

Análisis comparativo del alquitrán de hulla y el aceite de antraceno como materias primas para la elaboración breas mediante análisis convencionales previos y la técnica de cromatografía de masas con espectroscopia de gases (GC-MS)

Comparative analysis of coal tar and anthracene oil as raw materials for the production of pitches by means of conventional pre-analysis and gas chromatography-mass spectrometry (gc-ms).

M.C. Juanita Yazmín Guevara Chávez; Dr. Jorge Carlos Ríos Hurtado; Dr. Sergio Enrique Flores Villaseñor; M.C. Fatima Pamela Lara Castillo; M.C. Griselda Berenice Escalante Ibarra

Facultad de Metalurgia UAdeC Unidad Norte
Carretera 57 Km 5 s/n colonia estancias, C.P. 25710. Monclova Coahuila

Correo electrónico: juquevarac@uadec.edu.mx

Resumen

El uso de subproductos de procesos industriales para la obtención de nuevos materiales avanzados de carbono ha adquirido mucho auge en los últimos años. En el presente trabajo, se caracterizó muestras carbonosas de alquitrán de hulla y aceite de antraceno procedentes de Industrial Minera México (IMMSA) planta Nueva Rosita, Coahuila por las técnicas convencionales de materiales de carbono como lo son: análisis elemental, solubilidad en diferentes solventes y rendimiento en carbono. Se identificó cualitativamente la presencia de compuestos orgánicos y su tiempo de retención, para lo cual, se utilizó la técnica de cromatografía de gases con espectroscopia de masas (CG-MS) con el propósito de evaluar el valor comercial las materias primas según la identificación de componentes, para una posterior fabricación de materiales carbonosos avanzados con mayor impacto industrial, como lo son las breas. Esta técnica es ideal para la separación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. Una vez realizada la caracterización por CG-MS para las materias primas anteriores, se realizó un análisis comparativo entre los resultados obtenidos y factores determinantes, como los análisis convencionales para identificar cual es la óptima en la preparación de breas de alto impacto industrial para su aplicación en fibras de carbono, la industria del acero y el aluminio.

Palabras Clave: subproductos, alquitrán, antraceno, breas, materiales carbonosos.

Abstract

The use of by-products of industrial processes to obtain new advanced carbon materials has become very popular in recent years. In the present work, carbonaceous samples of coal tar and anthracene oil from Industrial Minera Mexico (IMMSA) Nueva Rosita, Coahuila plant were characterized by conventional techniques of carbon materials such as: elemental analysis, solubility in different solvents and carbon yield. The presence of organic compounds and their retention

time were qualitatively identified, for which the technique of gas chromatography with mass spectroscopy (GC-MS) was used to evaluate the commercial value of raw materials according to the identification of components, for a later manufacture of advanced carbonaceous materials with greater industrial impact, such as pitches. This technique is ideal for the separation of volatile and semi-volatile organic compounds. Once the characterization by GC-MS was performed for the above raw materials, a comparative analysis was carried out between the results obtained and determining factors, such as conventional analysis to identify which is the optimum in the preparation of high industrial impact pitches for application in carbon fibers, steel, and aluminum industry.

Keywords: by-products, tar, anthracene, pitches, carbonaceous materials.

Introducción

Los materiales de carbono son valorados como los más apropiados para ser usados como componentes elementales que soportan altas temperaturas y fuertes cambios, por ejemplo, en electrodos de grafito, ánodos de carbono o materiales compuestos de carbono en frenos de aviones. En la actualidad, cerca del 85-90% de la producción total de carbón se utiliza para generar energía eléctrica, mientras que el resto se destina para la obtención de coque (Granda y Menéndez, 2004).

En general, se observa que, los materiales carbonosos muestran excelentes propiedades refractarias en condiciones no oxidantes, siendo uno de los materiales más resistentes a la corrosión, y completamente inerte en disoluciones ácidas, alcalinas, salinas y en disolventes orgánicos. Por lo tanto, el alquitrán de hulla y el aceite de antraceno son materias primas que pueden presentar propiedades idóneas para convertirse en la antesala de una gran gama de materiales avanzados de carbono, lo cual, puede comprobarse mediante la técnica de CG-MS (Venancio, 2018).

