

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA**



**DESPOLIMERIZACIÓN DE MEZCLA DE CARBONES VENEZOLANOS DE  
DISTINTO RANGO CON RESIDUOS PLÁSTICOS EN PROPORCIONES VARIABLES  
ASISTIDA POR MEZCLAS DE SOLVENTES ORGÁNICOS**

**Tutor: Dr. Manuel Martínez**

**Trabajo Especial de Grado  
Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Narlha  
Carolina Muñoz Solórzano, para  
optar al título de Licenciada en  
Química.**

**Caracas, Diciembre de 2008**

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: ***“Despolimerización de mezcla de carbones venezolanos de distinto rango con residuos plásticos en proporciones variables asistida por mezclas de solventes orgánicos”***. Presentado por la Br. Narlha Carolina Muñoz Solórzano, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Prof. Manuel Martínez S.  
(Director)

---

Prof. Grony Garbán  
(Jurado)

---

Prof. Guillermo Arribas  
(Jurado)



## Agradecimientos

*A Dios por haberme guiado correctamente en esta fracción del largo camino que es la vida, por haber sido mi apoyo, mi pilar, mi amigo y soporte para entender, aceptar y olvidar los tropiezos encontrados, pero por sobre todo por cada día darme fuerzas, esperanzas e ilusiones para mejorar como ser humano aceptando lo que puedo y lo que no puedo cambiar.*

*A mis papas por haber colaborado de una u otra forma en este aprendizaje nuevo que es la universidad, por apoyarme en mis estudios y darme de la oportunidad de haber llegado a donde hoy me encuentro. Por aceptar mis decisiones y orientarme hacia el mejor camino, por aconsejarme por mi bien, y aunque no lo dijeran creer que yo llegaría a este día tan importante.*

*A mi hermano Aingeru, por ser más que un hermano, un amigo, pienso que la vida nos dio una segunda oportunidad al regresarte a mi vida y unir nuestros caminos para apoyarnos, valorarnos y querernos por encima de todas las cosas que puedan y vayan a suceder. Te admiro por ser no sólo una excelente persona, sino un excelente y brillante profesional y científico que seguramente llegará tan lejos como tus sueños, tu seguridad y tu inteligencia te lleven. Te adoro manito.*

*A mi hermano Zigor, porque aunque no te tengo físicamente, has estado en mi corazón en cada paso que he dado, recordando tu elocuencia y tu alegría que de niña me hacía reír, tú me demostraste que eres capaz de lograr lo que te propongas por encima de cualquier barrera, y hoy en donde estas has logrado ser alguien sin nada que esconder, temer u olvidar, eres simplemente tú, y siendo tú conseguiste tu propia felicidad. Espero que tu vida y la mía un día se unan nuevamente para disfrutar de esta alegría que hoy embarga mi corazón por un logro alcanzado.*

*A Fernando por ser mi apoyo incondicional en todo momento, por ayudarme a centrarme cuando la desesperación y la impaciencia me agobian, por darme la oportunidad de darme cuenta de que Dios trae al mundo a seres excepcionales y los coloca en nuestra vida para regalarnos un pedacito de cielo aquí en la tierra. Gracias por ser mi amigo, mi confidente, mi amor, mi alegría y mis ganas de luchar para que un día juntos construyamos una vida en conjunto, gracias a nuestro esfuerzo, honestidad, constancia y amor mutuo. Gracias por ser tan especial y comprensivo, me faltarían palabras para describirte y expresar todo lo que en este tiempo has hecho por mi. Te amo.*

*A mis amigas/os Egdylu, Miriam, Mauris, Jaqueckeline, Alpha, Eliceth, Carla, Mariak, Karina, Palma, Mariana, Osmay, Leo y Luis Miguel. Por haberme acompañado todos estos años, por haber compartido a su lado los años más especiales y significativos de mi vida, hasta la actualidad, por sus risas, por su apoyo, por su cariño, porque cada uno es un mundo diferente y gracias a ustedes hoy en mi corazón un pedacito de mi lleva su nombre.*

*A mi tutor Prof. Manuel, por haber confiado en mi cuando sentí que quizás no se abriría otra puerta, por haberme abierto la puertas de su laboratorio y haberme permitido desarrollar este proyecto del cual me siento muy complacida por el esfuerzo realizado. Gracias por enseñarme que la mejor cualidad para alcanzar el éxito en*



*cada cosas que realizamos, es la paciencia, el saber esperar y entender que el momento correcto no enseña que las cosas sólo llegan a nuestra vida cuando estamos realmente preparados y no cuando nuestras ansias desean alcanzarlo. Gracias por ser como un papá para mí, por sus consejos, por hacerme reír en los momentos difíciles, por haberme escuchado y haberme ayudado y orientado a culminar esta etapa de mi vida. Gracias por ser una excelente persona.*

*Al profesor Ramón por haberme ayudado y estimado todos los años que estuve en su laboratorio, por darme la oportunidad de crecer como estudiante y como persona a su lado, por todo lo aprendido y los gratos momentos que compartí a su lado. Gracias por siempre preocuparse por mí y por mi carrera por nunca dejar que me desanimara y siguiera adelante.*

*A todos los profesores (Marylorena Araujo, Ledezma, Mariana Graterol, Alejandro Olguín, José Méndez entre otros) que siempre me estimaron y que me dieron la oportunidad de aprender de su experiencia, conocimiento y sabiduría, no sólo para crecer como futura profesional y estudiante, sino para crecer desde adentro donde los sentimientos más puros y especiales de cada uno de ellos hoy quedarán arraigados a mi.*

*A mis compañeros de Campo, sin excepción cada uno cumplió un papel importante en nuestra travesía por los 20 días, por su palabras de aliento, por su manera de ser tan natural y espontánea que hizo que la compañía fuera amena y alegre y me permitiera, al regresar a mi casa no sólo haber tenido 19 compañeros sino ahora tener 19 amigos, les deseo el mayor de los éxitos a los largo se su vida personal y profesional.*

*A mis jurados el Prof. Guillermo y el Prof. Grony por haber colaborado con este proyecto, por ceder una parte de su tiempo a evaluar el desempeño del mismo, para que se desarrollara de la mejor forma posible. Gracias por sus consejos y acotaciones que forman parte importante de toda la investigación.*

*A la Universidad Central por ser más que una casa de estudios, un segundo hogar, que albergó los momentos más felices de mi juventud, por haberme ayudado a madurar, crecer y a evolucionar como persona.*

*A todos gracias por su colaboración y formar parte de esta fracción del largo camino de mi vida.*



## RESUMEN

A fin de evaluar el efecto de la adición de polímeros sobre el rendimiento en la despolimerización de carbones de diferente rango en presencia de la mezcla NPM/Tetralina como solvente, se desarrolló un diseño multifactorial que permitió correlacionar todas las variables presentes en la despolimerización. Se utilizaron dos carbones (Guasare y Cerro Pelado), dos polímeros (polipropileno y caucho), dos proporciones de mezcla (1:3 y 3:1). Además, se ensayó la presencia o no de una amina (m-fenilendiamina) como aditivo en el sistema. Se mantuvieron fijas la temperatura (250°), el solvente (mezcla 1:1 v/v tetralina/NMP) y el tiempo de ensayo (2 horas). Los resultados arrojaron que los mejores rendimientos de despolimerización se encontraban al emplear el sistema carbón de Cerro Pelado-caucho (41-51%). Todas las experiencias realizadas con polipropileno arrojaron rendimientos sustancialmente menores. Las mejores condiciones de despolimerización se presentan con el carbón de Cerro Pelado, utilizando caucho como polímero, en una proporción 1:3, y en presencia de amina, de manera general, indicando que el rango de madurez del carbón está ejerciendo un efecto importante. Sin embargo, la tendencia observada para los sistemas carbón/polímero se mantuvo al emplear el carbón de Guasare. Dentro de los resultados se observa que el efecto de la proporción empleada y la presencia de la amina están regidos por el polímero empleado, siendo relevante la proporción 1:3 carbón:polímero y la presencia de la amina al emplear el mejor polímero mencionado, caucho. De igual forma, al evaluar el efecto de sinergia del sistema carbón/polímero se obtuvo que la conjugación carbón de Cerro Pelado/caucho es el sistema que mayor sinergia presenta (41-51%) en comparación con los resultados teóricos esperados (31-34%).



## ÍNDICE GENERAL

	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
2.1. <i>Objetivo general</i> .....	6
2.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	6
<b>3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
3.1 <i>Definición del carbón</i> .....	6
3.2. <i>Origen del carbón</i> .....	7
3.3. <i>Composición del carbón</i> .....	11
3.3.1 <i>Composición química del carbón</i> .....	11
3.3.2 <i>Composición morfológica del carbón</i> .....	13
3.4. <i>Clasificación: variedades y tipos de carbón</i> .....	14
3.5. <i>Estructura del carbón</i> .....	17
3.6. <i>Extracción de la fracción soluble del carbón</i> .....	21
3.6.1 <i>Factores que controlan la extracción del carbón</i> .....	24
3.6.2 <i>Adición de polímeros y desechos durante la extracción del carbón</i> .....	26
3.7. <i>Antecedentes a nivel mundial</i> .....	30
3.8. <i>Antecedentes a nivel nacional</i> .....	33
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	35
4.1. <i>Etapas de pre-laboratorio</i> .....	36
4.2. <i>Tratamiento físico-químico</i> .....	36
4.1.1 <i>Tratamiento de carbones</i> .....	36
4.1.2 <i>Tratamiento de los residuos plásticos</i> .....	37
4.3. <i>Extracción del sistema carbón/polímero</i> .....	37
4.4. <i>Medidas de hinchamiento</i> .....	38
<b>5. Resultados y discusiones</b> .....	41



5.1. Efecto de la mezcla de solventes sobre la estructura del carbón.....	36
5.2. Efecto de la presencia de aditivos sobre el rendimiento de la extracción.....	44
5.1.1 Efecto de la estructura del polímero sobre los rendimientos del carbón de Cerro Pelado.....	45
5.2.2 Efecto de la presencia de la m-fenilendiamina (m-pda) sobre los rendimientos del carbón de Cerro Pelado.....	49
5.2.3 Efecto de la variabilidad de las proporciones carbón de Cerro Pelado/polímero sobre el rendimientos de las extracciones.....	51
5.2.4 Efecto de la estructura del polímero sobre los rendimientos del carbón de Guasare.....	52
5.2.5 Efecto de la presencia de la m-fenilendiamina (m-pda) sobre los rendimientos del carbón de Guasare.....	53
5.2.6 Efecto de la variabilidad de las proporciones carbón de Guasare/polímero sobre los rendimientos de las extracciones.....	54
5.3 Co-relación entre los rendimientos de extracción teóricos y experimentales para los sistemas carbón:polímero.....	55
5.4 Relaciones estadísticas para evaluar la estimación de los efectos de cada variable en sistema carbón:polímero.....	59
6. <b>Conclusiones</b> .....	65
7. <b>Recomendaciones</b> .....	67
8. <b>Bibliografía</b> .....	68
9. <b>Apéndice</b> .....	74



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Desarrollo esquemático del proceso de formación del carbón.....	10
<b>Figura 2.</b> Proporciones aproximadas de las dos matrices del carbón.....	11
<b>Figura 3.</b> Estructura en dos matrices del carbón.....	19
<b>Figura 4.</b> Modelos estructurales propuestos para el carbón.....	19
<b>Figura 5.</b> Co-licuación de carbón con PE y PEE .....	29
<b>Figura 6.</b> Esquema para la co-despolimerización del carbón-polímero.....	40
<b>Figura 7.</b> Relación en los índices de hinchamiento para los carbones de Cerro Pelado y Guasare.....	44
<b>Figura 8.</b> Ecuación para la descripción del proceso de interacción polímero:carbón..	47
<b>Figura 9.</b> Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Cerro Pelado:Polipropileno bajo proporciones variables.....	50
<b>Figura 10.</b> Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Cerro Pelado:Caucho bajo proporciones variables.....	50
<b>Figura 11.</b> Rendimientos de extracción para el sistemas carbón de Cerro Pelado:polímero en proporciones variables.....	52
<b>Figura 12.</b> Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Guasare:Polipropileno bajo proporciones variables.....	53
<b>Figura 13.</b> Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Guasare:Caucho bajo proporciones variables.....	54
<b>Figura 14.</b> Rendimientos de extracción para el sistema carbón de Guasare:polímero en proporciones variables.....	55
<b>Figura 15.</b> Ecuación para el cálculo del porcentaje de conversión esperado del sistema.....	56





<b>Figura 17.</b> Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero.....	57
<b>Figura 18.</b> Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Guasare:polímero en proporciones variables.....	59
<b>Figura 19.</b> Diagrama de pareto para la estimación de los efectos experimentales.....	63
<b>Figura 20.</b> Reactor utilizado en los ensayos.....	77
<b>Figura 21.</b> Sistema de filtrado al vacío para separar el residuo del extracto soluble.....	77
<b>Figura 22.</b> Residuo de carbón lavado con metanol.....	78
<b>Figura 23.</b> Extractos solubles obtenidos en el proceso de despolimerización.....	78
<b>Figura 24.</b> Residuo insoluble separado para cuantificar los rendimientos de las extracciones.....	79



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> <i>Características más importantes de los tipos de carbón.....</i>	11
<b>Tabla 2.</b> <i>Grupos macerales más comunes en el carbón y su probable origen.....</i>	14
<b>Tabla 3.</b> <i>Variedades de carbón.....</i>	15
<b>Tabla 4.</b> <i>Clasificación del carbón mineral de acuerdo a su rango (normas ASTM).....</i>	16
<b>Tabla 5.</b> <i>Clasificación de los carbones de acuerdo a su rango (Karr) y tipo.....</i>	17
<b>Tabla 6.</b> <i>Efecto de la adición de aminas aromáticas sobre el rendimiento de extracciones del carbón UF utilizando la mezcla CS<sub>2</sub>-NMP como solvente (1:1 v/v).....</i>	23
<b>Tabla 7.</b> <i>Efecto de la adición de aminas aromáticas y su respectivo derivado metilado sobre el rendimiento de la extracción del carbón UF empleando la mezcla CS<sub>2</sub>-NMP como solvente (1:1 v/v).....</i>	24
<b>Tabla 8.</b> <i>Resultados de la colicación (%) para la primera mezcla PE/PE (APC)/ carbón con 1% de catalizador. Los experimentos fueron desarrollados a 800 psig H<sub>2</sub> por 60 min.....</i>	29
<b>Tabla 9.</b> <i>Diseño experimental para el proceso de despolimerización.....</i>	38
<b>Tabla 10.</b> <i>Resultados de hinchamiento para el carbón de Cerro Pelado.....</i>	42
<b>Tabla 11.</b> <i>Resultados de hinchamiento para el carbón de Guasare.....</i>	42
<b>Tabla 12.</b> <i>Rendimiento de extracción para el carbón de Cerro Pelado.....</i>	45
<b>Tabla 13.</b> <i>Rendimiento de extracción para el carbón de Guasare.....</i>	45
<b>Tabla 14.</b> <i>Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero.....</i>	57
<b>Tabla 15.</b> <i>Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Guasare:polímero.....</i>	58



<b>Tabla 16.</b> Resultados estadísticos para relación de variables experimentales de manera simultánea.....	61
<b>Tabla 17.</b> Estructura de la amina empleada como aditivo.....	74
<b>Tabla 18.</b> Solventes usados en la metodología experimental.....	74
<b>Tabla 19.</b> Matriz experimental empleada basada en un diseño multifactorial $2^k$ .....	76



## 1. INTRODUCCIÓN

El carbón es el combustible fósil más abundante y seguro del planeta y ha sido usado como fuente de energía por cientos de años; se conoce su uso desde el imperio romano. El carbón no sólo proporcionó la energía que impulsó la Revolución Industrial en el siglo XIX, sino que impulsó la era eléctrica en el siglo XX. Hoy en día, aproximadamente el 40% de la electricidad generada en el ámbito mundial, es producida a partir del carbón. La industria mundial de hierro y acero también dependen del uso del carbón. <sup>[1]</sup>

A comienzos de la década de 1950, el petróleo destronó al carbón como recurso energético, a causa de algunas ventajas inherentes al primero: su estado líquido, su facilidad de transporte en toneles o en oleoductos, y su menor agresividad ambiental. De esta manera, el carbón ha sido relegado desde entonces como fuente de energía, si bien no ha perdido su aprecio como fuente de productos químicos y valiosos, y como materia prima para la manufactura del coque metalúrgico, requerido por la industria de acero. <sup>[2]</sup>

Sin embargo, en los últimos años, los yacimientos carboníferos se han convertido en el blanco de explotación de muchos países, a raíz de la disminución de las reservas de petróleo y por sus excelentes cualidades como recurso energético, capaz de suplir en cantidad al crudo como combustible fósil. En la industria carboquímica, la fracción líquida del carbón es empleada para la obtención de valiosos productos como lubricantes, aceites, naftas, plásticos, cosméticos, pinturas, alquitranes, breas, asfaltos, y cresoles, entre otros muchos. <sup>[3]</sup>



Venezuela dispone de importantes manifestaciones de carbón en numerosos puntos de geografía. Los principales depósitos están ubicados en los estados Anzoátegui (Formación Naricual), Falcón (Formación Cerro Pelado), Táchira (Formación Carbonera) y Zulia (Formación Marcelina) <sup>[4]</sup>. La principal cuenca carbonífera del país, en magnitud y calidad de sus recursos de carbón, es la de Guasare, ubicada al noreste de Estado Zulia. Sus carbones han sido clasificados como bituminosos de alto volátil, tipo A y B, con bajo contenido de azufre. <sup>[4]</sup>

La segunda en importancia a nivel nacional es la cuenca carbonífera del estado Táchira y sus carbones presentan un rango que oscila entre lignito-subbituminoso y bituminoso medio en volátiles; seguidos por los carbones de Falcón, los cuales presentan un rango que alcanza a ser bituminoso. Finalmente están los carbones de Anzoátegui que han sido clasificados como bituminosos de alto volátil, tipo B y C. <sup>[4]</sup>

Las reservas de carbón en Venezuela totalizan los 700 MMTM, lo que representa aproximadamente un 0.07% de las reservas medidas a escala mundial para 1996. De ese total, la mayor parte proviene de los yacimientos del Estado Zulia <sup>[1]</sup>. En base a estas estadísticas se ve reflejado el interés de poder hacer uso del carbón como materia prima para la industria carboquímica en base a sus productos de extracción. Por lo que desde las últimas décadas los científicos se han dedicado al estudio de nuevas tecnologías para la conversión del carbón en productos menos complejos y de igual utilidad.

Sin embargo, las técnicas desarrolladas en principio como licuaciones directas, gasificaciones, pirólisis, etc. (las cuales sólo se desarrollan bajo temperaturas y presiones muy elevadas) pueden presentarse engorrosas y agresivas, por lo que se han realizado estudios a nivel mundial desde hace algunos años con la finalidad de



obtener nuevas alternativas y opciones para la conversión del carbón a través de técnicas más atractivas y menos drásticas.

Dentro de esas técnicas se encuentra la extracción del carbón en presencia de solventes orgánicos para carbones de diferente rango a fin de estudiar el proceso de la manera más completa posible que permita obtener una mejor utilización de este recurso natural.

