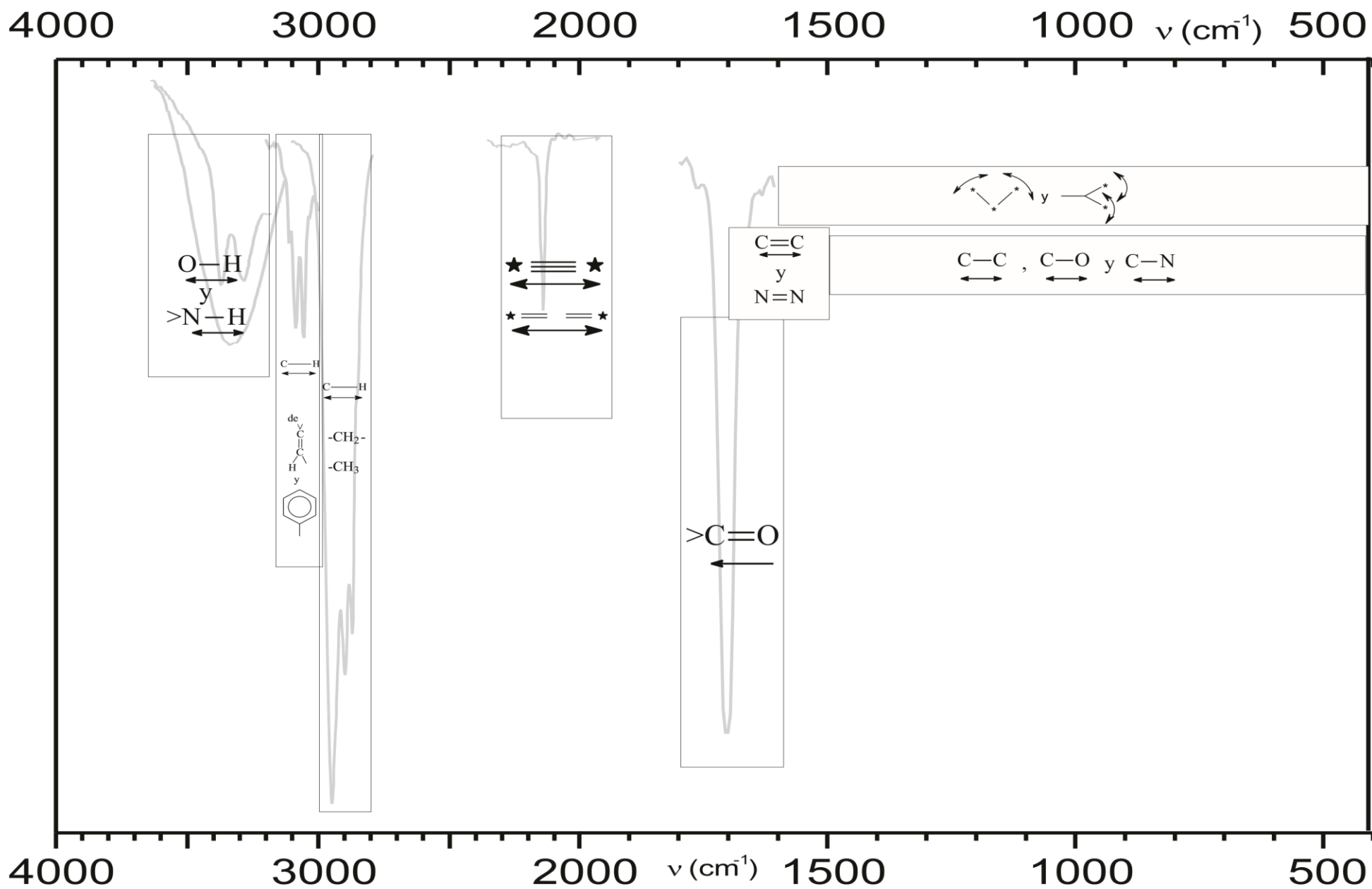


Figura IR-2 Algoritmo general de interpretación de espectros de IR