El alquitrán se considera un subproducto en la obtención de coque. El proceso de coquización se diseña y optimiza en función de los requerimientos cualitativos, económicos y estratégicos del coque siderúrgico. Su formación se gesta en la zona del horno donde el carbón se encuentra en estado plástico. En esa zona se generan vapores, que mezclados con otros gases se dirigen hacia la bóveda del horno, atravesando el material carbonoso situado en la zona central. Estos gases y vapores constituyen la base que dará lugar al alquitrán primario. Una vez en la bóveda del horno, el alquitrán primario se mezcla con los gases sobrecalentados que se desprenden en la zona de coque, alcanzando todo el conjunto temperaturas superiores a 600-700 °C. En estas condiciones, los componentes del alquitrán primario experimentan una serie de transformaciones fisicoquímicas que conducen a la formación de especies térmicamente más estables (pirólisis secundario). Los compuestos con heteroátomos, abundantes en el alquitrán primario, se descomponen en gran parte formando H_2O , SH_2 , y NH_3 . El alquitrán pasa a tener una composición netamente aromática, como consecuencia de este grado de carbonización más avanzado, denominándose ahora alquitrán de alta temperatura. (Granda y Menéndez, 2004).

El aceite de antraceno se considera una fracción pesada de la destilación de alquitrán de hulla por tratamiento con aire, lo cual induce reacciones de polimerización y condensación entre sus componentes, esto surge a partir de la conversión de aceite de antraceno y formación de breas sintéticas que se gesta aproximadamente entre los 270 y los 400 °C, por lo tanto, constituye el 30 % del alquitrán deshidratado, su uso convencional se dirige a la producción de negro de carbono.

Se puede concluir entonces, que el aceite de antraceno es un hidrocarburo aromático policíclico de 3 a 5 anillos a temperatura ambiente se trata de un sólido incoloro que sublima fácilmente. (Menéndez, 2018)

La cromatografía se estudia como una técnica de separación de los componentes, de una mezcla, haciéndolo pasar a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil. En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas, así mismo acoplada a Espectrometría de Masas se considera como una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles.

La técnica de GC-MS se compone de: el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas; el cromatógrafo de gases utiliza una columna capilar que depende de las dimensiones de la columna (longitud, diámetro, grosor de capa), así como las propiedades de fase (5 % fenilpolisiloxano). La diferencia en las propiedades químicas, de las moléculas en una mezcla, causa que estas moléculas sean separadas cuando la muestra cruza la longitud de la columna. Por lo tanto, necesitan diferentes tiempos (tiempo de retención) para salir del cromatógrafo de gases, esto permite al espectrómetro de masas capturar, ionizar, acelerar, desviar y detectar las moléculas ionizadas de forma separada. Para realizar esto, el espectrómetro de masas divide cada molécula en fragmentos ionizados, y detecta estos fragmentos mediante su relación masa- carga, estos dos componentes, aplicados en conjunto permiten un grado más fino de identificación de sustancias, que cada instrumento utilizado por separado.

Metodología Experimental

Las muestras de alquitrán de hulla y aceite de antraceno inician con una preparación previa de homogenización, deshidratación y molienda. Luego se caracterizan por las técnicas convencionales para materiales de carbono (análisis elemental, ensayos de solubilidad y rendimiento en carbono), aunque no se describen en este apartado; en la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos como punto de partida, para que se analice el comportamiento de las materias primas mediante la técnica CG-MS, y de esta manera, se podrá comprobar la posibilidad de obtener

breas de alta calidad, para aplicaciones de mayor impacto, en la industria del acero y aluminio. (Venancio, 2018).

Tabla 1. Composición en peso del alquitrán de hulla y el aceite de antraceno según las técnicas convencionales.

Materia prima	C (%wt)	H (%wt)	O (%wt)	N (%wt)	S (%wt)	IT (%wt)	IQ (%wt)	INMP (%wt)	RC (%wt)
Alquitrán	88	5.78	4.46	1.06	0.70	2.50	0.90	1.13	20
Aceite de antraceno	92.2	4.0	1.8	1.5	0.5	4.07	----	0.3	17.12