Los estudios reflejan que diversos factores podrían estar influyendo en los resultados obtenidos para la extracciones, como son la basicidad del solvente, la presencia de insaturaciones en el solvente, las cuales podrían estar induciendo la introducción de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con el carbón, así como también la presencia de efectos estéricos asociados a la naturaleza del solvente, pudiesen influir en una disminución del rendimiento de la extracción. Sin embargo, estos factores aún están bajo estudio puesto que existen incógnitas acerca del mecanismo o proceso mediante el cual actúan los mismos en el carbón. <sup>[5]</sup>

En el proceso de extracción se han empleado numerosos solventes a fin de poder encontrar los mejores solventes que faciliten la extracción del carbón, encontrando así que mientras más agresivo sea el solvente un mejor rendimiento de extracción será obtenido, dando paso de esta manera al proceso de degradación asistida por solventes orgánicos, donde estos solventes a diferencia de los solventes orgánicos convencionales son capaces de penetrar a la estructura de red compleja del carbón y romper enlaces o interacciones importantes que permitan así una mayor solubilidad o interacción con el solvente. Aunado a esto, desde hace dos décadas se encontró que el empleo de mezclas de ciertos solventes favorece el proceso de extracción, más que si se trabajara con el solvente solo; debido a el efecto de sinergia que ocurre en presencia de ambos solventes y que favorece la degradación. Sin embargo este efecto



se observará en menor o mayor rango dependiendo de la mezcla empleada, exponiendo así una de las mejores mezclas de solventes utilizadas en la actualidad como es  $\text{CS}_2/\text{NMP}$ .<sup>[6]</sup>

En estos estudios también se encontró que uno de los factores predominantes en el rendimiento de la extracción es el rango del carbón, puesto que en presencia de antracitas, carbones subbituminosos y lignitos los rendimientos obtenidos son menores en comparación a los carbones bituminosos estudiados.<sup>[6]</sup> Dando paso así al estudio de estas variables para una mayor comprensión de la estructura del carbón y las posibles técnicas para su conversión al manipular o modificar dichas variables.

Sin embargo, en pro de obtener los mejores resultados en la investigación de los procesos de extracción del carbón también se ha estudiado la adición de diversos compuestos como aminas y catalizadores que favorecen los rendimientos ampliamente. Adicionalmente, se han desarrollado otras técnicas para el mejoramiento del proceso de extracción, como son, por ejemplo, la adición de desechos sólidos de polímeros que proveen resultados favorables en los procesos de co-despolimerización.

En Venezuela desde 2006 se inició el estudio de la co-despolimerización del carbón en presencia de desechos plásticos o polímeros asistida por solventes orgánicos nitrogenados y en presencia de aminas y catalizadores a fin de evaluar cuán favorable es la agrupación de estas variables en la extracción del carbón. Encontrándose que los rendimientos incrementaron favorablemente en presencia de estos polímeros, principalmente caucho y polipropileno a 200 °C asistido por la mezcla NMP/EDA como solvente.<sup>[38]</sup> Dando la apertura a continuar investigando en el proceso propiciado por los desechos plásticos y los solventes orgánicos.



Por los motivos anteriores se propone el estudio de la co-despolimerización del carbón con polímeros ya estudiados, y con excelentes resultados, como los mencionados anteriormente, en presencia de mezclas de solventes orgánicos, con la finalidad adicional de poder estudiar el papel de las relaciones entre carbón/polímero utilizadas a fin de conocer las proporciones favorables para una degradación más exitosa, así como también la degradación en presencia de nuevas mezclas de solventes y con carbones de diferente rango para evaluar los nuevos comportamientos y condiciones.

El desarrollo de este estudio permitiría observar si los rendimientos obtenidos para dichos procesos son factibles para el beneficio de la industria carboquímica arrojando un aporte más en el estudio de la extracción de la fracción soluble del carbón para su posterior conversión en productos útiles industrialmente. En base a lo antes expuesto se propone el presente proyecto de investigación, presentando a continuación los objetivos del mismo.





## 2. OBJETIVOS

### **2.1. Objetivo general**

Evaluar el efecto de la adición de polímeros sobre el rendimiento en la despolimerización de carbones de diferente rango en presencia de mezclas de solventes.

### **2.2. Objetivos específicos**

a.- Evaluar el efecto de la variabilidad del rango de carbones venezolanos en la despolimerización en presencia de residuos plásticos y mezclas de solventes orgánicos.

b.- Evaluar la identidad del polímero en el proceso de despolimerización asistida por mezclas de solventes.

c.- Evaluar el efecto de la relación carbón/polímero a fin de poder estimar la proporción óptima en la despolimerización de carbones de diferente rango en presencia de mezclas de solventes.

d.- Evaluar el efecto de la presencia de aminas aromáticas en proceso de despolimerización asistida por mezclas de solventes orgánicos y residuos plásticos.

En base a los objetivos planteados se presentará a continuación una revisión bibliográfica y principales antecedentes a nivel mundial y nacional, que permitieron formar la base teórica para el desarrollo de este proyecto.



### 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este apartado es presentado el conjunto de fundamentos teóricos en los que se basa el proyecto, exponiendo así aspectos generales del carbón: origen, formación y composición química y petrográfica. Adicionalmente se expondrán aspectos relacionados con la extracción del carbón para la obtención de la fracción soluble del mismo para posterior estudio o utilización, así, como factores y condiciones que influyen en los rendimientos de dichas extracciones. Finalmente se planteará una reseña histórica de los antecedentes a nivel mundial y nacional que ayudarán ahondar más en el desarrollo del proyecto.

#### **3.1. Carbón: Definición**

El carbón es una roca sedimentaria fácilmente combustible, formada por más de 50% en peso y más de 70% en volumen de material carbonáceo <sup>[8]</sup>, lo que permite diferenciarlo de materiales como grafito; que no es combustible, a la turba y a las lutitas carbonosas; que poseen menos del 70% en volumen de materia orgánica<sup>[1]</sup>. Esta roca es formada en general, a partir de restos vegetales preservados entre otros estratos sedimentarios. Estos restos de vegetales sufren importantes transformaciones físicas y químicas por acción de la presión, la temperatura y la acción microbiana, generando mantos de carbón, cuando las variables antes mencionadas actúan durante un considerable período de tiempo. <sup>[3]</sup>

#### **3.2. Origen del carbón**

El carbón se forma a partir de la litificación de numerosos restos orgánicos, principalmente vegetales, acumulados en forma casi pura, sin aportes importantes de



detritos; estas condiciones especiales se presentan en algunas marismas, pantanos, llanuras deltaicas bajas y altas, canales fluviales o distributarios abandonados y, más escasamente en lagos, bahías, lagunas restringidas y llanura de mareas. <sup>[10, 11,12]</sup>

Los restos de plantas, acumulados en condiciones muy particulares, inician una serie de cambios, químicos importantes, promovidos por las colonias bacterianas presentes. Es así como, a causa de bacterias anaeróbicas, tienen lugar modificaciones drásticas en los componentes de la vegetación que aporta la biomasa inicial. <sup>[1]</sup>

Existen dos fases principales en la formación de carbones: la turbificación o formación de turba seguida de la carbonificación. El principal agente durante la turbificación y carbonificación temprana es de tipo biológico, y esta etapa es equivalente a la diagénesis. La carbonificación tardía es principalmente el resultado del incremento de la temperatura y, en menor grado, de la presión, y puede ser equivalente a la etapa de catagénesis de la materia orgánica en proceso de generación de petróleo. <sup>[13]</sup>

En orden del incremento de la madurez, las principales etapas de formación de carbón, de acuerdo con los rangos clasificados de la ASTM, son: turba, lignito, carbón subbituminoso, carbón bituminoso y antracita. <sup>[13]</sup> Los primeros cambios tienen lugar bajo condiciones oxidantes y posterior cobertura generada por decaimiento adicional de plantas, los sedimentos y el agua estancada, reducen las condiciones previas. <sup>[14]</sup>

Las transformaciones habidas para la primera etapa, denominada bioquímica, dan lugar a la formación de la turba <sup>[1]</sup>; que está caracterizada por ser un material no consolidado, de color marrón, que presenta mucha agua, y es en esta etapa donde predomina la actividad microbiana nombrada anteriormente. <sup>[15]</sup>



Con el soterramiento, la turba es sometida a temperaturas y presiones altas, por lo que esta etapa se elimina toda la actividad bacteriana e inicia la etapa geoquímica, donde se promueven cambios químicos inducidos por las variaciones de temperatura y los cambios físicos promovidos principalmente por el incremento de la presión de soterramiento.<sup>[1]</sup> A lo largo de esta transición se observa como la turba, de material no consolidado, pasa a roca uniforme, litificada parcialmente, es decir; lignito.<sup>[1]</sup> El porcentaje de carbono fijo para el lignito está alrededor de 47%.<sup>[13]</sup>

Un lignito es ya propiamente carbón. Es consolidado, posee cierto poder energético, y se presenta en los afloramientos como estrato definido. La transición desde lignito hasta hulla (equivalente a carbones subbituminosos + bituminosos) requiere una serie importante de modificaciones físicas y químicas.<sup>[1]</sup>

Los cambios físicos que acompañan la transición desde lignito a carbón propiamente dicho vienen dados esencialmente por un aumento en su grado de compactación, mayor dureza (también mayor fragilidad) y un muy sutil incremento en la densidad del material. En tal sentido, los cambios físicos son prácticamente una continuación de los procesos que venían ocurriendo desde turba a lignito.<sup>[1]</sup>

Cambios más notorios ocurren desde el punto de vista químico y estructural. La mayor parte de los heteroátomos que inicialmente se hallaban presentes en la turba, han sido eliminados al llegar al lignito por lo que la transición lignito a hulla es mucho más discreta en cuanto a la expulsión de agua y otros gases se refiere. La ausencia de enlaces lábiles, como los que se presentaban entre carbono y los distintos heteroátomos, y el incremento en la temperatura y presión, obligan al lignito a generar otras reacciones químicas, endotérmicas todas, que involucran ruptura de enlaces lábiles carbono-carbono. Así aparecen los primeros hidrocarburos y otras moléculas orgánicas pequeñas, responsables del bitumen en los carbones.<sup>[1]</sup>

Al aumentar el soterramiento y la pérdida de agua, a temperaturas de aproximadamente 80 °C, el lignito pasa a carbón subbituminoso, de color negro, generalmente brillante. El porcentaje de carbono fijo está alrededor de 60%. Hasta ahora los cambios han sido principalmente físicos: compactación, pérdida de agua con sales disueltas. <sup>[15]</sup>

Con el aumento de la diagénesis, se van a generar cambios predominantemente químicos como descarboxilación, aromatización e isomerización, dominados principalmente por la temperatura, ya que la presión influye poco. En esta etapa se encuentra un carbón mucho más duro en comparación con el carbón subbituminoso, de color negro, brillante y corresponde al carbón bituminoso. El porcentaje de carbono fijo se encuentra en el orden del 85% aproximadamente. <sup>[15]</sup>

Finalmente, como la expresión más madura del carbón se encuentra la antracita, de color gris brillante, muy dura, con un porcentaje de carbono fijo de aproximadamente 98 %. <sup>[13]</sup> Este es el último escalón evolutivo del carbón. Posterior a esta etapa, y a temperaturas mayores a 200°C, comienza el metamorfismo obteniéndose como resultado la grafitización del material pre-existente. <sup>[16]</sup>

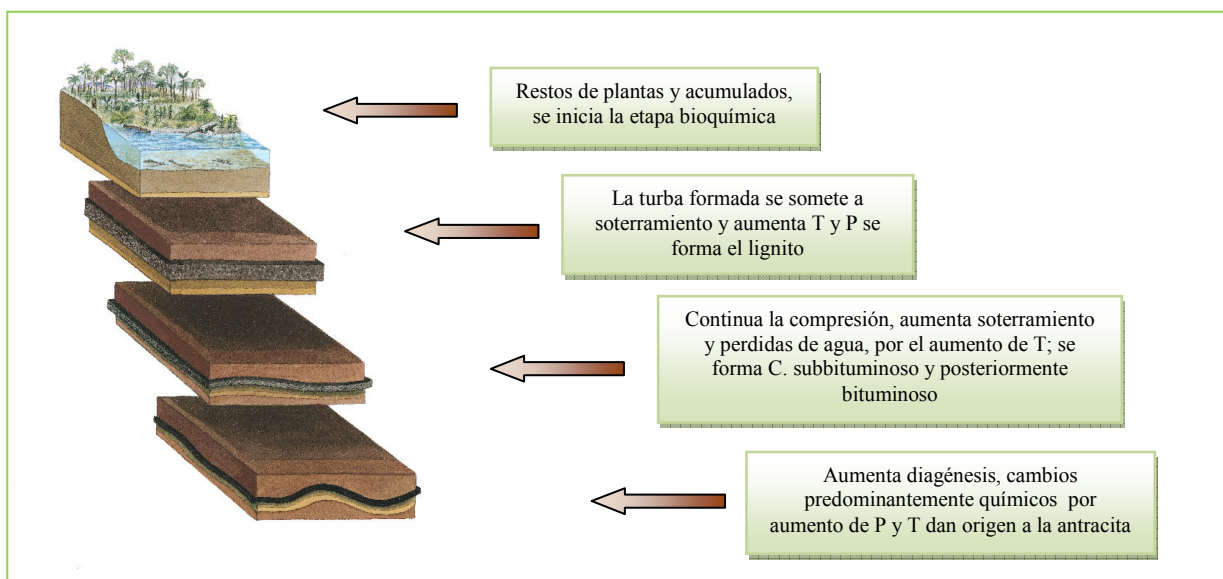


Figura 1. Desarrollo esquemático del proceso de formación del carbón.

En la Tabla 1 mostrada a continuación, se puede visualizar algunas características relevantes de los diferentes tipos de carbones que se originan durante el proceso evolutivo de la formación de esta roca.

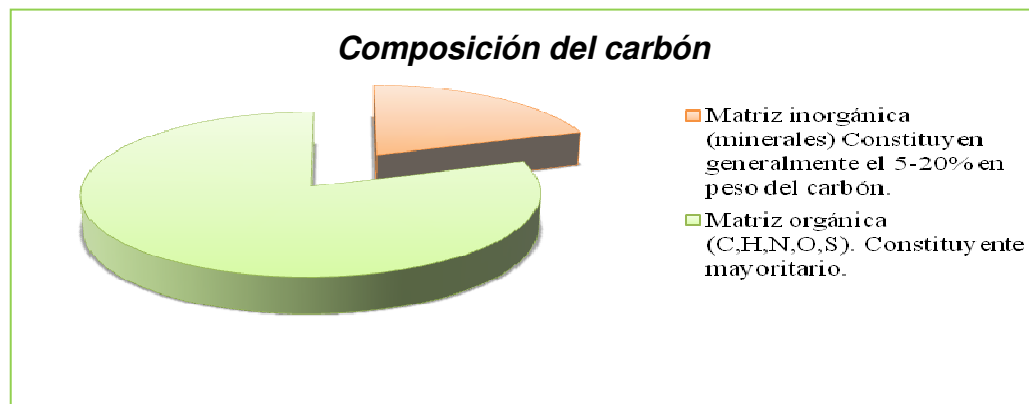
**Tabla 1. Características más importantes de los tipos de carbón <sup>[3]</sup>**

Tipo de carbón	Carbono fijo (%)	Material volátil (%)	Humedad (%)	Cenizas (%)
Turba	21	68	...	11
Lignito	25-31	29-32	32-39	12-13
Carbón subbituminoso	40-46	33-36	18-27	47
Carbón bituminoso	45-59	38-41	216	13
Carbón semibituminoso	71-78	19-26	23	56
Antracita	81-90	36	516	45

### 3.3. Composición del carbón

#### 3.3.1 Composición química del carbón

Desde el punto de vista químico, el carbón está compuesto principalmente por dos tipos de componentes: los orgánicos, responsables del carbón como roca, y las impurezas minerales. <sup>[1]</sup>



**Figura 2. Proporciones aproximadas de las dos matrices del carbón. <sup>[1]</sup>**



El carbón está constituido aproximadamente por un 85 % de los elementos C, H, O y N formando una estructura compleja, en donde las proporciones de cada uno de los elementos variará de acuerdo al grado de madurez térmica alcanzado. <sup>[14]</sup>

Carbono: es con mucho el elemento más importante del carbón, tanto por su abundancia, como por constituir la columna vertebral de la estructura orgánica del mismo. La mayor parte de este elemento se encuentra organizado en núcleos aromáticos policondensados como naftalenos, fenantrenos y sus derivados. Otra fracción de este elemento se halla formando parte de cadenas alifáticas lineales, ramificadas y cíclicas. <sup>[1]</sup>

Hidrogeno: está unido al carbono y en menor proporción al oxígeno y nitrógeno como parte de distintos grupos funcionales. Los enlaces C-H y C-C, son los responsables del alto grado energético de los carbones. <sup>[1]</sup>

Nitrógeno: forma parte de las aminas y anillos piridil heterocíclicos, siendo estos últimos grupos donde el nitrógeno puede ser protegido de los cambios que ocurren durante el proceso de maduración térmica y por lo tanto preservado como parte de la estructura del carbón <sup>[16]</sup>, también se pierde como N<sub>2</sub> libre durante el avance de la madurez térmica. <sup>[17]</sup>

Oxígeno: proviene de los restos lignocelulósicos originales de la materia orgánica, y se hallan formando esencialmente fenoles, alcoholes, éteres y en grupos carboxílicos. <sup>[1]</sup>

Azufre: se encuentra en la matriz orgánica del carbón formando estructuras de tioéteres, tioles y tiofenos. Dentro de la matriz inorgánica, este elemento se halla



formando fases mineralógicas autígenicas como la pirita <sup>[18]</sup>. También puede existir en forma inorgánica, principalmente como pirita <sup>[3]</sup>

Elementos como Fe, Si, S, Al, K, Ca, Na, Mg, Ti entre otros, constituyen la matriz inorgánica del carbón, ya que forman los minerales como pirita, cuarzo y minerales de arcilla. Se encuentran en concentraciones mayores al 0,1 %, por lo que son denominados como minoritarios. En concentraciones menores al 0,1 % se encuentran los elementos clasificados como trazas, como por ejemplo V, Ni, Cu, Cr, Rb, Ba, B, U, Ge, entre otros, y pueden encontrarse en la matriz inorgánica o en la orgánica según haya sido el mecanismo de incorporación. <sup>[19]</sup>

### **3.3.1 Composición morfológica del carbón**

Adicionalmente el carbón posee una composición de tipo morfológica formada por macerales, los cuales son identificables a través de un microscopio petrográfico. Existen tres grupos principales de macerales: vitrinitas, liptinitas e inertinitas; los macerales del grupo de las vitrinitas provienen de fragmentos de partes duras de plantas, tales como tallos, hojas, raíces, etc. Los macerales denominados exinitas derivan de partes blandas de la vegetación como: esporas, polen, cutículas, algas, entre otros, y por último los macerales denominados interinitas, generalmente consisten de restos de materia orgánica parcialmente oxidados, que han sufrido retrabajo, o producto de incendios forestales. A continuación se muestra una tabla ilustrativa de los macerales más comunes del carbón y su posible origen. <sup>[1]</sup>



**Tabla 2. Grupos macerales más comunes en el carbón y su probable origen <sup>[11]</sup>**

Maceral	Clasificación	Submaceral	Origen
Vitrinitas	Telinita	Telinita 1	La mayoría de los macerales del grupo de las vitrinitas derivan de la pared celular o del tejido leñoso de las plantas.
		Telinita 2	
	Colinita	Telocolinita	
		Gelocolinita	
		Desmocolinita	
		Corpocolinita	
Vitrodetrinita	No posee		
Exinitas	Esporinita	No posee	Los macerales liptiníticos proceden de partes resinosas y de ceras de plantas: esporas, polen, cutículas; entre otros.
	Cutinita		
	Resinita		
	Alginita		
	Liptodetrinita		
Inertinitas	Fusinita	Pirofusinita	Partes de plantas fuertemente alteradas y degradadas, durante el estado de turba o en la formación del carbón. Ejemplo: restos de incendios forestales.
		Degradofusinita	
	Semifusinita	No posee	
	Micrinita		
	Macrinita		
	Esclerotinita		
	Inertodetrinita		

### 3.4. Clasificación: variedades y tipos de carbón.

De acuerdo a su apariencia externa, existen dos grandes variedades de carbón: el húmico y el sapropélico. Estas diferencias en morfología provienen de diferencias composicionales, que son a su vez reflejo de diferencias en la materia orgánica parental que los generó. <sup>[1]</sup> Estas diferencias pueden observarse a continuación en la siguiente tabla.