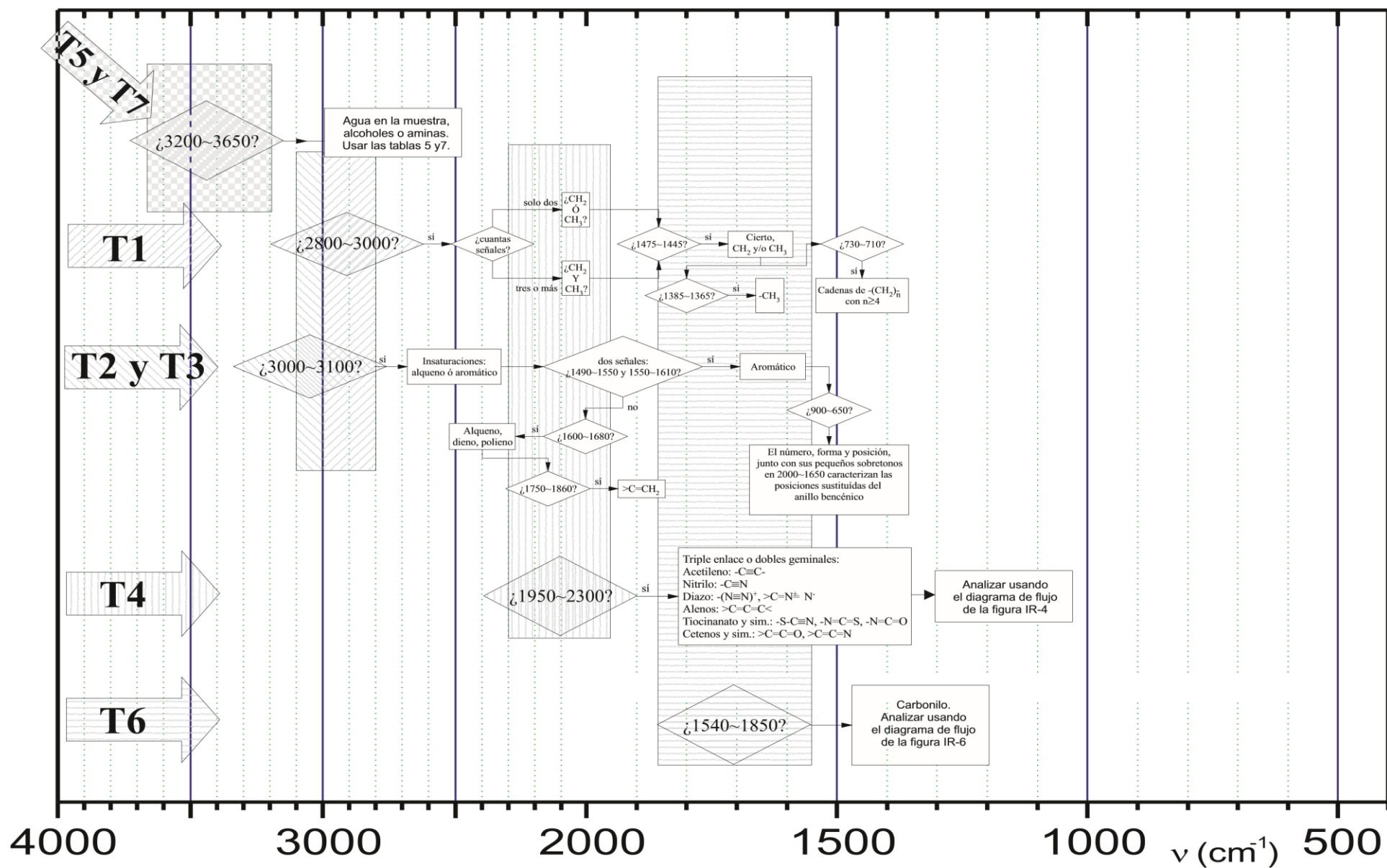
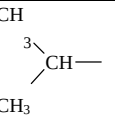
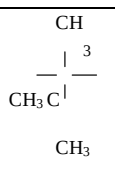