*IT insolubles en tolueno

*INMP insolubles en n-metil-2-pirrolidona

*IQ insolubles en quinolina

*RC rendimiento en carbono

En la **Tabla 1** se observó que, tanto en el alquitrán de hulla como en el aceite de antraceno según el análisis elemental, el carbono es el elemento principal seguido del hidrógeno, que son, los principales elementos para obtener el índice de aromaticidad, lo que define su comportamiento para convertirse en la antesala de materiales avanzados de carbono. En el análisis de rendimiento en carbono, se muestra porcentajes bajos en ambas muestras, sin embargo, es suficiente para que estas, después de un tratamiento térmico sufran una transformación y se convirtieran en brea de buena calidad. Para el análisis de insolubles se valoran las partículas que son arrastradas por el alquitrán de hulla y el aceite de antraceno, son insolubles en solventes químicos poderosos; la presencia de estos puede favorecer o no, dependiendo de la aplicación final de la brea según el material de procedencia. Para una brea con aplicación en ánodos/electrodos, los insolubles favorecen, por el contrario, para una brea rica en mesofase para su uso en fibras, los insolubles perjudican, debido a que inhiben el crecimiento y aglomeración de la mesofase, el análisis de la fracción insoluble se puede eliminar o disminuir durante un tratamiento térmico con atmosfera controlada y presión constante (Diez, 2013).

El análisis por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-MS) se realizó en un equipo AGILENT-7890A equipado con espectrómetro de masas AGILENT-MS 5975C y automuestreador 7693A.

Las muestras de alquitrán de hulla se diluyen (1.9 mg de muestra en 2 mL de diclorometano) y se filtran por filtros hidrofóbicos de 0.45 micras de poro, tras lo cual el análisis se realizó por triplicado. Así mismo las de aceite de antraceno se diluyen (8.5 mg de muestra en 8.5 mL de diclorometano) y se filtran por filtros hidrofóbicos de 0.45 micras de poro, tras lo cual el análisis de igual manera se realizó por triplicado.

La Caracterización se realizó bajo las siguientes condiciones: una fase estacionaria HP-5MS (5 % fenil-metilpolisiloxano), una columna de 30 metros x 0.25 mm DI x 0.25 μ m, volumen de inyección de 1 μ L, caudal del gas portador de 1.2 mL/min, la temperatura del inyector será de 300 °C, temperatura de la línea de transferencia 280 °C, temperatura fuente/cuadrúpulo de 230 °C/150 °C, temperatura del horno de 50 a 300 °C, programa de temperatura 0 min a 50 °C, 4 °C/min hasta 300 °C, 15 min a 300 °C, barridos de pesos moleculares de 50 a 500 uma, y retraso de solvente (Solvent delay) de 2.5 min. Para la identificación de los picos además de la literatura, se contó con las bibliotecas NIST08, Wiley7n y Wiley275.

Resultados y Discusión

CG-MS para muestras de alquitrán de hulla

Se observó que los 122 productos mayoritarios de compuestos identificados por la técnica de CG-MS en el Alquitrán de hulla dan como resultado la integración de 45 picos mayoritarios como consecuencia de tres inyecciones replicadas perfectamente. El patrón de alquilación de aromáticos observados en el alquitrán de

hulla, con la sustitución del alquilo de los compuestos aromáticos a baja temperatura, se extiende con el compuesto aromático matriz de abundancia relativamente baja. **La Figura 1** corresponde al cromatograma resultante es el promedio de las tres inyecciones de los iones totales del alquitrán de hulla, donde se observó que de los picos totales se identifican los compuestos más abundantes, mostrando el resultado de la integración de los 45 picos mayoritarios en la **Figura 1**.