Tabla 3. Variedades de carbón. [1]

Variedad de carbón	Características	Origen	División
Húmico	Negro brillante Fractura cúbica preferencial Brillo vítreo Son muy comunes	Depósitos de turbas derivadas principalmente de vegetación continental leñosa (troncos, raíces, tallos, hojas, etc.). Depósitos autóctonos (sin transporte)	No posee
Sapropélico	Negro mate Fractura concoidea limpia Brillo ceroso Son escasos	Acumulación de fragmentos resistentes de plantas tales como esporas, algas, resinas, cutículas, etc. Restos vegetales redepositados (alóctonos)	<u>Cannel:</u> compuestos de restos de esporas.
			<u>Boghead:</u> constituidos principalmente por algas.

Adicionalmente a las variedades carbón mencionadas, se encuentran clasificaciones para englobar los tipos de carbón existentes en base a su grado evolutivo. Estos tipos son generados durante las etapas de formación del carbón propiamente dicho, a medida que los parámetros de presión y temperatura se incrementan, y favorecen así diferencias de aspecto, textura y propiedades en los carbones. Las clasificaciones de los carbones son muchas, dependiendo en los países que se aplican. Una de las más utilizadas se visualiza a continuación en la tabla 4.



**Tabla 4. Clasificación del carbón mineral de acuerdo a su rango (Normas ASTM) <sup>[3]</sup>**

Clase	Grupo	Carbono Fijo <sup>1</sup>	Materia Volátil <sup>2</sup>	Poder Calorífico <sup>3</sup>
Antracita	Meta-antracita	98	2	--
	Antracita	92-98	2-8	--
	Semi-antracita	86-92	8-14	--
Bituminoso	Bajo cont. volátil	78-86	14-22	--
	Medio cont. volátil	69-78	22-31	--
	Alto cont. volátil (A)	69	31	13000
	Alto cont. volátil (B)	--	--	11500 13000
	Alto cont. volátil (C)	--	--	10500 11500
Subbituminoso	Subbituminoso (A)	--	--	10500 11500
	Subbituminoso (B)	--	--	9500 10500
	Subbituminoso (C)	--	--	8300 9500
Lignito	Lignitos	--	--	9500 (compactos)
	Turbas	--	--	9500 (no compactos)

1 % referido a una base extensa de volátiles.

2 % sobre base seca.

3 en BTU/lb. 1 BTU: 0,252 Kcal.

Sin embargo, la clasificación ASTM no es aplicable a los carbones no bandeados (sapropélicos), ya que no permite ubicar carbones ricos en exinitas. La clasificación de Karr toma en cuenta datos de la petrografía de carbones. <sup>[1]</sup> La clasificación se desarrolla en la siguiente tabla.

**Tabla 5. Clasificación de los carbones de acuerdo a su rango (Karr) y tipo <sup>[1]</sup>**

Clase	Rango	Tipo	Composición Maceral		Reflectancia promedio de la vitrinita (%Ro)
			Vitrinita Liptinita	Fusinita Semifusinita Micrinita	
Antracita	Meta- antracita	C	0-50	100-50	>5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Antracita	C	0-50	100-50	2.5-5.0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Semi- antracita	C	0-50	100-50	2.0-2.5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
Bituminoso	Bituminoso Bajo volátil	C	0-50	100-50	1.5-2.0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Bituminoso Medio volátil	C	0-50	100-50	1.0-1.5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Bituminoso Alto volátil	C	0-50	100-50	0.5-1.0
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
	Subbituminoso	C	0-50	100-50	0.4-0.5
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	
Lignito	Lignito	C	0-50	100-50	0.25-0.4
		B	50-75	50-25	
		A	75-100	25-0	

### 3.5. Estructura del carbón

La idea que el hombre tiene acerca de la estructura del carbón ha sufrido continuas modificaciones en el tiempo. <sup>[1]</sup> Aún cuando casi medio siglo se ha empleado para establecer una unidad estructural promedio que represente las principales

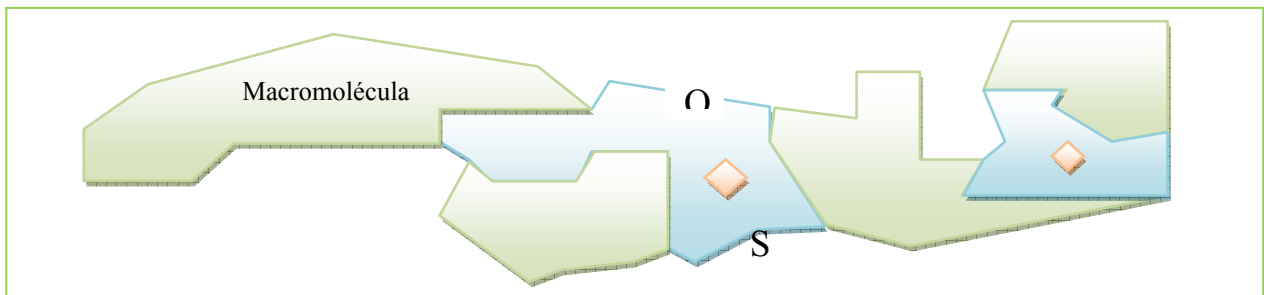


características de la materia orgánica que constituye el carbón, no se ha logrado definir un modelo que satisfaga la estructura de dicho material. <sup>[15]</sup>

Estudios extensos sobre la estructura del carbón comenzaron en la década de los 70. Una de las razones era adquirir conocimientos que pudieran contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles líquidos a partir del carbón. Con el desarrollo de la ciencia de los polímeros comenzaron a desarrollarse nuevas ideas acerca de la estructura del carbón. La insolubilidad del carbón en ciertos solventes orgánicos llevó a compararlo con polímeros formados por enlaces cruzados que forman redes tridimensionales complejas, planteando así que la materia orgánica del carbón presenta estos enlaces cruzados de naturaleza polimérica. <sup>[20]</sup>

Marzec, en 1984, propuso al carbón como una matriz macromolecular, polimérica, enlazada mediante puentes éter, tioéter y cadenas alquílicas, formando así el enrejado tridimensional, el cual sería poliaromático, y dispuesto de tal manera que pudiese ocluir a moléculas más pequeñas, de composición esencialmente alifática. Este modelo mejorado y actualizado, se puede observar en la Figura 3.

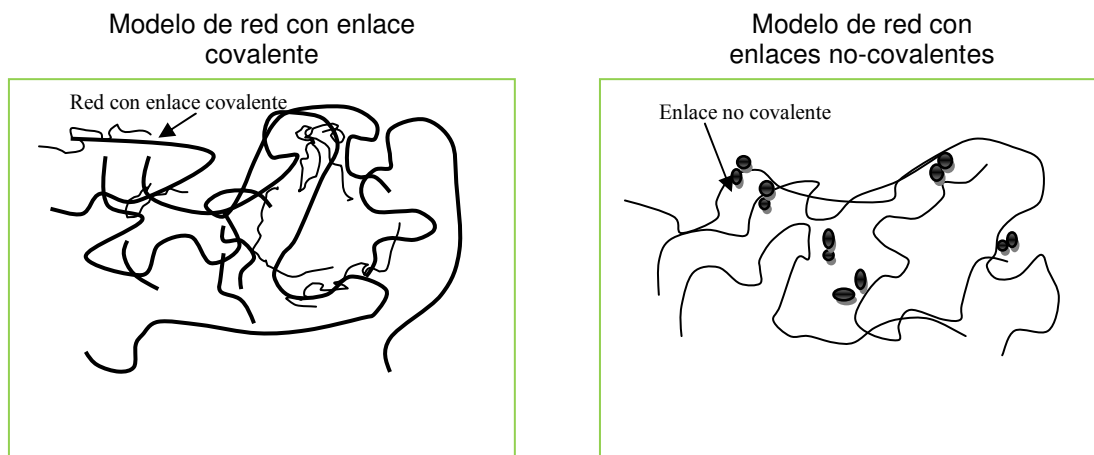
Una analogía entre los polímeros insolubles y la materia insoluble del carbón indica que los enlaces cruzados del carbón están formados por enlaces covalentes. Sin embargo, las extracciones del carbón demuestran que el contenido de materia insoluble depende del solvente utilizado. <sup>[20]</sup>



\*Los rombos representan las moléculas ocluidas.

**Figura 3. Estructura en dos matrices del carbón. [1]**

Los estudios han continuado, en pro de establecer un modelo adecuado de la estructura del carbón, aun cuando sigue el fundamento de explicar dicha estructura a través de redes tridimensionales. Las características de 2 tipos de modelos con estructura de red fueron establecidos, un modelo de red con enlace covalente (Figura 4) y otro con enlaces no-covalentes (Figura 4). Fueron estudiados principalmente a partir de la cantidad de compuestos solubles que originalmente presenta el carbón. [21]



**Figura 4. Modelos estructurales propuestos para el carbón (Modificado de Opaprakasit, 2003).**



El modelo de red con enlaces covalentes, ha sido el más aceptado, en éste el carbón consiste en redes tridimensionales gigantes unidas por enlaces covalentes, la cual es insoluble en cualquier solvente orgánico y una relativamente pequeña cantidad de sustancias solubles en el solvente, que se encuentra atrapada en el interior de la red. Este modelo se fundamenta en la propiedad de expansión que representa el carbón cuando entra en contacto con solventes como la piridina. Sin embargo, existirá una fracción insoluble de carbón independientemente del solvente utilizado. Aún cuando este modelo se presenta como el más aceptado, los resultados experimentales que lo apoyan no son suficientes para evidenciarlo o fundamentarlo definitivamente.<sup>[21]</sup>

El modelo de red con enlace no-covalente, fue propuesto considerando que la estructura consiste sólo en moléculas de carbón que forman una enorme asociación. La principal interacción asociativa es considerada en los enlaces de hidrógeno y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos existentes, aunque la transferencia de carga y las interacciones electrostáticas posiblemente contribuyan a la asociación. Adicionalmente, la posibilidad de formar cadenas múltiples y complejas, enlazadas entre si podría dar cabida a la formación de la red.<sup>[21]</sup> Sin embargo, aun no hay certeza de la existencia, naturaleza y comportamiento de los enlaces que confinarían la red.

Por tal razón se hace énfasis en el estudio de la extracción de la fracción soluble del carbón con diferentes solventes orgánicos, más allá de los convencionales utilizados en los primeros estudios. Al poder comprender la materia extraída, soluble, de la macromolécula del carbón, se podrá entender cada vez la naturaleza de los enlaces que la conforman y su interacción con las diversas y variadas moléculas presentes. Esto a su vez daría la entrada al planteamiento de un solvente o mezcla de solventes óptimos para la extracción.



### 3.6. Extracción de la fracción soluble del carbón

La naturaleza insoluble del carbón impide llevar este material a solución y analizarlo en una fase más sencilla como es la líquida. La razón de este comportamiento estriba en la naturaleza macromolecular, ya citada, del material, que impide que un solvente determinado pueda solvatar efectivamente su estructura compleja, tridimensional e intrincada. <sup>[1]</sup>

Sin embargo, pese a esta limitante, los científicos han desarrollado técnicas para poder realizar la extracción de la fracción soluble del carbón para posterior análisis y/o utilización industrial. Dentro de estos procesos se encuentran las licuaciones, pirólisis, despolimerización asistida por solventes orgánicos, etc.

Los primeros ensayos en pro de extraer exitosamente el carbón se remontan a la década de los 60, en que De Marsilly extrajo carbones con benceno hirviente, alcohol, éter, cloroformo y disulfuro de carbono, donde observó que las propiedades coquizantes del carbón disminuían luego de la extracción. <sup>[1]</sup>

En 1861, Fremy fue el primero en usar piridina como solvente, reportando rendimientos de extracción cercanos al 20%. Luego de este ensayo muchos trabajos se efectuaron con piridina como solvente. Vignon para 1914, obtuvo rendimientos todavía mayores, alrededor de 50% usando quinoleína en un carbón coquizante. <sup>[1]</sup>

Posteriormente empezaron a emplearse solventes más agresivos o penetrantes que logaran extraer más allá de las estructuras superficiales de la macromolécula de carbón. Lino, *et al.* (1988), encontró que existían solventes bastantes efectivos para la extracción de carbones a temperatura ambiente, como por ejemplo, el NMP (N-metil-2-





pirrolidona). El NMP es un buen solvente para la extracción de carbones bituminosos, ya que como reportó posteriormente Shui et al. (2005), el anillo del NMP interactúa fuertemente con los anillos aromáticos policondensados. Sin embargo, la extracción usando NMP sólo no es tan alta debido a su alta viscosidad lo que impide que este penetre fácilmente en la estructura del carbón <sup>[22]</sup>. Pero si se utilizan mezclas de este solvente se produce un efecto de sinergia que favorece altamente la extracción como se observó al utilizar la mezcla NMP-CS<sub>2</sub> (disulfuro de carbono/N-metil-2-pirrolidona) y obtener rendimientos de 30-66% en carbones bituminosos, los cuales fueron significativamente mayores que los rendimientos observados con los solventes solos <sup>[22]</sup>. Sin embargo se encontró que no todas las mezclas de solventes reflejaban rendimientos de extracción tan altos, puesto que si se empleaban mezclas como CS<sub>2</sub> con quinoleína o THF con piridina los rendimientos obtenidos no eran de igual magnitud como con la mezcla inicial. <sup>[6]</sup>

Dyrkacz *et al.* (2001) reportó que las amidas y ureas cíclicas son buenas como solventes para la extracción de carbones, pero no tan eficientes como la mezcla de NMP/CS<sub>2</sub>. Los resultados sugieren que solventes con basicidades similares, pero con una forma aplanada, tales como anillos aromáticos comparados con anillos saturados, son mejores agentes extractores. <sup>[5]</sup> Adicionalmente a esto, se encontró que la adición de un tercer componente favorecía los resultados obtenidos en la extracciones, uno de los aditivos mas efectivos es el TCNE (tetracianoetileno) <sup>[23, 24,25]</sup>. Los mayores rendimientos se observaron para la mezcla NMP-CS<sub>2</sub> en carbones bituminosos de un 60 a 85%, debido a que el TCNE interactúa fuertemente con el carbón por medio de interacciones de transferencia de carga y disociación de las asociaciones entre las moléculas del carbón. <sup>[24]</sup> Adicionalmente se reportaron resultados similares si se añadía como aditivo TBAA (tetrabutilamonio) debido a interacciones entre la macromolécula del carbón y el aditivo. Sin embargo, el mecanismo para explicar el correspondiente incremento de los rendimientos no está totalmente claro aún.



Giray, *et al.* (1999) evaluó el efecto de la adición de aminas aromáticas sobre el rendimiento en la extracción de carbones, utilizando la mezcla NMP-CS<sub>2</sub> como solvente. Se encontró que la adición de pequeñas cantidades de p-PDA (p-fenilendiamina) incrementaba el rendimiento de extracción para el carbón Upper Freeport de 51,4% a 81,3 %. Este comportamiento de p-PDA es muy similar al encontrado al añadir TCNE, lo cual puede ser explicado por el rompimiento de las asociaciones entre las moléculas del carbón, a través de una interacción entre la amina y el carbón. [27]

Sin embargo, otras aminas aromáticas con diferentes estructuras también fueron añadidas. Esto sugirió que las interacciones electrónicas donador-aceptor de dichas aminas no son las responsables de los incrementos en las extracciones. Puesto que si estas interacciones fueran las responsables, a medida que los compuestos tuvieran una mayor donabilidad mayor debería ser el rendimiento obtenido, lo cual puede estimarse por su potencial de ionización (Tabla 6), y se encontró que compuestos como TMPDA (N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina) o TTF (tetratiofulvaleno) los cuales son fuertes donadores de electrones, reflejan rendimientos bastante bajos; alrededor de 62% (Tabla 7). [27] Los mismo se encontró para aceptores de electrones como TCNE y TCNQ (tetracianoquinonadimetano). [27]

**Tabla 6. Efecto de la adición de aminas aromáticas sobre el rendimiento de extracciones del carbón UF utilizando la mezcla CS<sub>2</sub>–NMP como solvente (1:1 v/v). [27]**

Aditivo <sup>(*)</sup>	Rendimiento de la extracción (%)	Potencial de ionización (eV) <sup>(**)</sup>
Ninguno	51,4	.....
Anilina	72,3	7,7
p-PDA	81,3	6,87
TMPDA	61,4	6,5

(\*) Se añadió 25 mg/gr-carbón de amina

(\*\*) Datos obtenidos de "Handbook of Chemistry and Physics", D.R. Lide Edit CRC Press 1995-1996



Por el contrario, se observó que los hidrógenos de la aminas interactúan con los nitrógenos presentes en las moléculas del carbón, como piridinas, por ejemplo, con interacciones de tipo puente de hidrogeno. Cuando la amina es metilada estas interacciones no son posibles por los impedimentos estéricos de la sustitución, y los resultados de las extracciones decrecen al no poder interactuar tan eficientemente con la macromolécula del carbón para romper sus asociaciones (Tabla 7). Lo antes mencionado sugiere que los hidrógenos presentes en la amina que permite esta interacción importante, son los responsables del incremento en los rendimientos. [28]

**Tabla 7. Efecto de la adición de aminas aromáticas y su respectivo derivado metilado sobre el rendimiento de la extracción del carbón UF empleando la mezcla CS<sub>2</sub>-NMP como solvente (1:1 v/v). [27]**

Aditivo (*)	Rendimiento de la extracción (%)
Ninguno	62,8
Anilina	66,7
Dimetilanilina	55,1
p-PDA	78,6
TMPDA	60,4

(\*) Se añadió 0.2 mmol/gr-carbón de amina.