TABLA IR-I ALCANOS

Grupo	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidad c_{mol-l} · l cm⁻¹ h	Origen	Notas
(1) -CH ₃	2970~2950	ch 70	v _{as} -CH ₃	
	2880~2860	m 30	v _s -CH ₃	2830~2815 (ε 35~75) en -OMe. ausente en -OEt. 2730~2820 (ε 15~21) en -NMe. ausente en -NEt. 2820~2710 en metilendioxi.
	1470~1450	m < 15	δ _{as} -CH ₃	
	1385~1365	ch 15	δ _s -CH ₃	Doblete en gem-dimetilos (ver (5)-(7)). Junto a carbonilos ver (11)-(13).
(2) -CH ₂ -	2935~2915	ch 75	v _{as} -CH ₂ -	
	2865~2845	ch 45	v _s -CH ₂ -	
	1470~1445	m 8	tijera -CH ₂ -	1445 en ciclopentanos. 1450 en ciclohexanos. Se desplaza por hiperconjugación (ver (14)-(16)).
	730~710	ch 3	rocking -(CH ₂) _n -	Presente cuando n≥4. Ocasionalmente como doblete en sólidos. Mas alto a menor n. Propilo 743~734; Etilo 790~770. El -CH ₂ - también tiene bandas de flexión en ~1300 (ε≈1). Los espectros de sólidos con cadenas largas y grupos polares terminales (ácidos, ésteres, amidas) muestran una serie de bandas regulares entre 1350~1180.
(3) 	2890 1340	débil débil	v CH δ CH	sin uso práctico sin uso práctico
(4) -(CH ₂) ₄ -O-	742~734 1170		rocking de -CH ₂ -	corresponde a la banda en 720 de (2).
(5) 		ch. mas débil que el doblete de 1380 (ε≈15).	esqueleto	Un doblete en 1380 sugiere grupos gem-dimetilo; la confirmación se realiza por la vibración del esqueleto (5)-(7).
	1145	ch "	"	Hombro en 1145 de la de 1170.
(6) 	1255	ch "	"	Posición mas estable que la de la banda en 1210.
	1210	ch "	"	También absorbe en 930~725.

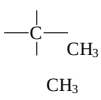
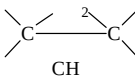
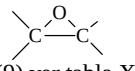
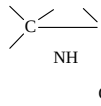
(7) C cuaternario 	1195	ch	"	"	De estas dos la de 1195 es mas estable. la señal en 1215 es un hombro de la primera.
	1215	ch	"	"	
(8) 	3050	m		$\nu_{as} CH_2$	Ausente en anillos sin $-CH_2-$
	1020~1005	m	20~80	esqueleto	Normalmente obstruido por señales fuertes de otro tipo.
(9) ver tabla XI  H (H)	3000		20~60	ν CH metino	Se deslaza hasta 3040~3030 al incrementar la tensión del grupo epoxi. p. ej. unido a ciclopentanos.
	3050		30	$\nu_{as} CH_2$ metileno	
10) 	3050			$\nu_{as} CH_2$	
(11) O-CO-CH ₃	1380~1365	Caracterizado por su alta intensidad. Al acetilar la banda en 1380 se vuelve mas intensa que la de 1460. Lo mismo ocurre con acetatos de enol y fenol. Ocasionalmente se vuelve doblete.			
(12) -CO-CH ₃	1360~1355	Se deslaza a frecuencias menores que la flexión usual de CH ₃ (1380). Señal aguda e intensa. La flexión asimétrica permanece en su posición usual (1460). pero se deslaza en los terpenos (1420~1425).			
(13) -COOCH ₃	1440~1435	δ_{as} -CH ₃ . También con bandas en 1135. 1155. 790~760.			
	1365~1356	δ_s -CH ₃			
(14) -CH ₂ -CO-	1440~1400	La flexión de todos los metilenos activos se observa como una serie de bandas intensas y agudas entre las bandas comunes de 1465 a 1380. Lo mismo ocurre con -CH ₂ -SO ₂ - y otros. La integración de la intensidad pudiera proporcionar el número de metilenos activos.			
(15) -CH ₂ -C=C- -CH ₂ -C≡C-	1445~1425	No es muy intensa. Los dobles enlaces pudieran ser de aromáticos. La intensidad disminuye aún mas si el -CH ₂ - está entre dos enlaces múltiples (dobles o triples).			
(16) -CH ₂ -N ⁺	1440~1400	El -CH ₂ - adyacente al N ⁺ también se deslaza como los dos anteriores. Si aparecen nuevas bandas al convertir la amina en sal. entonces se sabe que hay grupos -CH ₂ -N-.			

TABLA IR-II ALQUENOS

1. Frecuencias de estiramiento C-H (ϵ entre paréntesis).

A) $=CH_2$	3080. m(30) 3000~2975. m	$\nu_{as} CH_2$ $\nu_s CH_2$	Las bandas por encima de 3000 sugieren la presencia de insaturados $=CH-$ (alquenos. aromáticos). La banda de 3000~2975 se traslapa con los alcanos.
B) $=\overset{H}{C}$	3020. m	$\nu C-H$	