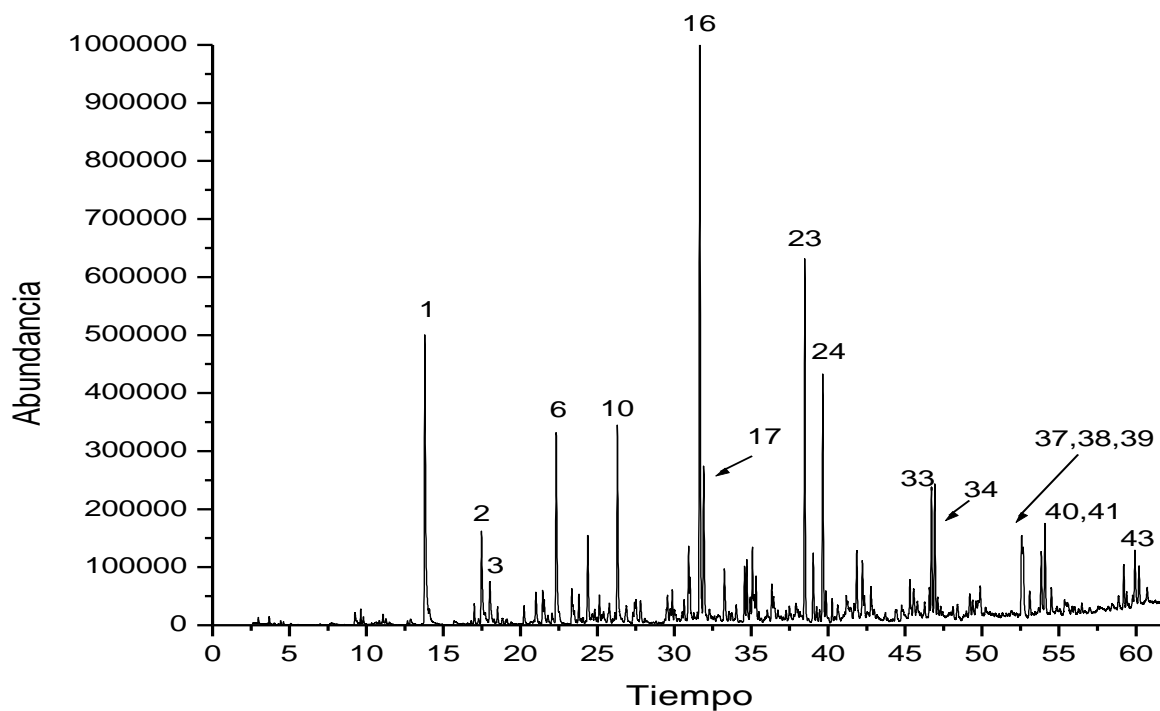


Figura 1. Cromatograma del alquitrán de hulla según la medición de sus iones totales. Los componentes detectados se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2. Componentes detectados en el alquitrán de hulla por el análisis de CG-MS.

No. Pico	Nombre o Tipo	Tiempo de Retención (minutos)	Área Total
1	Naftaleno	13.80	27823983
2	2-Metilnaftaleno	17.48	9597134
3	1-Metilnaftaleno	18.02	4828314
4	Dimetil naftalenos	21.02	2860391
5	Dimetil naftalenos	21.45	2398621
6	Acenaftileno	22.34	17348648
7	Alcano ramificado	23.81	2175378
8	Dibenzofurano	24.38	7959915
9	Alcano ramificado	25.14	2121378
10	Fluoreno	26.31	17621493
11	Metil dibenzofurano	27.81	2352598
12	Metil fluoreno	29.56	2298782
13	Alcano ramificado	29.87	2131699
14	Dibenzotiofeno	30.94	5446180
15	Alcano ramificado	31.03	2915349
16	Fenantreno	31.66	46837182
17	Antraceno	31.92	12882306
18	Carbazol	33.26	5287394
19	Metil fenantreno	34.58	3899143
20	Metil fenantreno	34.72	4737516
21	4H-Ciclopenta[def]fenantreno	35.08	5550371
22	Metil fenantreno	35.31	3528452
23	Fluoranteno	38.49	26998738
24	Pireno	39.65	18933968
25	Benzonaftofurano	39.86	2253846

No. Pico	Nombre o Tipo	Tiempo de Retención (minutos)	Área Total
26	11H-Benzo[a]fluoreno	41.86	6112499
27	11H-Benzo[b]fluoreno	42.23	5156623
28	Benzofluoreno isómero	42.78	2531677
39	Benzonaftotiofeno	45.32	2912194
30	Benzofenantreno	45.56	3421588
31	Benzonafto tiofeno	45.81	2101808
32	Benzo[ghi]fluoranteno	46.58	2037751
33	Benzantraceno	46.71	10258941
34	Criseno	46.94	10729594
35	Metil benzantraceno	49.20	2465956
36	Cyclopentapireno	49.89	3234620
37	Benzo[j]fluoranteno	52.58	7340305
38	Benzo[b]fluoranteno	52.68	5790661
39	Benzo[k]fluoranteno	53.10	2334359
40	Benzo[e]pireno	53.86	4325841
41	Benzo[a]pireno	54.10	6903404
42	Perileno	54.50	2046797
43	Benzo[ghi]perileno	59.22	3600909
44	Benzocriseno	59.94	5459609
45	Antantreno	60.21	3.475.261

El efecto del disolvente se eliminó en el proceso cuantitativo. Los tipos de compuestos principales detectados por el equipo incluyen: naftaleno, fenantreno, fluoranteno, naftaleno, pireno, fluoreno, acenaftileno. Mismos que indican la composición altamente aromática en el alquitrán de hulla, por lo cual, los materiales

carbonosos que contienen compuestos orgánicos como los que se describen en este apartado son los únicos materiales del mercado que poseen una gama tan amplia de estructuras y propiedades (Zeng y col., 2020). Por lo cual, podrán ser extremadamente fuertes, duros y resistentes, o bien, blandos y dúctiles. Muchos materiales carbonosos serán altamente porosos presentando grandes áreas superficiales. La línea base se eleva entre el pico 2 y 45, lo que refleja la complejidad de la muestra con muchos isómeros estructurales.