### **3.6.1 Factores que controlan la extracción del carbón**

Los solventes utilizados en la extracción de carbón fueron caracterizados por Dryden (1952), el cual desarrolló una clasificación de líquidos de acuerdo a su capacidad de extracción [1], estableciendo los siguientes grupos: Grupo I, asociado a solventes que extraen poco material como son hexano, éter, cloroformo, metanol, acetona y benceno. Grupo II y III, corresponden a solventes con capacidad extractiva intermedia como



nitrobenzeno, anilina y formamida. Grupo IV Y V, son solventes con gran capacidad extractiva, como quinoleína, glicol, fenol, piridina y etilendiamina <sup>[15]</sup>.

Adicional a esta clasificación, existen solventes orgánicos empleados en la extracción de carbón han sido caracterizados por sus propiedades como donador y aceptor de electrones. Estudios han demostrado que esta propiedad nucleofílica es el principal factor que determina la eficiencia del solvente al momento de extraer. <sup>[20]</sup> El mecanismo de extracción parece consistir en la sustitución, donde las moléculas donadoras de electrones del solvente reemplazan a los electrones participantes en la fuerza de interacción en el carbón, gracias a la capacidad donadora del solvente utilizado, la cual se verá incrementada dependiendo del solvente empleado, y a su vez esto permitirá reemplazar más centros donadores del carbón y mayor productos soluble será extraído. <sup>[20]</sup>

A raíz de estos estudios se pudo encontrar que existen diversos factores que son determinantes en la extracción con solventes orgánicos, como son la basicidad del solvente, el requerimiento estérico de la forma plana de la molécula, lo cual se observa frecuentemente en anillos aromáticos acompañados de anillos saturados, debido a que las moléculas planas permiten un mejor acceso al interior del carbón como macromolécula. Otro factor fundamental encontrado es la presencia de insaturaciones en el solvente, que permitan interacciones  $\pi$ - $\pi$  con del carbón, debilitando así los enlaces o interacciones intramoleculares del carbón. <sup>[21]</sup>

Sin embargo, diversas investigaciones demuestran que existen variables importantes que afecta los rendimientos de las extracciones aparte de la naturaleza del solvente empleado:



- Rango del carbón, al realizar extracciones de carbones más maduros menor será el rendimiento de la extracción.
- Temperatura de extracción, el incremento de la temperatura favorece el rendimiento de la extracción.
- Tensión superficial, por el contrario a menor tensión superficial mayor rendimiento.
- Humedad del carbón, si el carbón es secado previamente, se obtendrá mayor rendimiento.
- Adición de compuestos orgánicos durante la extracción, como aminas, ureas, polímeros, entre otros.

### ***3.6.2 Adición de polímeros y desechos durante la extracción del carbón***

Como se expresó anteriormente existen numerosos factores que participan e influyen en el rendimiento de la extracción de carbón, así como condiciones presentes en la reacción que pudieran arrojar incrementos o resultados favorables para dichas extracciones; como por ejemplo la adición de diversos compuestos como se mencionó.

La aminas como se reportó son uno de los variados aditivos que reflejan un comportamiento favorable para los procesos de despolimerización del carbón. Sin embargo, existen compuestos importantes como polímeros y residuos plásticos, los cuales en presencia de diversos catalizadores reflejan resultados prometedores.



En la actualidad, la licuación del carbón sólo, no es económicamente rentable debido a los desechos sólidos producidos en dicho proceso. Una alternativa es co-procesar el carbón con materiales de desechos (cauchos, plásticos, aceites residuales, etc.).<sup>[29]</sup>

La población mundial genera gran cantidad de desechos sólidos luego de que estos son utilizados, y el poder tratarlos o reprocesarlos a través de procesos químicos permite la reutilización de estos desechos bien sea como monómeros, materia prima química o combustibles. Para originar estos productos a partir de desechos plásticos se requiere que los polímeros sean craqueados para lograr formar moléculas de menor peso molecular o menos condensados que los polímeros iniciales.<sup>[30]</sup>

Luo y Curtis (1996), evaluaron el efecto de los parámetros que afectan la licuación de residuos plásticos y el co-procesamiento con carbón con residuos plásticos. Las variables analizadas fueron el catalizador utilizado, la temperatura, el efecto de las combinaciones de los plásticos, tipo de solvente, tiempo de reacción y la presión de H<sub>2</sub> inicial. Los investigadores utilizaron 3 catalizadores (HZSM-5, Low Alumina y Super Nova-D) y desarrollaron la reacción en presencia de solvente y sin solvente, donde los solventes empleados fueron: 1-metilnaftaleno, tetralina, una mezcla de 30% tetralina y 70% hexadecano, dodecano, hexadecano y eicosano, y tanto el carbón como los polímeros se trataron individualmente y como mezclas para el desarrollo de la reacción.<sup>[30]</sup>

Las reacciones donde se involucraba el solvente se obtuvieron altos porcentajes de conversión, de 79-84%; comparado con los obtenidos en ausencia del solvente. Los solventes saturados y aromáticos fueron más efectivos que los solventes hidroaromáticos, mientras que los solventes alifáticos de cadena larga fueron los más efectivos en los 3 sistemas de reacción catalítica mencionados. Así como también se

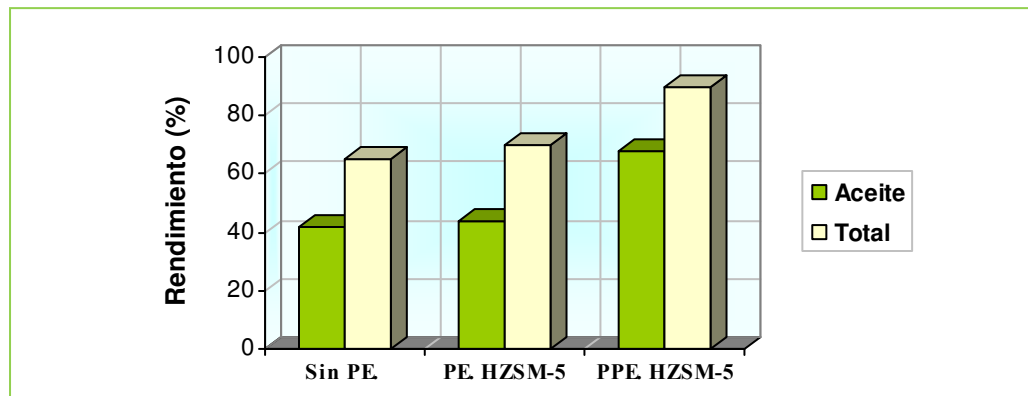


observó que el mejor catalizador en este estudio fue la zeolita HZSM-5 como activador catalítico.<sup>[30]</sup>

Adicionalmente, se observó que eran desfavorables las mezclas de polímeros y las mejores condiciones se obtenían al emplear el polímero solo, es decir no se observaba un efecto de sinergia favorable, debido a que la presencia de otro polímero afectaba la distribución de producto y el porcentaje de conversión.<sup>[30]</sup>

Feng, *et al.* (1996), también estudia la licuación directa de residuos plástico y la colicuación de carbón-residuos plásticos, analizando diversas variables de las reacciones evaluadas. Donde los polímeros utilizados fueron PE (polietileno de alta densidad), polipropileno (PPE) y mezclas carbón plástico y los catalizadores estudiados fueron la zeolita HZSM-5 y un catalizador sintetizado en el laboratorio por precipitación,  $AL_2O_3-SiO_2$ .<sup>[31]</sup>

Los investigadores reflejaron que las mejores extracciones se desarrollaron con la mezcla PPE/carbón que con la mezcla PE/carbón, en presencia de tetralina o mezcla tetralina-aceite residual, que con aceite residual o sin solvente (Figura 5). Lo que refleja que el solvente pudiera ejercer un efecto mayor que el catalizador, y que para una eficiente licuación es necesario un solvente con componentes tanto alifáticos como aromáticos (Tabla 8).<sup>[31]</sup>



\*Bajo condiciones fijas de 430°C, 60 min., 800 psig H<sub>2</sub> tetralina y 1% de HZSM-5.

**Figura 5. Co-licuación de carbón con PE Y PEE [31]**

**Tabla 8. Resultados de la colicuación (%) para la primera mezcla PE/P EE (APC)/ carbón con 1% de catalizador. [31]**

Catalizador	Solvente	Total (%)
No	W. oil 10 g.	68,7
HZSM-5	W. oil 10 g.	47
No	W. oil 7.5 g./ Tetr. 7,5 g.	75,4
FHYD/AISi	W. oil 10 g./ Tetr. 7,5 g.	85,5
HZSM-5	W. oil 10 g./ Tetr. 7,5 g.	88,7

\*Los experimentos fueron desarrollados a 800 psig H<sub>2</sub> por 60 min.

\*W. oil/tetr. : Mezcla de tetralina en aceites residuales.

Estudios demostraron que no sólo la naturaleza del polímero es fundamental para el proceso de conversión, también el rango del carbón influye de manera importante en el proceso. Se desarrollaron investigaciones donde se co-procesó bajo condiciones térmicas y catalíticas desechos de caucho con carbones de diferente rango. En las reacciones catalíticas se empleó como solvente hexadecano y residuos de caucho como solvente co-procesado. [32]





El co-procesamiento de residuos de caucho con carbón es una técnica factible para convertir los desechos de caucho y el carbón en productos líquidos. La eficacia del proceso de conversión tuvo una dependencia del rango del carbón y de la composición del residuo de caucho, reflejando así que los carbones bituminosos de alto rango exponían un mayor porcentaje de conversión en comparación con los carbones ligníticos y subbituminosos. <sup>[32]</sup>

Los residuos de caucho que contenían típicos porcentajes de goma, carbón negro, aceites aromáticos, ZnO y otros componentes de relleno, proveen buenos solventes para el co-proceso. Mientras que los residuos de caucho que provengan de plantas de procesamiento que contengan cantidades sustanciales de rellenos como alúmina, sílica y titanio no solvatan el carbón favorablemente. Estos materiales, dependiendo de su composición, tiene el potencial de envenenar al catalizador por introducirse dentro del sistema catalítico. <sup>[32]</sup>

Adicionalmente se observa que la presencia de estos aditivos como el carbón negro u otros residuos provenientes de los desechos de caucho incrementan las conversiones comparados con los casos donde el aditivo no está presente, <sup>[32]</sup> lo que deja una ventana a estudios posteriores que permitan utilizar estos procesos no sólo para la obtención de productos posteriores útiles, sino también como un proceso de reciclado del omnipresente desecho plástico.

### **3.7. Antecedentes a nivel mundial**

A lo largo del amplio estudio basado en el carbón, muchos autores se han inclinado en la investigación de los procesos, técnicas y análisis para el tratamiento del carbón con solventes orgánicos y para lograr así la extracción de la fracción soluble, otros autores han basado su interés científico en complementar los anteriores, inclinándose a la



investigación de la presencia de aditivos de comportamiento favorable en los procesos de extracción o despolimerización. A nivel mundial no se ha realizado el estudio de la despolimerización de carbones de distinto rango con residuos plásticos o polímeros en diferentes proporciones asistido por mezclas de solventes orgánicos para desarrollar un proceso de extracción; en las investigaciones desarrolladas en este ámbito; se ha trabajado con desechos plásticos en procesos de licuación, despolimerización, pirólisis principalmente para la conversión de dichos residuos a productos líquidos, analizando la conversión del desecho y la de la mezcla con carbón. Sin embargo, existen aportes resaltantes que contribuyen como referencia para el desarrollo de este proyecto, las cuales se presentan a continuación.

Tang y Curtis, estudiaron el desarrollo de co-procesos catalíticos y térmicos de desechos plásticos que provenían de dos fuentes y tres carbones de diferente rango. Encontrándose que los mayores rendimientos obtenidos eran para carbones bituminosos, de hasta 84%, en comparación con subbituminosos y lignitos co-procesados con desechos plásticos. Adicionalmente se observó que no solo el rango del carbón influía en los procesos de conversión, sino también la composición de residuo plástico utilizado, debido a que ciertos componentes envenenan el catalizador utilizado y no favorecen como se espera el proceso catalítico.<sup>[32]</sup>

Wang y Chen, estudiaron la co-licuación de un carbón de bajo rango (lignito) asistido por diferentes polímeros (PE (polietileno), HDPE (polietileno de alta densidad), PP (polipropileno), y PS (poliestireno), sin variar las proporciones carbón/polímero, obteniendo conversiones de 97,6%; 95,5%; 97% y 99% respectivamente. Dichos ensayos permitieron observar que existe un efecto de sinergia en la reacción de colicuación del carbón con el desecho plástico, según las evidencias obtenidas para la conversión de cada componente por separado y los resultados del co-proceso.<sup>[33]</sup>



Feng *et al*, estudiaron licuaciones de desechos plásticos y co-licuaciones de mezclas de desechos plásticos con carbón, donde los polímeros utilizados fueron el PE, HDPE y PPE, variando condiciones de temperatura, catalizador, presión, tiempo y solvente. Los mejores resultados se obtuvieron para la mezcla PPE/carbón (92,7%) en comparación con la mezcla PE/carbón y mezclas plásticos/carbón (88,7%); al emplear tetralina como solvente o mezclas de ésta con aceite residual. <sup>[31]</sup>

Luo y Curtis, evaluaron el efecto de la variación de los parámetros de reacción (mezcla de polímeros, catalizador y presencia de solvente) en la licuación de desechos plásticos y el co-proceso con carbón. Utilizaron HDPE, PET (polietileno teresftalato) y PS como polímeros así como diversos catalizadores para el desarrollo de las distintas reacciones con y sin solvente. Obteniendo que las mejores condiciones se observaban en presencia de solventes con capacidad donadora de hidrógenos (mezcla tetralina/hexadecano), alcanzando rendimientos de conversión de hasta un 84%. Se encontró que la combinación de polímeros para la realización de los ensayos disminuían la reactividad y por ende los rendimientos obtenidos, comparado con la reactividad observada con los plásticos individuales.

Ishaq *et al*, estudiaron el co-proceso entre residuos plásticos (HDPE, PS, LDPE (polietileno de baja densidad) y PP) y el carbón, bajo condiciones térmicas y catalíticas de pirolisis. Las evidencias observadas arrojan que la estructura del polímero empleado influye directamente en los rendimientos obtenidos, puesto que mientras mas compleja sea la estructura posiblemente tenga una menor probabilidad de interactuar con la macromolécula del carbón, provocando así una disminución en los rendimientos de despolimerización. Se obtuvieron los mayores rendimientos al emplear la mezcla LDPE/carbón (92,83%) empleando xileno como solvente a 300°C.



### **3.8. Antecedentes a nivel nacional**

En Venezuela recientemente se inició el estudio de la despolimerización de carbones venezolanos asistida por residuos plásticos en presencia de solventes orgánicos y pocos son los estudios realizados en el ámbito de la extracción del carbón con solventes orgánicos y la presencia de diversos aditivos para favorecer el proceso. Sin embargo, estas referencias forman la base para el desarrollo de este proyecto en Venezuela cuyos aspectos principales se exponen a continuación.

Macedo, realizó extracciones de carbones de diferente rango a temperatura ambiente a 200°C, en presencia de N,N-dimetilformamida, añadiendo pequeñas cantidades de aminas. Este estudio demostró que la presencia de aminas en el proceso incrementa el rendimiento notablemente, aún más si se incrementa la temperatura, adicionalmente, se observó que dicho incremento dependía no sólo de la presencia de la amina sino de la estructura química de ésta y la madurez del carbón empleado.<sup>[7]</sup>

Balza, evaluó el rendimiento de carbones venezolanos térmicamente tratados en presencia del solvente NMP y DCM (diclorometano), se observó que la obtención de mayores rendimientos dependía principalmente del rango del carbón empleado y si se empleaba el solvente NMP las condiciones favorables eran independientes del tratamiento térmico, principalmente por la naturaleza del solvente.<sup>[15]</sup>

Pinto, evaluó el rendimiento extractivo y de conversión de carbones venezolanos bajo condiciones de licuación, asistida por DMF (N,N-dimetilformamida) y tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), empleando temperaturas y presiones moderadas en presencia de catalizadores de titanio. Se observó que los mejores rendimientos se obtenían al



emplear tetralina como solvente en presencia del catalizador (86%) en comparación con los sistemas donde se empleó DMF y donde no se empleó el catalizador.

Von der Brelje, (2008), estudió el proceso de co-despolimerización en presencia de desechos plásticos (poliestireno, polipropileno y caucho) asistida por la mezcla NMP/EDA como solvente, adicionando aminas y el catalizador HZSM-5 para el proceso de despolimerización, encontrándose que los rendimientos de las despolimerización incrementaban favorablemente en presencia de los polímeros; principalmente el caucho a 200 °C en presencia de la mezcla de solventes mencionada.

La posibilidad de agrupar las variables ya estudiadas y correlacionarlas con nuevos parámetros da la apertura a continuar investigando en el proceso propiciado por los desechos plásticos y los solventes orgánicos, permitiendo así ahondar en el estudio de la conversión del carbón a productos líquidos. A continuación se desarrollará la metodología experimental a emplear para la realización de este proyecto, así como la exposición de las variables a utilizar y su aparición basados en parámetros estadísticos.



#### **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Para desarrollar de manera efectiva los objetivos planteados para el proyecto de investigación, la metodología experimental aparece dividida en 4 etapas fundamentales: la primera etapa o de pre-laboratorio, donde se seleccionaron las muestras a utilizar identificándolas y organizándolas; posteriormente una etapa de laboratorio donde se desarrolló la técnica planteada para la despolimerización de los carbones mediante un esquema experimental multifactorial que contiene el tratamiento físico y/o químico previo, una tercera etapa donde se analizó los resultados obtenidos, para establecer la conveniencia o no de realización de réplicas o experiencias optimizadas para consolidar los resultados del proyecto de investigación y así poder poseer la menor proporción de valores anómalos. Por último se desarrolló una serie de ensayos complementarios que permitieran afianzar y corroborar los resultados obtenidos durante las extracciones, por lo que se llevó a cabo la determinación del índice de hinchamiento para distintos sistemas carbón/solvente.

Es importante destacar que el diseño multifactorial mencionado, permite agrupar diferentes variables experimentales de una forma eficiente, desarrollando un número manejable de experimentos, que permitan estudiar de manera simultánea el conjunto de variables para posteriormente relacionarlas. Finalmente, es aquí donde se desarrolló la etapa que permitió interpretar los resultados obtenidos y correlacionar la influencia o no de más de una variable utilizada, permitiendo así inferir las condiciones más favorables para realizar réplicas de esos experimentos optimizando así el desarrollo experimental. <sup>[34]</sup>



#### ***4.1.-Etapa de pre-laboratorio.***

Las muestras de carbón empleadas para el desarrollo experimental fueron aportadas por el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra. Se realizó el estudio utilizando dos tipos de carbones; el carbón del yacimiento Paso del Diablo, en Guasare, bituminoso alto en volátiles y con excelente calidad por su bajo contenido de cenizas y azufre, y por un carbón del yacimiento de Pedregal, en el estado Falcón y correspondiente a la formación Cerro Pelado, de rango subbituminoso, con tenores variables de azufre y cenizas.