2. Señales de estiramiento C=C y de flexión =C-H. afectadas por el tipo de sustituyente

Tipo	$\nu C=C$	Sobretono de la flexión fuera del plano δCH .	Flexión en el plano δCH .	Flexión fuera del plano δCH .
C) vinilo terminal $R-CH=CH_2$	1660~1620 m (40)	1860~1800 m (30)	1420. m (10~20). Se encima con las señales de CH_2 de alcanos. (14)-(16) 1300. m~ancho	990. ch (50) y 910 ch (110); Incluye las flexiones simétrica y asimétrica de los 3 H.
D) metileno terminal $\begin{array}{c} \diagup R_1 \\ \diagdown C CH_2 \\ R \\ 2 \end{array}$	1665~1645 m (35)	1800~1750 m (30)	1415. m (10~20). Misma región de tabla I. (14)-(16).	890. ch (100~150). Flexión asimétrica.
E) cis. disustituído $\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C & C \\ & / & \diagdown \\ R & & R_2 \\ 1 & & \end{array}$	1660~1620 m (10)		1415. m (10~20)	730~675. m (40). Ocasionalmente dudoso. En cíclicos aparecen varias bandas semejantes entre 800~650 ($\epsilon \approx 50 \sim 100$). difícil asignarlas.
F) trans. disustituído $\begin{array}{c} H & & R_2 \\ & \diagdown & / \\ & C & C \\ & / & \diagdown \\ R & & \\ 1 & & H \end{array}$	1680~1660 ancho (2)			965. ch (100). Flexión asimétrica de los H.

G) trisustituído	$ \begin{array}{c} R_2 \backslash R_3 C C / \\ R / \quad \backslash \\ 1 \quad \quad H \end{array} $	1680~1660 ancho~m		840~800. ch (40). Los cíclicos dan dos señales entre 850~790.
H) tetrasustituído	$ \begin{array}{c} R_2 \backslash R_3 C C / \\ R / \quad \backslash \\ 1 \quad \quad R_4 \end{array} $	1680~1660 ancho. intenso cuando está unido directamente a O ó N.		No hay. pero los CH ₂ contiguos (>C=C-CH ₂) se pueden detectar por su flexión (Tabla I. (15)).

3. Dobles enlaces conjugados

Grupo	ν C=C	δ C-H (fuera del plano)
I) Dieno	1650 y 1600	La conjugación influye poco. En ocasiones la banda trans de 965 sube a 990. La banda cis aparece en 720. a veces como un prupo.
J) Trieno	1650 y 1600; en ocasiones solo una banda y en otras la de 1600 aparece como un hombro de 1650.	
K) Polieno	Banda ancha en 1650~1580	

TABLA IR-III AROMÁTICOS

Posición	Intensidad ϵ	Origen	Notas
1) 3100~3000	Menos de 60	Estiram C-H y combinaciones	En algunos aromáticos la banda principal está debajo de 3000 cm ⁻¹
2) 2000~1660. varias bandas. ver figura IR-1	Baja. ~5	Sobretono de las flexiones fuera del campo C-H y combinaciones	Grupo de 2 a 6 bandas pequeñas. característico del patrón de sustitución. comparar con fig. IR-3. si necesita ampliar concentre la muestra. Los carbonilos ocultan estas señales.
3) 1600~1580 1500~1490	Variable. menos de 100. La señal de 1600 en ocasiones es mas intensa que la correspondiente (1680-1620) de alquenos	Nucleo bencénico	Usualmente 1500 es mas intensa que 1600. Conjugado con dienos da otra señal en 1580. Los sistemas condensados absorben en 1650-1600 y dos bandas en 1525-1450.

Flexiones fuera del plano (debajo de 900 cm^{-1})

Bandas muy intensas. $\epsilon \approx 100$ a 500 . El número, forma e intensidad relativa depende de los hidrógenos libres. como lo muestra la fig. IR-3. Para piridinas y similares se usa la misma tabla. el heteroátomo se considera entonces un sustituyente.

Flexiones en el plano ($1225\sim 950\text{ cm}^{-1}$)

Estas señales son solo complementarias. pues los estiramientos C-C, C-N y C-O caen en la misma región. Aparecen varias señales en función del número de hidrógenos. Señales débiles, pero agudas, que pueden aumentar significativamente en presencia de grupos polares.

Sustituyentes en:	
1-	1175~1125. 1110~1070. 1070~1000
1:2-	1225~1175. 1070~1000 (doblete). 1000~960
1:3-	1175~1125. 1110~1070. 1070~1000
1:4-	1225~1175. 1070~1000 (doblete)
1:2:3-	1175~1125. 1110~1070. 1070~1000. 1000~960
1:2:4-	1225~1175. 1175~1125. 1070~1000 (doblete). 1000~960
1:3:5-	1175~1125. 1070~1000