CG-MS para muestras de aceite de antraceno

Para el aceite de antraceno la CG-MS se empleó como técnica cualitativa, donde se observa la presencia de compuestos orgánicos y el tiempo de retención para cada compuesto presente en la muestra. El efecto del disolvente se eliminó en el proceso cualitativo, los compuestos principales detectados por el equipo incluyen: fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, acenafteno y flouoreno. La línea del pico 17 releja la presencia exacta del antraceno comparada con el patrón primario del mismo donde se corrobora su tiempo de retención. Este está constituido, mayoritariamente, por hidrocarburos aromáticos policíclicos de 3 a 5 anillos. La línea base se eleva entre el pico 6 y el 50, lo cual, se atribuye a la presencia de muchos isómeros estructurales por lo cual se trata de una muestra orgánica compleja.

La **Figura 2** corresponde al cromatograma resultante del promedio de las tres inyecciones de los iones totales del aceite de antraceno, donde se detectaron los picos más abundantes. La **Tabla 3** muestra el resultado de la integración de los 50 picos mayoritarios.

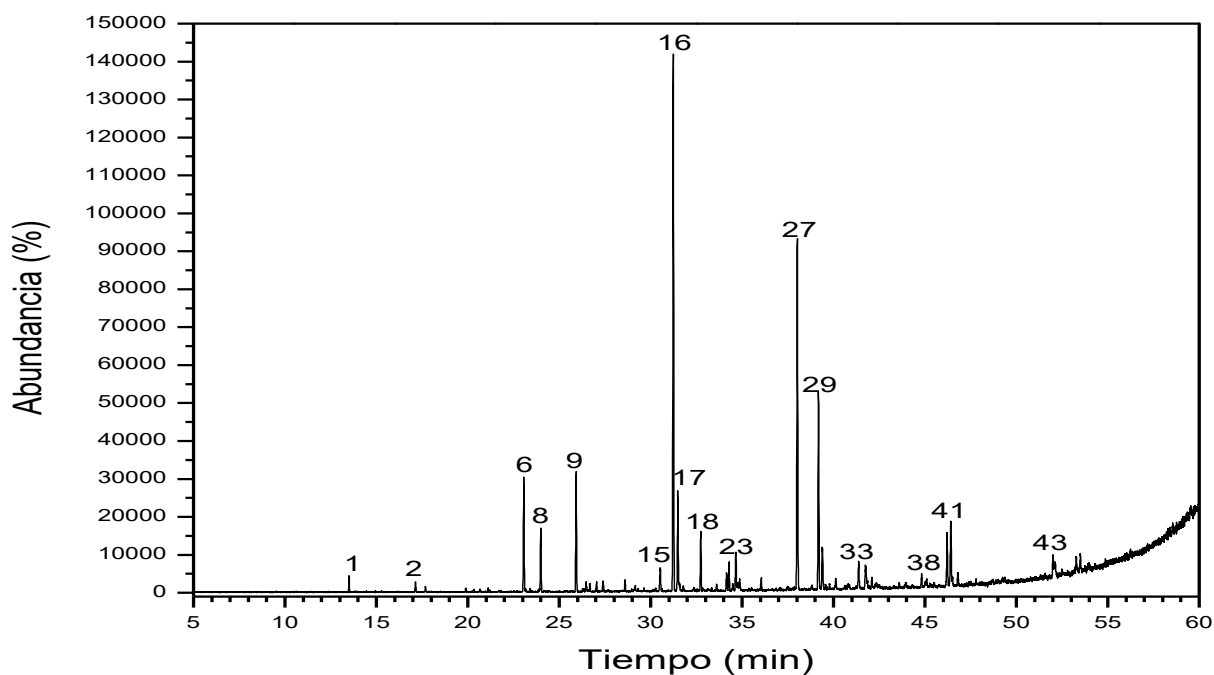


Figura 2. Cromatograma del aceite de antraceno según la medición de sus iones totales. Los componentes detectados se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3. Componentes detectados en el aceite de antraceno por el análisis de CG-MS.