#### ***4.2.-Tratamiento físico y químico***

##### ***4.2.1-Tratamiento de los carbones***

Las muestras seleccionadas fueron lavadas previamente con agua, lo que permitió eliminar impurezas que pudieran interferir en el desarrollo experimental. Posteriormente se dejaron secar naturalmente por aproximadamente 24 horas, para luego pulverizarlas y tamizarlas; escogiendo una fracción comprendida entre 150 y 300 micrómetros. Una vez obtenidas las muestras tamizadas, se desarrolló el proceso de desmineralización, donde se trasvasaron a un beacker 5gr de carbón con 70 mL de ácido metanosulfónico (2M) y 7 mL de etanol, bajo agitación continua y a temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente se filtraron, realizando lavados con agua destilada. Finalmente se secaron a 60 °C por un lapso de dos horas en una estufa, para luego ser recolectado en envases previamente identificados para cada tipo de carbón.



#### **4.2.2-Tratamiento de los residuos plásticos**

Los residuos seleccionados de los polímeros caucho y polipropileno, fueron acondicionados para el tratamiento; el caucho fue cortado manualmente hasta un tamaño no mayor de un 4 mm<sup>2</sup>, mientras que el polipropileno se empleó de manera directa, en forma de pequeñas esferas de aproximadamente 30 mm<sup>3</sup>.

#### **4.3 Extracción del sistema carbón/polímero**

A fin de poder cuantificar el rendimiento obtenido por la despolimerización del sistema se emplearon las muestras y desechos plásticos acondicionados previamente para la reacción, los cuales se adicionaron variando las proporciones en 1:3 y 3:1 carbón/polímero, estas mezclas fueron depositadas en un reactor de acero. Se añadió posteriormente la mezcla de solvente empleada NMP/tetralina en proporciones 1:1 (10mL/10 mL), así como una proporción reducida de amina (25 mg), la cual se impregnó en la mezcla de solventes. Dicha extracción se realizó a una temperatura fija de 250 °C por un lapso de 2 horas de manera continua.

A fin de poder cuantificar indirectamente el rendimiento de la extracción se trabajó con el residuo insoluble. Una vez obtenido el producto, se trasvasó a un beaker y se filtró a través de una bomba de vacío por medio de una placa porosa, retirando la fracción soluble y recolectándola en recipientes previamente rotulados, el residuo se lavó de manera consecutiva con fracciones de metanol, para de esta manera eliminar cualquier rastro de mezcla de solventes empleados. Al finalizar la filtración se dejó secar el residuo por un lapso de 24 horas, a fin de garantizar que el metanol se había evaporado por completo, para finalmente pesar y cuantificar dicho residuo para cálculos posteriores.





Se utilizó un diseño experimental  $2^4$  conforme se indica en la Tabla 9. Se tiene así un total de 16 experiencias.

**Tabla 9. Diseño experimental para el proceso de despolimerización.**

Experiencia	Variables			
	Carbón	Amina	Proporción Carbón:polímero	Polímero
1	Guasare	si	1:3	Caucho
2	Cerro Pelado	no	1:3	Polipropileno
3	Cerro Pelado	no	3:1	Caucho
4	Guasare	no	1:3	Caucho
5	Cerro Pelado	no	3:1	Polipropileno
6	Guasare	si	3:1	Caucho
7	Cerro Pelado	si	3:1	Caucho
8	Cerro Pelado	si	1:3	Polipropileno
9	Guasare	no	3:1	Polipropileno
10	Guasare	si	3:1	Polipropileno
11	Cerro Pelado	si	3:1	Polipropileno
12	Cerro Pelado	no	1:3	Caucho
13	Guasare	no	3:1	Caucho
14	Guasare	si	1:3	Polipropileno
15	Guasare	no	1:3	Polipropileno
16	Cerro Pelado	si	1:3	Caucho

#### **4.4 Medidas de hinchamiento**

Adicionalmente se realizaron ensayos para determinar el índice de hinchamiento correspondiente a cada muestra de carbón empleada, tanto en la mezcla de solventes como en cada solvente por separado. Para estimar esta propiedad se procedió a pesar 3 gr. aproximadamente de cada tipo de carbón y colocarlo en un tubo centrifuga previamente rotulado, una vez realizado esto se introdujo en la centrifuga por 5 minutos, a 6000 RPM. Al finalizar el tiempo estimado se retiró del equipo y se midió la altura



inicial ocupada por el carbón, denominada  $t_{(0)}$ . Posteriormente sobre cada tubo se vertió 40 mL de solvente bien sea mezcla tetralina/NMP, tetralina o NMP según sea el caso, dejándolo en reposo por 24 horas.

Al transcurrir el tiempo especificado se introdujo nuevamente en la centrífuga por un lapso de 5 min. a 6000 RPM, retirándolo al finalizar el tiempo para estimar la altura final, denominada  $t_{(24)}$ , este procedimiento se realizó por triplicado para tipo de carbón en cada solvente especificado a fin de poder estimar o cuantificar la reproducibilidad y confiabilidad de los valores obtenidos.<sup>[35]</sup> El índice de hinchamiento puede ser estimado a través de la siguiente ecuación:

$$Q = t_{(24)} / t_{(0)}$$

Q: Índice de hinchamiento

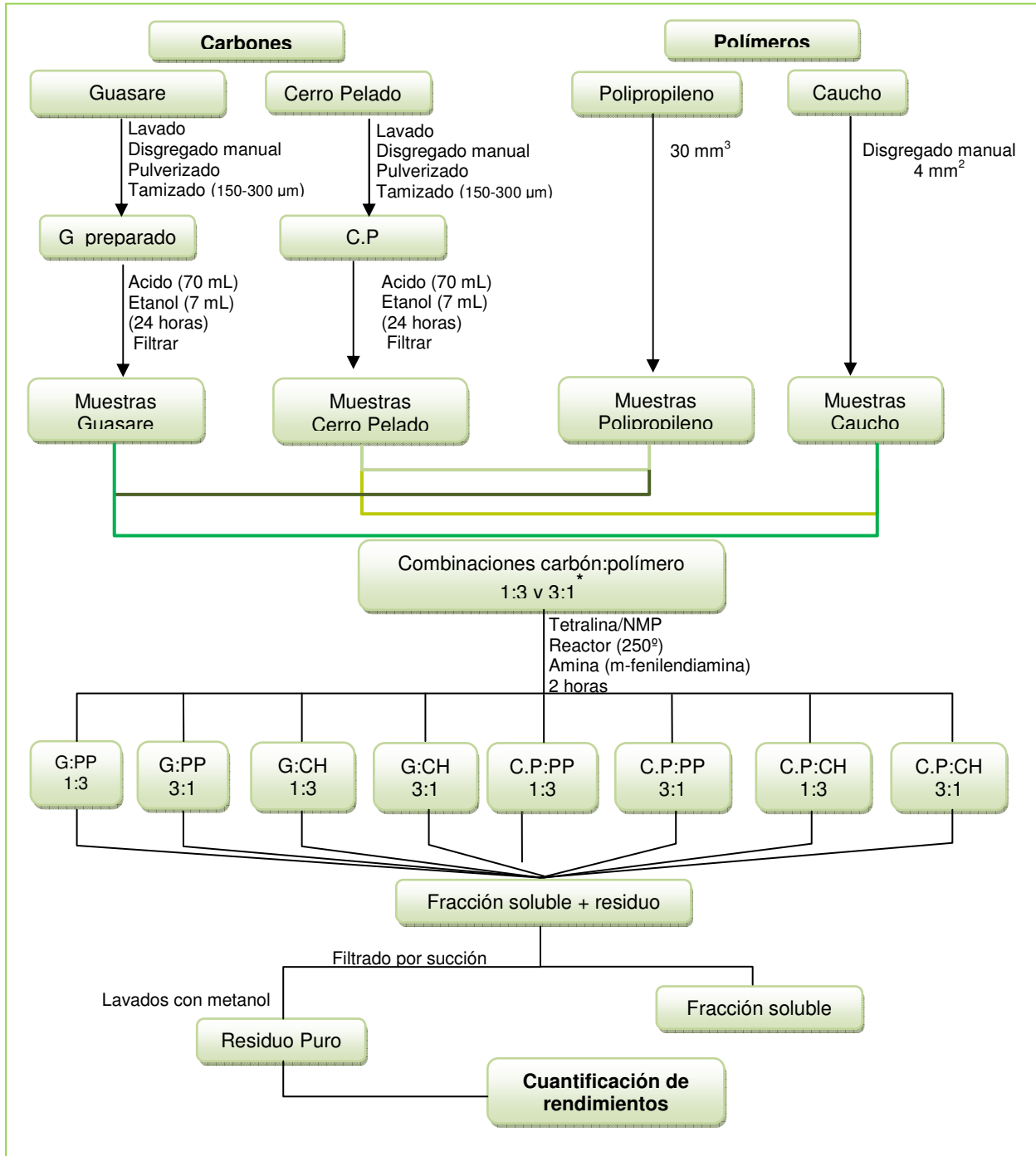
$t_{(24)}$ : altura estimada a las 24 horas de interacción con el solvente

$t_{(0)}$ : altura estimada a las 0 horas de interacción con el solvente

El índice de hinchamiento (Q), se define como el volumen de expansión del carbón antes y después de interactuar con el solvente, el hinchamiento es producto de las interacciones que ocurren entre el solvente y el carbón, a medida que este valor se incrementa por encima de 1 el solvente ha logrado penetrar e interactuar en la red polimérica compleja del carbón; por el contrario si este valor se asemeja o es igual a 1 indica que el solvente no logra penetrar o interactuar eficientemente con el carbón, esto a su vez predecirá que tan efectivo puede resultar emplear un solvente orgánico específico para las técnicas extractivas de carbones.<sup>[26]</sup>

En la figura 6 que se muestra a continuación se observa el esquema de metodología del proyecto de investigación:

Figura 6. Esquema para la co-despolimerización del carbón-polímero



C.P: carbón de Cerro Pelado  
 G: carbón de Guasare  
 CH: caucho  
 PP: polipropileno

\*Todas las experiencias se realizaron con y sin la presencia de la amina, resultando un total de 16 experiencias.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentarán los resultados y discusiones en base a lo expuesto en la metodología experimental antes descrita. Para enfocarlo de una manera más detallada y facilitar su comprensión se presentará inicialmente el efecto del solvente sobre la estructura de cada muestra de carbón empleada, seguidamente del efecto del polímero y la amina como aditivo en el sistema de despolimerización, para así continuar con el efecto de la variabilidad de la proporción carbón/polímero establecida. Por último se desarrollarán los análisis comparativos entre los resultados teóricos y experimentales así como la co-relación estadística entre los análisis antes mencionados y los datos estadísticos obtenidos.

### ***5.1 Efecto de la mezcla de solventes sobre la estructura del carbón.***

El hinchamiento del carbón es un parámetro que viene determinado por el balance de la elasticidad en el enrejado tridimensional polimérico del carbón y la capacidad de acceso del solvente dentro de la red. Solventes con una alta capacidad de acceso, generalmente tienden a expresar valores altos de índice de hinchamiento, debido a su afinidad y fácil interacción con las moléculas de carbón.<sup>[36]</sup> Adicionalmente se conoce que el hinchamiento del carbón está relacionado con la existencia de fuertes asociaciones de tipo no covalente, como puentes de hidrógeno, transferencia de carga, interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , entre otras importantes.<sup>[37]</sup> Para las muestras de carbón seleccionadas se realizaron ensayos de hinchamiento, a fin de poder estimar la efectividad de la mezcla de solventes seleccionada (NMP/tetralina) con respecto a la utilización de cada solvente por separado. Los resultados obtenidos para este parámetro se muestran seguidamente (Tablas 10 y 11).

**Tabla 10. Resultados de hinchamiento para el carbón de Cerro Pelado**

Solvente	Carbón de Cerro Pelado		
	Altura a $t_{(0)}$	Altura a $t_{(24)}$	Q
NMP/Tetralina	1,70±0,01	2,80±0,01	1,65±0,01
NMP	1,70±0,01	3,76±0,03	2,21±0,03
Tetralina	1,70±0,01	1,70±0,01	1,00±0,01

\*((Altura a  $t_{(x)} \pm r$ ), donde r es la desviación de los valores obtenida por el análisis de réplicas.

**Tabla 11. Resultados de hinchamiento para el carbón de Guasare**

Solvente	Carbón de Guasare		
	Altura a $t_{(0)}$	Altura a $t_{(24)}$	Q
NMP/Tetralina	1,63±0,03	2,73±0,03	1,67±0,03
NMP	1,70±0,01	3,80±0,01	2,24±0,03
Tetralina	1,60±0,01	1,70±0,01	1,06±0,01

\*((Altura a  $t_{(x)} \pm r$ ), donde r es la desviación de los valores obtenida por el análisis de réplicas.

Al detallar los resultados presentados en las tablas 10 y 11, se puede visualizar que la mezcla de solventes NMP/tetralina establecida expone un valor de índice de hinchamiento correspondiente a 1,65, lo cual demuestra que se favorece pero no tanto como el NMP sólo, el proceso de penetración del solvente dentro de la red del carbón de Cerro Pelado, disminuyendo así el índice de hinchamiento esperado, mientras que para el solvente NMP por separado se observa el mayor índice reportado de 2,21, por su parte la tetralina no logra superar el índice de hinchamiento de ninguno de los dos solventes mencionados anteriormente, exponiendo así un índice de 1, lo que se traduce en que la tetralina no penetra eficientemente en la estructura como para interactuar con asociaciones de tipo no-covalente que favorecerían los rendimientos de las extracciones posteriores. En forma generalizada se tiene que los órdenes de decrecimiento de este parámetro vienen dados de la siguiente manera:



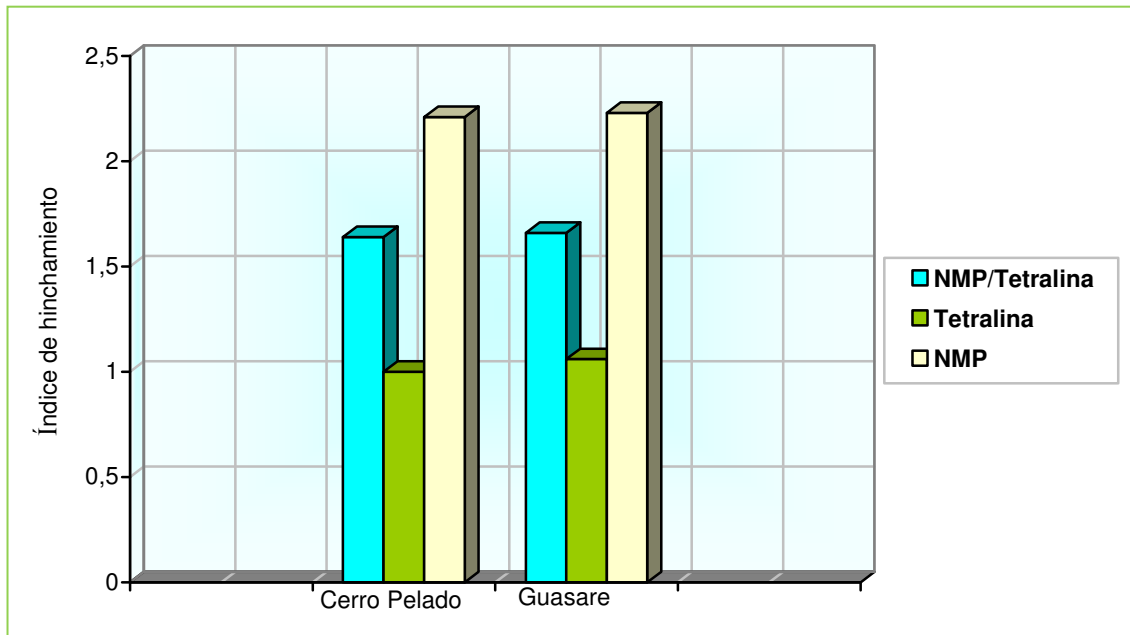
NMP (2,21)>NMP/Tetralina (1,65)>Tetralina (1,00)

Este hecho puede explicarse debido a que el NMP es un fuerte solvente polar con gran afinidad con las moléculas del carbón, lo que permite irrumpir las grandes interacciones no-covalentes dentro del mismo, reflejando así una mayor permeabilidad que la mezcla NMP/tetralina y la tetralina por separado. Adicionalmente se observa, el obvio decrecimiento en el índice de hinchamiento de la mezcla NMP/Tetralina puede deberse al hecho de que la tetralina en vez de disminuir la viscosidad del NMP (como resulta la emplear la mezcla NMP-CS<sub>2</sub> [6]), esté incrementando su viscosidad favorecido por el tamaño de ambas moléculas, lo que impediría la penetración efectiva en la macromolécula del carbón disminuyendo así el índice de hinchamiento esperado.

Por otra parte en la tabla 11, se observan los resultados obtenidos al desarrollar el ensayo con el carbón de Guasare, donde se visualiza un orden de decrecimiento de índice de hinchamiento de la siguiente forma:

NMP (2,24)> NMP/Tetralina (1,67)> Tetralina (1,06)

Estos resultados son similares a los observados con el carbón de Cerro Pelado, lo cual puede visualizarse en la figura 7 donde se co-relacionan ambos resultados, posiblemente debido a que entre ambos carbones no existe una diferencia muy grande en el rango evolutivo, lo que hace inferir que posiblemente contengan similares porcentajes de oxígeno que permitan asociarlos a la presencia de grupos funcionales útiles para la formación de asociaciones de puente de hidrógeno en común para ambos carbones. Por lo que se infiere que los índices de hinchamiento obtenidos para el carbón de Guasare se deben a las razones antes expuestas para cada solvente establecido.



**Figura 7. Relación entre los Índices de hinchamiento para los carbones de Cerro Pelado y Guasare.**

### ***5.2 Efecto de la presencia de los aditivos sobre el rendimiento de extracción.***

Para poder evaluar el efecto de la presencia o adición de los polímeros y la amina sobre el sistema carbón/polímero, fue necesario tomar en cuenta la presencia y ausencia de la amina en los ensayos conjugados con el cambio de un polímero, bien sea caucho o polipropileno. La presencia del polímero siempre estuvo en la reacción, lo que varió fue la estructura del polímero empleado en cada ensayo, según el diseño experimental. Esta información permitió establecer una matriz donde cada variable interactuó con la otra simultáneamente, evaluando así su efecto en el sistema de despolimerización para cada muestra de carbón. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada experiencia según el tipo de carbón empleado:



**Tabla 12. Rendimiento de extracción para el carbón de Cerro Pelado**

Polímero	Rendimiento (%±0,8%)	
	Proporción carbón:polímero 1:3	Proporción 3:1
Polipropileno/Amina	10,5	19,1
Polipropileno	11,3	26,1
Caucho/Amina	51,6	42,4
Caucho	47,6	41,5

**Tabla 13. Rendimiento de extracción para el carbón de Guasare**

Polímero	Rendimiento (%±0,8%)	
	Proporción carbón:polímero 1:3	Proporción 3:1
Polipropileno/Amina	9,0	17,8
Polipropileno	9,6	18,8
Caucho/Amina	50,2	34,8
Caucho	22,7	20,6

Seguidamente y para una mayor claridad de la interpretación, se discutirán separadamente el efecto del polímero, el efecto de la amina y el efecto de la proporción utilizada para cada tipo de carbón empleado.