No. Pico	Nombre o Tipo	Tiempo de Retención (minutos)	Área (%)
1	Naftaleno	13.53	0.47
2	2-Metil-Naftaleno	17.16	0.37
3	1-Metil-Naftaleno	17.70	0.19
4	Bifenilo	19.90	0.16
5	Dimetil Naftaleno	21.13	0.13
6	Acenafteno	23.07	3.64
7	Difenilmetano	23.16	0.11

No. Pico	Nombre o Tipo	Tiempo de Retención (minutos)	Área (%)
8	Dibenzofurano	24.00	2.09
9	Fluoreno	25.93	3.83
10	Metil-Bifenil	26.68	0.3
11	Metil-Dibenzofurano	27.05	0.36
12	Dihidro-Antraceno	28.60	0.4
13	Metil-Fluoreno	29.16	0.28
14	Dimetilnaftofurano	30.28	0.17
15	Dibenzotiofeno	30.53	1.15
16	Fenantreno	31.26	17.88
17	Antraceno	31.50	3.78
18	Carbazol	32.75	2.35
19	Dihidro-Acridina	33.61	0.34
20	Metil Fenantreno/Antraceno	34.16	0.88
21	Metil Fenantreno/Antraceno	34.29	1.1
22	Metil Fenantreno/Antraceno	34.5	0.33
23	Ciclopenta [def] fenantreno	34.66	1.78
24	Metil-fenantreno	34.88	0.53
25	Metilcarbazol	35.52	0.12
26	Fenil-Naftaleno	36.05	0.66
27	Fluoranteno	38.04	13.61
28	Fenaleno [1,9-bc] tiofeno	38.82	0.33
29	Pireno	39.19	8.56
30	Benzonaftofurano	39.79	0.31
31	Metil-Pireno	40.8	0.4
32	Benzocarbazol	40.88	0.26

No. Pico	Nombre o Tipo	Tiempo de Retención (minutos)	Área (%)
33	Benzo [a] fluoreno	41.38	1.78
34	Benzo [b] fluoreno	41.76	1.87
35	Dihidro-Benzantraceno	42.1	0.76
36	Trifenilo	43.96	0.45
37	Dihidrocriseno	44.3	0.18
38	Benzo [b] nafto [2,1-d] tiofeno	44.82	0.84
39	Benz [a] antraceno	46.22	3.46
40	Criseno	46.42	3.57
41	Benzo (b) carbazol	46.5	0.56
42	Cyclopenta [a] pireno	49.25	0.35
43	Benzo [j] fluoranteno	52.01	1.58
44	Benzo [b] fluoranteno	52.13	1.58
45	Benzo [k] fluoranteno	52.52	0.31
46	Benzo [e] pireno	53.28	1.08
47	Benzo [a] pireno	53.51	1.21
48	Perileno	53.92	0.33
49	Indenopireno	58.56	0.36
50	Benzo [ghi] perileno	59.53	0.29

Discusión y comparación de las materias primas

La técnica analítica CG-MS se empleó para la separación, identificación y cuantificación de compuestos volátiles y semivolátiles por su bajo peso específico en el alquitran de hulla y el aceite de antraceno, de esta manera, se logró identificar los principales componentes orgánicos que se encuentran en ambas muestras,

arrojando una similitud en los resultados, por lo cual, se puede atribuir que tanto el alquitrán como el antraceno presentan las mismas posibilidades de transformarse en breas de buena calidad, esto se debe a que, las dos materias primas son subproductos derivados del proceso de coquización para la fabricación de coque (combustible necesario para la industria siderúrgica). Y el antraceno representa aproximadamente el 30 % del alquitrán de partida, ya que, la formación de este se gesta en la destilación fraccionada del alquitrán de hulla a temperaturas superiores a los 400 °C.

Lo que podría diferenciar según las referencias analizadas y los análisis previos de este trabajo son las caracterizaciones convencionales como lo son el rendimiento en carbono y los ensayos de solubilidad principalmente (Predeanu y col., 2019). Según sus características principales y aromaticidad, los resultados de ambos materiales carbonosos permite definirlos como materias primas idóneas para formar breas que a su vez pueda convertirse en materiales avanzados de carbono de alto impacto industrial para aplicaciones en la industria del alumnino y en la fabricación de fibras de carbono.

Conclusiones

- La técnica de CG-MS permite conocer los compuestos presentes en las materias primas carbonosas mediante el análisis cualitativo y la identificación de los compuestos que se encuentren en mayor proporción.
- El análisis de cromatografía permitió la identificación de 45 compuestos presentes en mayor abundancia en el alquitrán de hulla, donde se encontró con proporción: fenantreno, fluoranteno, naftaleno, pireno, fluoreno, acenaftileno entre otros que se encuentran en menor proporción.
- En el análisis CG-MS permitió la identificación de 50 compuestos mayoritarios presentes en el aceite de antraceno, entre los más abundantes

están: fenantreno, fluoranteno, pireno, acenafteno, fluoeno, entre otros que se encuentran en menor proporción.

- Finalmente, tanto el alquitrán de hulla y el aceite de antraceno al presentar componentes muy similares según lo arrojado por la técnica CG-MS, se concluye que, para la elaboración de breas es necesario contemplar análisis convencionales como lo son el rendimiento en carbono y el fraccionamiento de insolubles que es el factor determinante a la hora de definir el campo de aplicación de las breas procedentes de estas materias primas.

Referencias bibliográficas

1. Granda, M., & Menéndez, R. (2004). *Materiales avanzados a partir de carbón*. Oviedo, España. INCAR-CSIC/CIEMAT.
2. Diez Nogues N., (2013). Tesis Doctoral: *Preparación y Activación de Fibras a partir de Breas de Antraceno*, Universidad de Oviedo, España. Pp. 7-10.
3. Choi, J.Y. and S.J. Park. (2015). Effect of manganese dioxide on supercapacitive behaviors of petroleum pitch-based carbons. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 29:408-413.
4. Menéndez, R. (2014). Los materiales de carbono ante los nuevos retos tecnológicos, en *Asociación Española de Científicos*. España
5. Venancio, L. (2018). Tesis Maestría: *Preparacion y caracterizacion de breas enriquecidas en mesofase para su aplicación en fibras de carbono*. Facultad de Metalurgia UAdeC. Monclova, Coahuila.
6. Singh M., Vander Wal R. (2021). Carbon - carbon composites: Effect of graphene size upon the nano-micro - structure and material properties. USA, *Carbon Trends* 4: 100061.

7. Mohammed S., Khan M., Rahatekar S.(2020). Manufacturing carbon fibres from pitch and polyethylene blend precursors: a review, *Journal of Materials Research and Technology* 9(4):7786–7806.
8. Shimano H., Seunghyun K., Young-Pyo J., Koji N., Jin M., and Seong-Ho Y. (2019). Shortening Stabilization Time Using Pressurized Air Flow in Manufacturing Mesophase Pitch-Based Carbon Fiber, *Polymers*.
9. Puente D., Ing. López J., Perea A. (2020). La Brea de Alquitrán de Hulla como materia prima para la Obtención de Nanocápsulas de Grafeno, *CienciAcierta*, 61.
10. Predeanu S., Dragoescu F., Gonzalez Z., Alvarez P., Granda M., Menendez R., Acevedo B., Melendi S., Gryglewicz G., Fernandez J., Slavescu V. (2019). Microwave heating as a novel route for obtaining carbon precursors from anthracene oil. *Fuel Processing Technology*. 192: 250-257.
11. Gonzalez Z., Acevedo B., Predeanu G., Sorin M., Dragoescu F., Slavescu V., Fernandez J., Granda M., Gryglewicz G., Melendi S. (2021). Graphene materials from microwave-derived carbon precursors, *Fuel Processing Technology* 217:106803.
12. Zeng X., Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I., Wang F., Han Z., Xu G. (2020). Recent progress in tar removal by char and the applications: A comprehensive analysis. *Carbon Resources Conversion*. 3:1–18.
13. Liu J., Chen X., Xie Q., Liang D., Controllable synthesis of isotropic pitch precursor for general purpose carbon fiber using waste ethylene tar via bromination-dehydrobromination. *J Clean Prod*. 271:122-498.
14. Camporredondo J.; Martínez R.; García A.; Garza M.; Sifuentes C. (2012). Contribuciones fundamentales para el desarrollo tecnológico de materiales avanzados de carbono a partir de alquitrán de hulla, *PROSPECTIVA* 10. 2: 7-12. Universidad Autónoma del Caribe.