### **5.2.1 Efecto de la estructura del polímero sobre los rendimientos del carbón de Cerro Pelado.**

En la tabla 12 se observan los resultados obtenidos para carbón de Cerro Pelado,



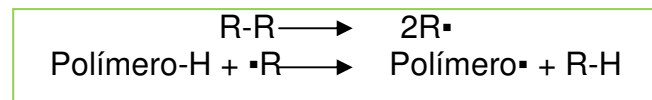


empleando polipropileno y caucho como polímeros. Se puede visualizar que los mayores rendimientos se obtuvieron al emplear caucho como polímero (41-51%). Por el contrario, en el caso de polipropileno los rendimientos disminuyeron notablemente hasta la mitad de los valores obtenidos cuando se empleó caucho, obteniendo rendimientos comprendidos entre el (10-26%).

En el caso del polipropileno, éste es un polímero puro altamente sustituido, lo que produce un gran impedimento estérico que no permite que la fragmentación de los radicales forme parte de los productos líquidos que se forman en la despolimerización. Además, debido a estos impedimentos las moléculas de polipropileno encuentran una difusión restringida en los poros del carbón y por lo tanto un mínimo contacto con el mismo, lo que se traduce en una disminución de los rendimientos de extracción al no poder interactuar internamente con la macromolécula. Aunque se esperaba valores de rendimiento mayores para este polímero, la reducida difusión de sus voluminosas moléculas obstaculizaron la interacción con los macro, meso y micro poros del carbón.

Adicionalmente el solvente empleado juega un rol importante y está íntimamente relacionado con el desenlace en el proceso de despolimerización, es posible que la mezcla de solvente NMP/Tetralina esté influyendo de manera adicional en el decaimiento de los rendimientos, debido, a que la viscosidad de la mezcla puede estar incrementándose por la disolución del polímero en ella. Es decir la tasa de velocidad de disolución del polímero es mayor que la del carbón, resultando así decrecimiento en la fluidez del solvente que no permite que interaccione profundamente con los poros de carbón <sup>[39]</sup>. Además, la tetralina es un solvente orgánico caracterizado por actuar como donador de hidrógenos, lo cual expone un mecanismo de interacción con el carbón totalmente diferente al del NMP, lo que produce posiblemente que no puedan actuar de manera simultánea o en conjunto en el proceso de despolimerización.

Cuando ocurre el proceso de despolimerización tanto el carbón como el polímero sufren cambios importantes en su estructura, el polímero genera  $H_2$  o especies de hidrocarburo ( $=CH_2$ ) procedentes de la despolimerización de plástico; por su parte el carbón genera radicales libres a partir de sus macromoléculas, una interacción entre ambas moléculas generadas produce estabilidad intermolecular lo que se traduce en un incremento en los rendimientos <sup>[39]</sup>, si las moléculas del polímero no logran interactuar con el carbón eficientemente los rendimientos resultan bajos como se observó con el polipropileno. Ishaq, et al. (2006), desarrollaron una ecuación sencilla que demuestra la interacción entre ambas moléculas y el proceso antes descrito, la cual se presenta a continuación en la figura 8:



**Figura 8. Ecuación para la descripción del proceso de interacción polímero:carbón.**

El caucho por su parte resultó un polímero complejo bastante eficiente en el proceso de despolimerización. El caucho empleado para la realización de los neumáticos que posteriormente serán utilizados por los automóviles, sufre un proceso amplio de tratamientos para obtener la versión final que es distribuida en el mercado, el caucho empleado para los ensayos posee unas características y aditivos generales que son añadidos durante el proceso de fabricación, como son: óxido de zinc, azufre, poliésteres, ceras de parafina, sílice, resinas, alúmina, negro de carbón, sales de cobalto, entre otros. Además se añaden acero y nylon que se encuentran entretejidos en una malla interna, según las especificaciones del modelo empleado. Cada uno de estos componentes tiene una finalidad específica y formarán parte de la composición interna del caucho con el cual se experimentó.



Esto trae como consecuencia que el polímero empleado no sea puro sino una mezcla de componentes presentes al momento de la despolimerización. A su vez ciertos componentes resultarán inertes a la reacción pero otros importantes formarán parte de ella resultando catalizadores y facilitadores de las interacciones con el carbón. La presencia de metales o aleaciones de ellos conjugados con la alúmina y el sílice pueden formar potenciales catalizadores que atacarán en distintos lugares de las largas cadenas de moléculas bien sea del caucho o el carbón para facilitar las reacciones, facilitando así la interacción del polímero en la estructura interna del carbón, lo que se traduce en un incremento en los rendimientos de las extracciones.

Sin embargo, los rendimientos no logran alcanzar valores cercanos al 100%, como se esperaba, posiblemente debido a que ciertos componentes presentes en el caucho no siempre resultan beneficiosos y son considerados por previos estudios como contaminantes o envenenadores de las reacciones, como por ejemplo el negro de carbón <sup>[32]</sup>. De igual manera los rendimientos estarán afectados de manera general al contenido de materiales minerales, compuestos sintéticos y hasta por el rango del carbón empleado.

Es importante destacar que en el proyecto de investigación se planteó el uso de dos polímeros específicos como son el caucho y el polipropileno, en base al estudio realizado por Von der Brelje (2008). Este autor demostró que entre diversos polímeros empleados, los antes mencionados reflejaban los mejores rendimientos en la despolimerización (71-83%) a 200°C y (59-74%) a 300°C empleando NMP/etiendiamina como solvente. <sup>[38]</sup> Los resultados presentados a este momento son muy diferentes a los publicados aquí, aunque es importante destacar que el sistema de solventes que se empleó también es diferente y existen características distintas entre los comportamientos de la mezcla NMP/etiendiamina en comparación con la mezcla NMP/tetralina.



### **5.2.2 Efecto de la presencia de la *m*-fenilendiamina (*m*-pda) sobre los rendimientos del carbón de Cerro Pelado.**

Por otra parte, se mencionó que la amina empleada (*m*-pda), formaba parte de los denominados aditivos añadidos durante la reacción. Sin embargo, a diferencia de los polímeros donde siempre estuvieron presentes y sólo se variaba la estructura del mismo, la amina estuvo ausente o presente dependiendo del diseño experimental para cada ensayo. Los resultados expuestos en la tabla 12 demuestran que el efecto de la amina en la despolimerización está relacionado principalmente con el polímero presente en la reacción, debido a que se obtuvo sólo un incremento; cuando estaba presente el caucho como polímero desde 41% a 51% aproximadamente independientemente de la proporción de dicho polímero respecto al carbón. Mientras que al emplear polipropileno no se observó un incremento significativo sino una disminución en los rendimientos, lo que permite inferir que la amina no está ejerciendo un papel importante según el tipo de carbón empleado, sino, que ejercerá algún efecto de acuerdo a su reacción con el polímero presente.

Adicionalmente, es importante destacar que el incremento observado no supera el 15% posiblemente debido a que a la temperatura a la cual se desarrolla la reacción (250°C), parte de la amina se encuentre en equilibrio gas-líquido lo cual no permite una continua interacción con el solvente que contiene solubilizado al polímero de interés. Esto puede visualizarse de una manera más ilustrativa en las figuras 9 y 10 presentadas a continuación:

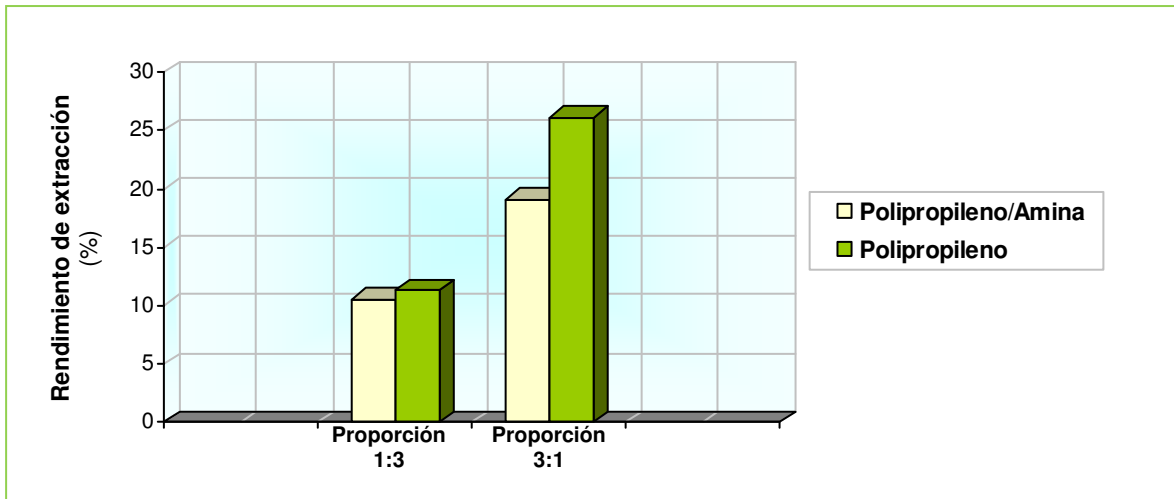


Figura 9. Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Cerro Pelado:Polipropileno bajo proporciones variables.

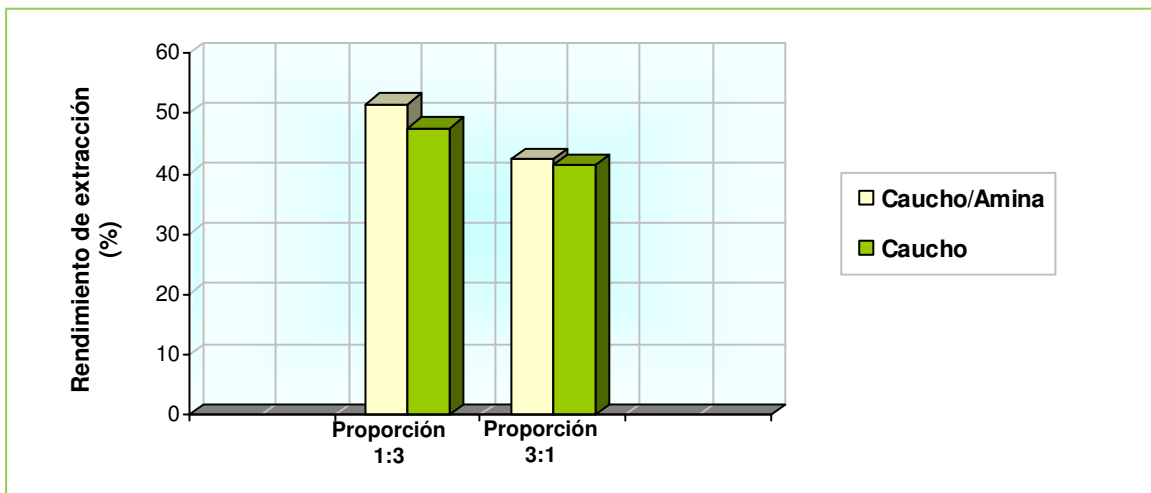


Figura 10. Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Cerro Pelado:Caucho bajo proporciones variables.

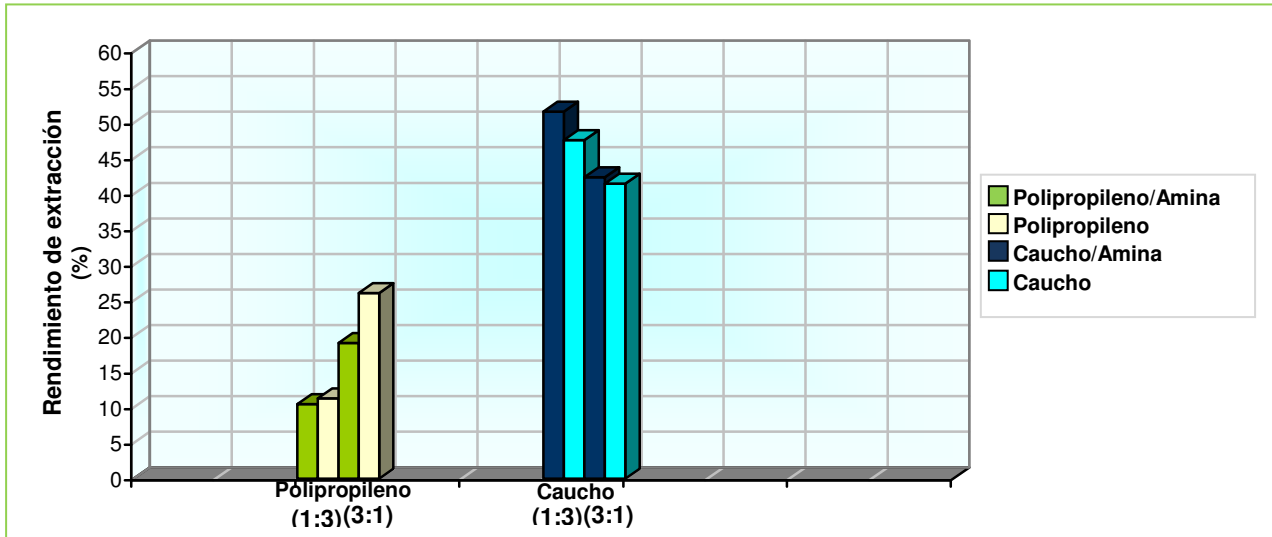


### **5.2.3 Efecto de la variabilidad de las proporciones carbón de Cerro Pelado:polímero sobre el rendimiento de las extracciones.**

Como se mencionó a lo largo del desarrollo de la metodología experimental se emplearon dos proporciones bien establecidas, 1:3 y 3:1 carbón/polímero. Según los resultados observados en la tabla 13 para las muestras del carbón de Cerro Pelado se observa que la mejor proporción vendrá dada en función al polímero empleado y su estructura. Para el caso de la proporción 1:3 carbón:polímero se observan los mayores rendimientos (47-51%), siempre y cuando se emplee el caucho como polímero en el sistema. Mientras que si está presente el polipropileno para esta proporción, disminuyen notablemente los rendimientos de extracción (10-11%).

Por su parte al emplear la proporción 3:1 carbón:polímero los mayores rendimientos se obtuvieron de igual forma, al emplear caucho como polímero (41-42%), mientras que al emplear polipropileno los rendimientos disminuyeron nuevamente (19-26%).

De forma generalizada se puede observar que para ambas proporciones se obtienen rendimientos superiores al emplear caucho, en comparación con el polipropileno. Sin embargo, los mejores rendimientos de todos los resultados se encontraron para la proporción 1:3 carbón:polímero empleando caucho, esta información puede visualizarse de una mejor manera en la figura 13 mostrada a continuación:



**Figura 11. Rendimientos de extracción para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero en proporciones variables.**

#### **5.2.4 Efecto de la estructura del polímero sobre los rendimientos del carbón de Guasare.**

Adicionalmente los ensayos antes descritos también se desarrollaron para el carbón de Guasare (tabla 13), empleando de igual manera polipropileno y caucho como polímeros en proporciones variables de 1:3 y 3:1 carbón:polímero; en presencia y ausencia de la amina. Se puede visualizar que los resultados arrojan que los mayores rendimientos fueron obtenidos al emplear el caucho como polímero (20-50%). Por el contrario, para el polipropileno como polímero los rendimientos se observan significativamente disminuidos en más de la mitad en comparación con los rendimientos al emplear caucho, donde los valores están comprendidos entre el (9-18%). Estas evidencias pueden visualizarse en las figuras 12 y 13 respectivamente para cada polímero.

### 5.2.5 Efecto de la presencia de la *m*-fenilendiamina (*m*-pda) sobre los rendimientos del carbón de Guasare.

Al emplear la amina (*m*-pda) como aditivo, solo se observó un incremento dependiendo del polímero empleado, donde el caucho como polímero se ve favorecido con rendimientos comprendidos entre el (34-50%) independientemente de la proporción carbón:polímero empleada. Mientras que al emplear polipropileno no se observó un incremento favorable, sino la disminución de los rendimientos obtenidos (9-17%).

En forma generalizada se puede observar que los resultados obtenidos tanto para el carbón de Cerro Pelado como para Guasare, se mantienen constantes y comparables entre sí, en base a su comportamiento frente a los distintos polímeros y a la presencia de la amina, lo que permite inferir que son los mismos mecanismos de acción que actúan para determinar los incrementos o disminuciones en los rendimientos de extracción de cada carbón.

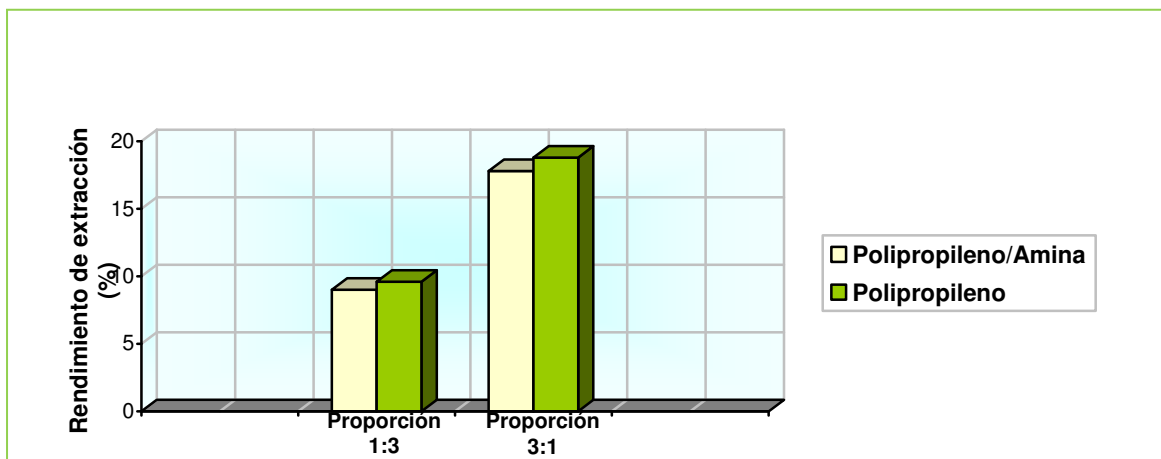
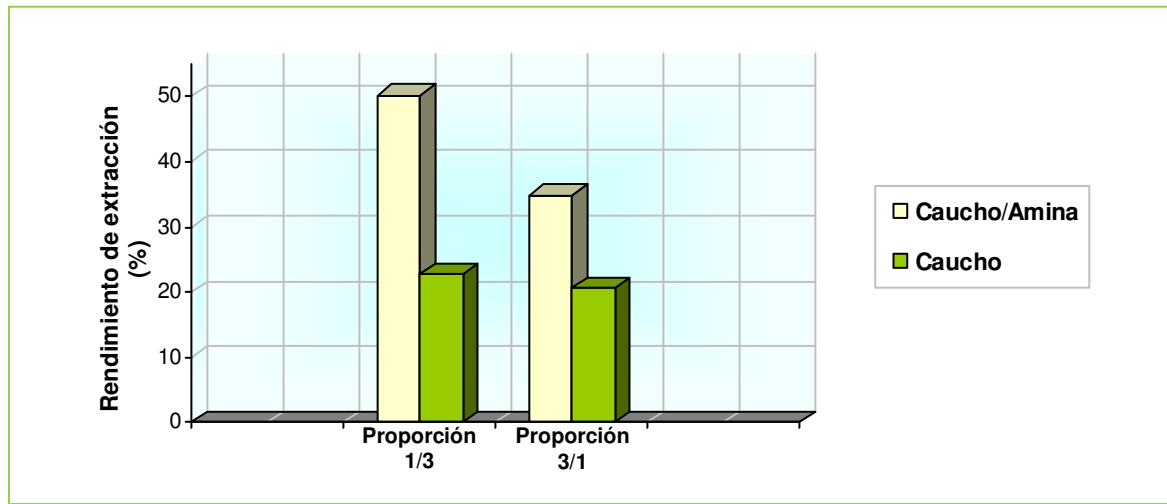


Figura 12. Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Guasare:Polipropileno bajo proporciones variables.



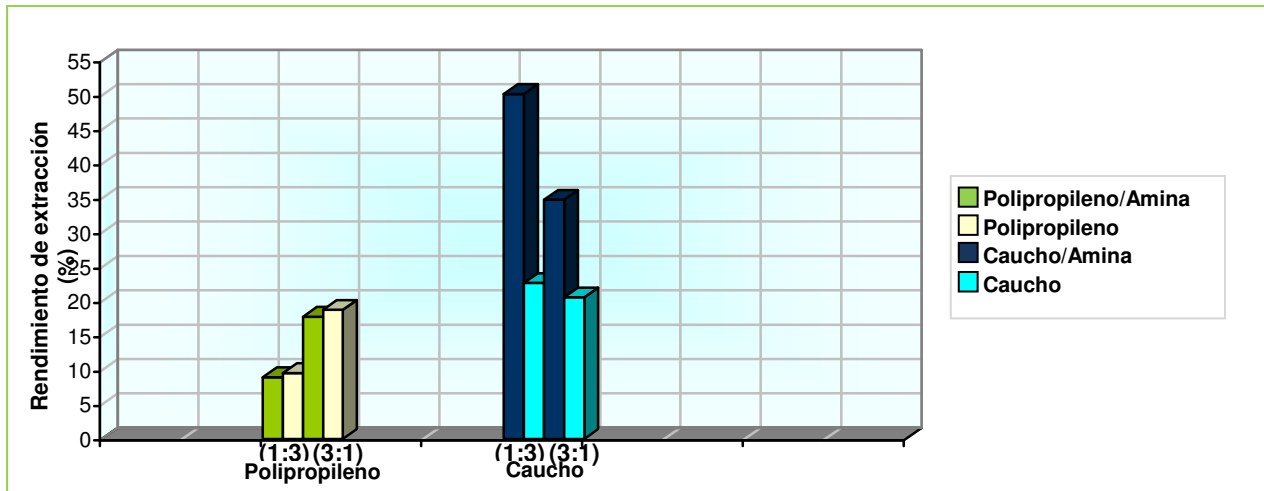


**Figura 13. Relación de los rendimientos de extracción del sistema carbón de Guasare:Caucho bajo proporciones variables.**

### ***5.2.6 Efecto de la variabilidad de las proporciones carbón de Guasare:polímero sobre el rendimiento de las extracciones.***

Al observar los resultados obtenidos al emplear el carbón de Guasare bajo las mismas condiciones y componentes del carbón de Cerro Pelado, como se visualiza en la tabla 13. Estos resultados arrojan similitudes con lo planteado para el carbón de Cerro Pelado, donde se observa que los mayores rendimientos al emplear el polipropileno se obtienen al estar el carbón como componente mayoritario (17-18%), mientras que para el caso del caucho decaen notablemente en esta proporción (20-34%), siendo el caso más favorecedor cuando el caucho está en mayor proporción (22-50%). Los resultados permiten inferir que no es el tipo de carbón empleado lo que determina la proporción más adecuada; sino viene dado, como se mencionó, en base al polímero y la estructura que este presente lo que favorecerá que los rendimientos se vean incrementados para cada polímero.

Los resultados encontrados para el carbón de Guasare pueden visualizarse de forma comparativa para cada polímero en la figura 14, mostrada a continuación:



**Figura 14. Rendimientos de extracción para el sistema carbón de Guasare:polímero en proporciones variables.**

### 5.3 Co-relación entre los rendimientos de extracción teóricos y experimentales para los sistemas carbón:polímero.

Una vez realizadas las experiencias según la matriz experimental, era necesario estimar y cuantificar si entre los sistemas carbón:polímero con o sin amina, existía la posibilidad de sinergia. Para que ello fuera posible se realizaron ensayos donde la reacción sólo se llevaba a cabo entre el sistema polímero/solvente (caucho/NMP-tetralina y Polipropileno/NMP-tetralina) y el sistema carbón/solvente (Cerro Pelado/NMP-tetralina y Guasare/NMP-tetralina), sin la adición de ningún otro componente a 250°C, bajo las condiciones siempre descritas.

A fin de poder estimar si en los sistemas carbón/polímero existía el efecto de sinergia, se calculó inicialmente los porcentajes de conversión teóricos para cada experiencia de la matriz experimental, empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión sistema} = \frac{(\text{Masa polímero} \times \% \text{ con. polímero}) + (\text{Masa carbón} \times \% \text{ conv. carbón})}{(\text{Masa polímero} + \text{Masa carbón})}$$

**Figura 15. Ecuación para el cálculo del porcentaje de conversión esperado del sistema.**

**% Conv. Sistema:** Porcentaje de conversión esperado del sistema carbón – polímero.

**% Conv. Polímero:** Porcentaje de conversión del polímero (polímero – solvente).

**% Conv. Carbón:** Porcentaje de conversión del carbón (carbón –solvente).

Los resultados comparativos entre los porcentajes de conversión teóricos y experimentales para el carbón de Cerro Pelado se muestran a continuación en la tabla 14. Los mayores resultados se obtuvieron al tener el caucho como polímero en el sistema debido a que los rendimientos se ubican hasta un 50% aproximadamente, observando un incremento en más del 15% del rendimiento esperado para el sistema. Este resultado se traduce en un efecto positivo para el proceso de despolimerización si el caucho está presente en el sistema, independientemente de las proporciones y de la presencia de la amina.

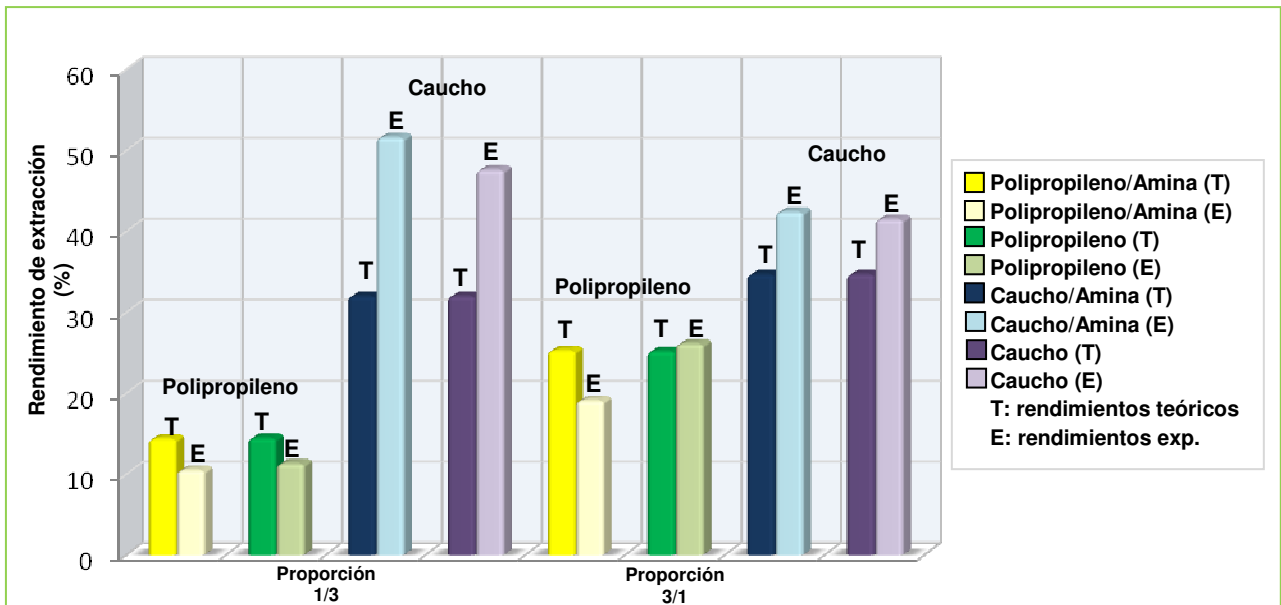
Por el contrario al emplear polipropileno como polímero no ocurre ningún efecto positivo que permita indicar que la presencia de este polímero esta induciendo un efecto de sinergia al sistema. Los rendimientos obtenidos decaen notablemente desde un 25% hasta un 10% aproximadamente para el valor experimental obtenido, independientemente de la proporción estimada carbón:polímero y la presencia de la

amina. En la figura 16 se puede evidenciar la co-relación de los rendimientos teóricos y experimentales para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero bajo las dos proporciones trabajadas.

**Tabla 14. Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero.**

Polímero	Rendimiento			
	Proporción carbón:polímero 1:3		Proporción carbón:polímero 3:1	
	Teórico (%±0,07%)	Experimental (%±0,8%)	Teórico (%±0,07%)	Experimental (%±0,8%)
Polipropileno/Amina	14,36	10,5	25,26	19,1
Polipropileno	14,46	11,3	25,17	26,1
Caucho/Amina	32,00	<b>51,6</b>	34,68	<b>42,4</b>
Caucho	31,99	<b>47,6</b>	34,68	<b>41,5</b>

\*Se destacan en negrilla los resultados que demuestran sinergia



**Figura 17. Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Cerro Pelado:polímero.**



De igual forma se realizaron los ensayos para determinar el efecto de sinergia presente para el sistema carbón de Guasare:polímero (tabla 15), observando que los mayores resultados se obtuvieron en presencia de caucho como polímero, con un incremento sustancial de 32% a 50% aproximadamente, sin embargo, este comportamiento sólo ocurre cuando el carbón de Guasare esta en presencia del caucho y la amina como aditivo; bajo proporciones 1:3 carbón:polímero. Es decir, que bajo estas condiciones se observó un efecto positivo de sinergia en el sistema planteado.

Para el caso del polipropileno como polímero no se observa ningún efecto positivo que induzca un proceso de sinergia, independientemente de las proporciones carbón:polímero y la presencia de la amina. Estas observaciones conllevan a inferir que los incrementos observados en los resultados para el carbón de Guasare, se deben a factores que no involucran la conjugación del sistema carbón:polímero sino reacciones o procesos de cada uno con otras variables que favorecen el sistema indirectamente.

**Tabla 15. Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Guasare:polímero.**

Polímero	Rendimiento			
	Proporción carbón:polímero 1:3		Proporción carbón:polímero 3:1	
	Teórico (%±0,07%)	Experimental (%±0,8%)	Teórico (%±0,07%)	Experimental (%±0,8%)
Polipropileno/Amina	14,84	9,0	25,84	17,8
Polipropileno	14,75	9,6	25,85	18,8
Caucho/Amina	32,33	50,2	35,31	34,8
Caucho	32,33	22,7	35,31	20,6

Los resultados pueden analizarse de forma gráfica en la co-relación presentada en la figura 18 para cada sistema carbón de Guasare:polímero.

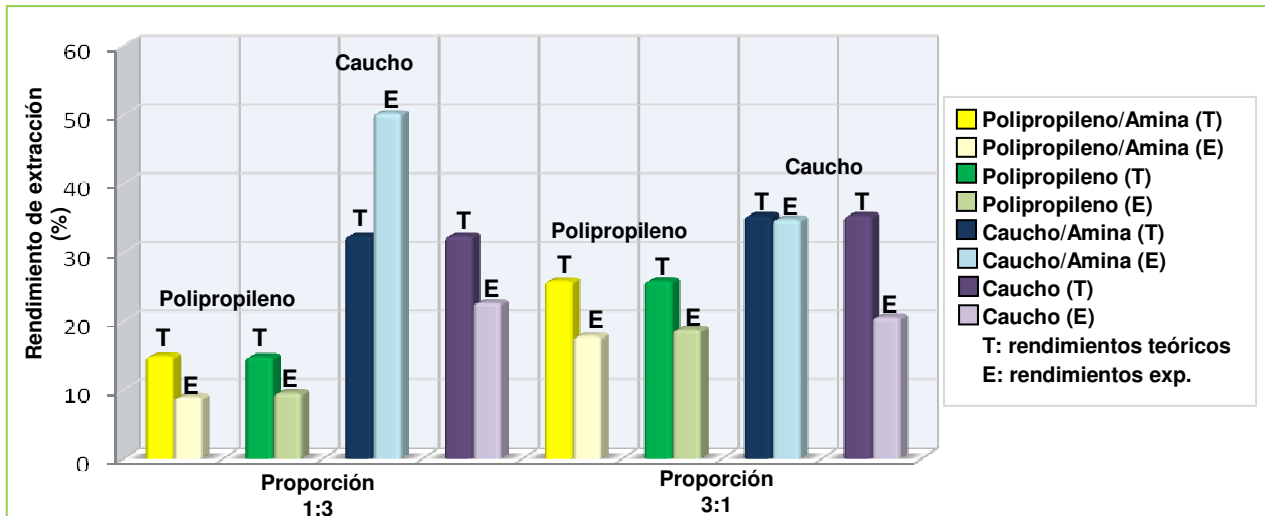


Figura 18. Rendimientos de extracción (teóricos y experimentales) para el sistema carbón de Guasare:polímero en proporciones variables.

#### 5.4 Relaciones estadísticas para evaluar la estimación de los efectos de cada variable en el sistema carbón:polímero.

Actualmente para optimizar los procesos, condiciones de reacción y métodos de análisis, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo lo afectan. Sin embargo el elevado costo de la experimentación y las limitaciones de tiempo obligan a ejecutar sólo los experimentos imprescindibles, pero empleando el método tradicional de variar sólo un factor a la vez resulta muy engorroso, extenso y puede implicar más experimentos de los necesarios, proporcionando así sólo información parcial. Por otra parte, las interacciones suelen ser muy corrientes y a veces son los efectos más importantes, por lo que conocerlas es imprescindible para comprender el comportamiento de muchos sistemas. El diseño estadístico de



experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca.

Para este proyecto de investigación se empleó una estrategia estadística de diseño factorial  $2^k$ . Éste describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen  $k$  factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Estos experimentos están planteados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos (y por tanto, con el menor coste) y con la menor incertidumbre posible (porque los errores aleatorios de las respuestas se promedian) <sup>[41]</sup>.

Una vez culminados los experimentos correspondientes a la matriz que muestra la tabla 9, se procedió a introducir los resultados obtenidos en el programa estadístico Statgraphics que permitió la interpretación de los posibles efectos entre las variables empleadas, los resultados relevantes se muestran a continuación en la tabla 16:



**Tabla 16. Resultados estadísticos para relación de variables experimentales de manera simultánea.**

Análisis estadístico multifactorial		
Fuente	Rango de significancia	Efectos estimados
Carbón	<b>0,0124</b>	<b>8±2</b>
Amina	0,0971	4±2
Proporción	0,6349	1±2
Polímero	<b>0,0001</b>	<b>23±2</b>
Relación carbón/amina	<b>0,0388</b>	<b>-6±2</b>
Relación carbón/proporción	0,5687	1±2
Relación carbón/polímero	0,0767	5±2
Relación amina/proporción	0,2340	-3±2
Relación amina/polímero	<b>0,0198</b>	<b>7±2</b>
Relación proporción/polímero	<b>0,0076</b>	<b>-9±2</b>

R<sup>2</sup> : 97,3286%

R<sup>2</sup> (ajustado por el número de grados de libertad) : 91,9857%

Error estándar: 4,30495

Promedio del error absoluto: 2,02188

Test estadístico Durbin-Watson: 2,46372 (P: 0,400)

\*Se destacan en negrillas los valores mas significativos de los resultados estadísticos.

En los resultados obtenidos se observan dos parámetros de respuesta a los experimentos: el rango de significancia y los efectos estimados. El primero es un test estadístico que permite evaluar cuán significativo es cada efecto en base a una estimación del error experimental, puesto que una tendencia que se considera relevante podría ser efecto de ruido experimental o del error experimental. De esta forma se estima que los valores que se encuentren por debajo de 0,05 (sobre una base del 95% de confianza) son significativamente importantes y son reales, por lo tanto pueden ser tomados como variables o interacciones influyentes. Como se observa sólo 5 fuentes son significativas a lo largo de los ensayos bien sea como variables individuales o asociadas a una conjugación de efectos, entre ellos, de mayor a menor importancia:

- a) La identidad del polímero (rango de significancia 0,0001, efecto +23).



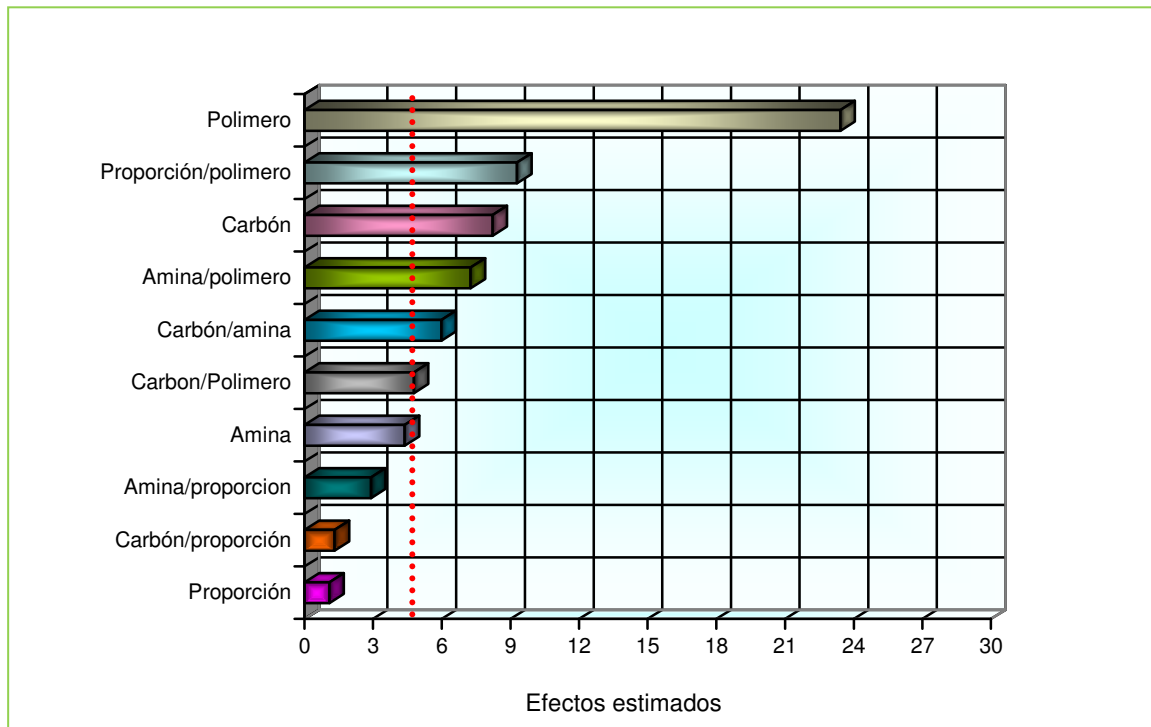


- b) La relación proporción/polímero (0,0076, -9).
- c) La identidad del carbón (0,0124, +8).
- d) La relación amina/polímero (0,0198, +7).
- e) La relación carbón/amina (0,0388, -6).

El primer efecto, la identidad del polímero es con mucho, el de mayor peso. El polímero refleja un valor de significancia del 94,99% del total del límite de confianza seguido de la fuente proporción/polímero con un 94,24%, el carbón posee un 93,76%, el efecto de la amina/polímero un 93,02% y finalmente el efecto del carbón/amina un 91,12%. A medida que el porcentaje se aleja del límite de confianza establecido una mayor probabilidad tendrá de ser poco significativa o influyente. Estos resultados pueden correlacionarse con el segundo parámetro mostrado, la estimación de los efectos, como se observa las mismas fuentes que se exponen como influyentes son las que presentan los resultados más significativos como efecto en el proceso de despolimerización. Es importante señalar que para este parámetro se observan valores positivos y negativos alrededor de un valor promedio de error, la importancia de cada factor viene dado por la magnitud del valor sin tomar en cuenta su signo, mientras mayor sea con respecto al error; más significativo será.

Se observa que la significancia está directamente relacionada con los efectos que pueda producir una variable en el sistema de despolimerización. Es importante destacar que sólo se han presentado los resultados para la estimación de los efectos que hayan sido relevantes; a fin de facilitar la comprensión de los resultados que se están exponiendo. Sin embargo, los criterios e interpretaciones para poder calificar el efecto de una variable como significativo se muestran detalladamente en el apéndice 3.

A modo de facilitar la comprensión de todos los factores y efectos antes descritos se presenta a continuación en la figura 19 el diagrama de Pareto para la estimación de efectos para cada variable y sus relaciones entre variables.



**Figura 19. Diagrama de Pareto para la estimación de los efectos experimentales.**

El caucho es el polímero que, atendiendo a los resultados del diseño experimental, presenta los mayores resultados de despolimerización, sobre todo si se efectúan en la proporción 1:3 carbón:caucho. Los resultados mejoran al efectuarlos en el carbón de Cerro Pelado, y la presencia de la amina en el sistema induce una mejoría leve en el proceso.



Los resultados antes expuestos permiten observar y relacionar todas las variables de manera simultánea, con el fin de observar cuales son las condiciones óptimas en las que se debe desarrollar los experimentos, a fin de obtener los mejores resultados o los mayores rendimientos de extracción. La conjugación de todos los efectos más influyentes indican que las condiciones óptimas ocurrirán en las siguientes condiciones:

- a) Carbón: Cerro Pelado
- b) Polímero: Caucho
- c) Proporción: 1:3 carbón:polímero
- d) Amina: Presente

Seguidamente, se presenta la integración de los resultados a través de las conclusiones.



## 6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La influencia del polímero sobre la despolimerización del carbón viene determinada por la estructura que este presente. En tal sentido el mejor polímero es el caucho, posiblemente debido a que es un polímero compuesto y sus múltiples componentes podrían estar sirviendo como catalizadores, aditivos o facilitadores para el desarrollo de la interacción carbón:polímero. Por el contrario, el polipropileno no arrojó resultados favorables para el incremento de los rendimientos.
- El efecto de sinergia se detectó en forma importante sólo en el sistema carbón de Cerro Pelado:Caucho, independientemente de la presencia de la amina y las proporciones empleadas.
- El efecto de la variabilidad de las proporciones en el sistema carbón:polímero se ve afectada según el polímero empleado, principalmente. La proporción óptima observada fue 1:3 carbón:polímero al emplear el caucho como polímero.
- La presencia de la amina en el sistema fue el factor menos significativo, en comparación con los antes mencionados. Sin embargo, la amina refleja un efecto significativo si está en presencia de caucho, pero si se emplea sólo con el carbón su efecto no es significativo.



- La mezcla de solventes empleada NMP/tetralina no ofrece los mejores resultados para la extracción de carbón realizada, debido a que posiblemente los efectos visualizados se deban sólo a la acción del NMP, que no puede interactuar de manera eficiente por la presencia de la tetralina, la cual representaría un obstáculo entre el NMP y la red polimérica del carbón debido a su voluminosidad.



## 7. RECOMENDACIONES

- Estudiar la co-despolimerización carbón:polímero evaluando el efecto de la variabilidad del solvente; pudiendo emplearse 3 solventes: Tetralina, NMP y etilendiamina, a fin de evaluar el efecto de cada solvente por separado en dicho sistema.
  
- Continuar el estudio del sistema carbón:caucho modificando la proporciones empleadas, partiendo de la proporción 1:3 carbón/polímero, para realizar modificaciones donde el carbón siempre se encuentre como componente minoritario.
  
- Estudiar los sistemas de co-despolimerización carbón/polímero empleando carbones de distintos rangos evolutivos, similares o de menor rango que el carbón de Cerro Pelado, a fin de poder estimar cual posiblemente es el rango óptimo para el sistema estudiado.
  
- Estudiar el efecto de la adición de nuevos componentes sobre las extracciones de carbones en presencia de solventes orgánicos, a fin de poder realizar comparaciones sobre los estudios realizados sobre la adición de aminas.
  
- Realizar el proceso de despolimerización de carbones venezolanos estudiando el efecto de añadir el polímero sin degradar y el polímero degradado previamente.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martínez, M. (2001). Geología y geoquímica del carbón mineral. Curso de extensión. Coordinación de extensión. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 111 pp.
- [2] Martínez, M. (2004). Aportes a la geoquímica del carbón en Venezuela. Trabajo de ascenso a la categoría de Profesor Titular. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 209 pp.
- [3] Martínez, M. (1984). Caracterización espectroscópica de materiales orgánicos solubles de carbones venezolanos. Tesis Especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad central de Venezuela. 116 pp
- [4] Escobar N. M. y Martínez S. M. (1993) Los depósitos de carbón en Venezuela. *Interciencia* 18, (5), 224-229.
- [5] Dyrkacz, G., Bloomquist, C. (2001) Binary Solvent Extractions of Upper Freeport Coal. *Energy & Fuels*, 15, 1409-1413.
- [6] Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., Toda, K. (1988) Extraction of coals with CS<sub>2</sub>-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. *Fuel* 67, 1639-1647.
- [7] Macedo, A. (2007). Evaluación del efecto de la adición de aminas sobre el rendimiento de extracción en carbones venezolanos de diferente rango. Tesis Especial



de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 70-74 pp.

[8] Schopf, (1956), A definition of coal, *Economic Geology*. 51, 521-527.

[9] World Coal Institute, *Coal: Power for progress: World Coal Institute, Second Edition*, Oxford House 182, Putney, Londres.

[10] Van Krevelen, D.W., (1961), *Coal*: Amsterdam, Elsevier, 513 p.

[11] Crelling, J., Russell, D., (1980), *Principles and Applications of coal petrology*. Indiana University at Bloomington, SEPM Short Course Note no. 8, 127 p.

[12] Ward, C., (1984), *Coal geology and Coal Technology*: Singapur, Blackwell Scientific Publications, 345 p.

[13] Killops S.D. y Killops V. J. (1993), *An introduction to organic geochemistry*. John Wiley & Sons. New York. 393 pp.

[14] Tissot B. P. y Welte D.H. (1978) *Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag Berlin, Alemania.

[15] Balza, L. (2006). *Evaluación del rendimiento de extracción con solventes orgánicos en carbones venezolanos térmicamente tratados*. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 85 pp.





[16] Quintero, K. (2005). Geoquímica orgánica de los carbones del yacimiento Paso Diablo (Formación Marcelina-Paleoceno), estado Zulia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 91 pp.

[17] Rankama K. y Sahama TH. (1954), Geoquímica. Ediciones Aguilar, S.A. Madrid.

[18] Barrera, J. L. (2000). Distribución de azufre en carbones y sus fracciones obtenidas por extracción con los respectivos productos de pirólisis. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 84 pp.

[19] Martínez M. (1987) Caracterización geoquímica del carbón de Fila Maestra a través de la distribución y concentración de los elementos traza. Trabajo de Ascenso. Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central Venezuela. Caracas, 143 pp.

[20] Marzec, A. (2002). Towards an understanding of the coal structure: a review. Fuel Processing Technology 77-78, 25-32 pp.

[21] Iino M. (2000) Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials. Fuel Processing Technology 62, 89-101 pp.

[22] Shui, H., Wang, Z., Gao, J. (2005). Examination of the role of CS<sub>2</sub> in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvents to coal extraction. Fuel Processing Technology, 87, 185-190 pp.



[23] Ishizuka, T., Takanohashi, T., Ito, O., Iino, M. (1993), Effects of additives and oxygen on extraction yield with CS<sub>2</sub>-NMP mixed solvent for Argonne premium coal samples. *Fuel*, 72, 579-580.

[24] Liu, H., Ishizuka, T., Takanohashi, Iino, M. (1993). Effect of TCNE addition on the extraction of coals and solubility of coal extracts. *Energy & Fuels*, 7, 1108-1111.

[25] Takahashi, K., Norigama, K., Masui, Y., and Iino, M. (2001). Effect of addition of various salts on coal extraction with Carbon Disulfide/N-Methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent. *Energy & Fuels*, 15, 141-146.

[26] Takanohashi, T., Takayuki, Y., Iino, M., (1996). Extraction and swelling of low Rank coals with various solvents at room temperature. *Energy & Fuel* 10, 1128-1132 pp.

[27] Giray E.S.V., Chen, C., Takanohashi, T., Iino, M., (2000). Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines. *Fuel* 79, 1533-1538.

[28] Opaprakasit, P. (2003). Interaction and the structures of coal. The Pennsylvania State University. Department of Materials Science and Engineering. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

[29] Warren, A., El-Halwagi, M. (1996). An economic study for co-generation of liquid fuel and hydrogen from coal and municipal solid waste. *Fuel Processing Technology* 49, 157-166 pp.



[30] Luo, M., Curtis, C. (1996). Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastic liquefaction and coprocessing with coal. *Fuel Processing Technology*. 49, 177-196 pp.

[31] Feng, Z., Zhao, J., Rockwell, J., Bailey, D., Huffman, G. (1996). Direct liquefaction of waste plastics and co-liquefaction of coal. *Fuel Processing Technology*. 49, 17-30 pp.

[32] Tang, Y., Curtis, W. (1995). Thermal and catalytic coprocessing of waste tires with coal. *Fuel Processing Technology*. 46, 195-215 pp.

[33] Wang, L., Chen, P. (2003). Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics. *Chemical Engineering and Processing* 43, 145-148 pp.

[34] Bayne, C. y Rubin, I. (1986). *Practical Experimental Optimization Methods for Chemists*. VCH Publishers, INC. 205 pp.

[35] Pande, S., Sharma D.K. (2002). Ethylenediamine-assisted solvent extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidone: Synergistic effect of ethylenediamine on extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidone. *Energy & Fuels* 16, 194-204 pp.

[36] Shui, H., Wang, Z., Cao, M. (2008). Effect of pre-swelling of coal on its solvent extraction and liquefaction properties. *Fuel* 87, 2908-2913.

[37] Takanohashi, T., Iino, M., Nishioka, M. (1995). Investigation of associated structure of Upper Freeport coal by solvent swelling. *Energy & Fuels* 9, 788-793 pp.



[38] Von der Brelje, N. (2008). Depolimerización asistida con solvente de mezclas de carbón-polímeros a diferentes temperaturas. Tesis Especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 60 pp.

[39] Ishaq, M., Ahmad, I., Shakirullah, M., Khan, M., Rehman, H., Bahader, A. (2006). Pyrolysis of some whole plastic and plastic-coal mixtures. *Energy Conversion and Management* 47, 3216-3223 pp.

[40] Ding, W., Tuntawiroon, W., Liang, J., Anderson, L. (1996). Depolymerization of waste plastic with coal over metal-loaded silica-alumina catalysts. *Fuel Processing Technology* 49, 49-63 pp.

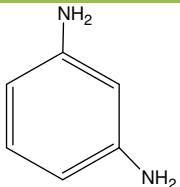
[41] Ferré, J. (2002). Diseño y optimización de técnicas de laboratorio. Curso de extensión. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Facultad de Ciencias, Universidad Rovira i Virgili. 648-652 pp.

[42] Pinto, A. (2007). Licuación de carbones bituminosos mediada por solventes orgánicos y catalizada por un sistema de óxido de titanio tratado con ión sulfato. Tesis Especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 56 pp.

## 9. APÉNDICE

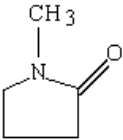
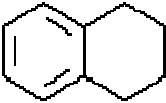
**Apéndice 1.** Estructura de la amina empleada como aditivo.

**Tabla 17. Estructura de la amina empleada como aditivo.**

Nombre	Estructura	Pto. de ebullición	Pto. de Fusión
m-fenilendiamina		284-287 °C	62 – 63 °C

**Apéndice 2.** Solventes usados en la metodología experimental.

**Tabla 18. Solventes usados en la metodología experimental.**

Nombre	Estructura	Pto. de ebullición
NMP (N-metil-2-pirrolidona)		202°C
Tetralina(1,2,3,4-tetrahidronaftaleno)		207°C



### **Apéndice 3.** Descripción detallada para el análisis estadístico de la estimación de efectos

En la tabla 16 se muestran los resultados para la estimación de cada variable y su relación con las demás, el signo que cada valor muestra es una medida de especificar dentro de cada variable o relación cual es característica predominante que esta influyendo en los rendimientos de las despolimerizaciones, los caracteres positivos o negativos pueden visualizarse en la tabla 17, donde se establece quien es el nivel máximo y mínimo para la matriz experimental y que permitió distinguir los componentes de los experimentos.

Se observa que para el polímero se obtuvo un valor positivo de  $(23 \pm 2)$  siendo este el mayor valor arrojado, al ser positivo indica que el polímero sólo será influyente en su expresión positiva (caucho), para el efecto proporción/polímero se obtuvo  $(-9 \pm 2)$ , reflejando un valor significativo dentro de los efectos que afectaron los ensayos, por ser una conjugación de dos factores el valor negativo indica que sólo será relevante este efecto cuando una variable este en su estado máximo (+1) y la otra variable en su estado mínimo (-1), y viceversa, ya que es un efecto que se desarrolla de manera compensativa. Por su parte se observa en orden de impacto el efecto del carbón con  $(8 \pm 2)$ , cuyo valor positivo refleja que este efecto sólo se observa predominante al emplear la variable máxima (carbón de Cerro Pelado), seguidamente, el efecto amina/polímero con  $(7 \pm 2)$ , el valor positivo en una relación de dos variables indica que estas sólo serán efectivas cuando ambas se encuentren en su valor máximo (+1), es decir en presencia de la amina y empleando caucho como polímero. Finalmente el efecto carbón/amina expone un valor de  $(-6 \pm 2)$  lo cual indica que este efecto es menos significativo que los anteriores pero igualmente influyente, el ser negativo indica como se mencionó anteriormente que las dos variables deben estar conjugadas para que sea importante su acción en el proceso de despolimerización. Para visualizar cuales son los



valores máximos y mínimos empleados para cada variable según cada experiencia se muestra a continuación la tabla 19:

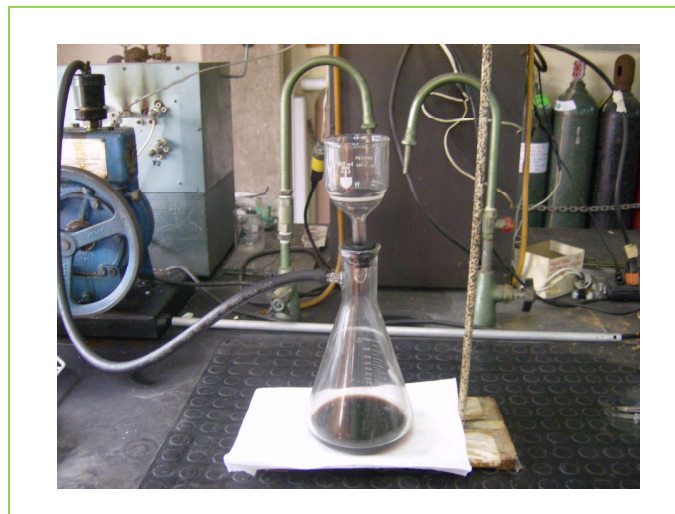
**Tabla 19. Matriz experimental empleada basada en un diseño multifactorial  $2^k$**

Matriz experimental (expresada en dos niveles)				Matriz experimental convertida			
Carbón	Amina	Proporción	Polímero	Carbón	Amina	Proporción	Polímero
-1	1	-1	1	Guasare	si	1:3	Caucho
1	-1	-1	-1	Cerro Pelado	no	1:3	Polipropileno
1	-1	1	1	Cerro Pelado	no	3:1	Caucho
-1	-1	-1	1	Guasare	no	1:3	Caucho
1	-1	1	-1	Cerro Pelado	no	3:1	Polipropileno
-1	1	1	1	Guasare	si	3:1	Caucho
1	1	1	1	Cerro Pelado	si	3:1	Caucho
1	1	-1	-1	Cerro Pelado	si	1:3	Polipropileno
-1	-1	1	-1	Guasare	no	3:1	Polipropileno
-1	1	1	-1	Guasare	si	3:1	Polipropileno
1	1	1	-1	Cerro Pelado	si	3:1	Polipropileno
1	-1	-1	1	Cerro Pelado	no	1:3	Caucho
-1	-1	1	1	Guasare	no	3:1	Caucho
-1	1	-1	-1	Guasare	si	1:3	Polipropileno
-1	-1	-1	-1	Guasare	no	1:3	Polipropileno
1	1	-1	1	Cerro Pelado	si	1:3	Caucho

**Apéndice 4.** Equipos utilizados durante la parte experimental



**Figura 20.** Reactor utilizado en los ensayos



**Figura 21.** Sistema de filtrado al vacío para separar el residuo del extracto soluble.



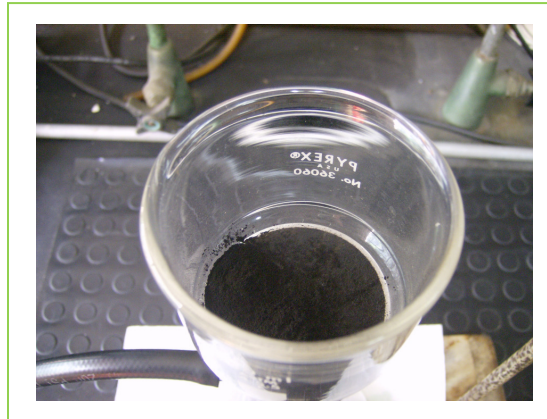


Figura 22. Residuo de carbón lavado con metanol.



Figura 23. Extractos solubles obtenidos en el proceso de despolimerización.



**Figura 24. Residuo insoluble separado para cuantificar los rendimientos de las extracciones.**