

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**EVOLUCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)
DURANTE LA COMBUSTIÓN SIMULADA DEL CARBÓN DE LA FORMACIÓN
CERRO PELADO, EDO. FALCÓN**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Wilmer Alexis
Salazar Díaz** para optar al título de
Licenciado en Geoquímica.

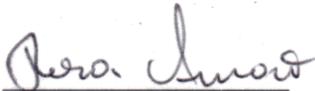
Caracas, mayo de 2016

ACTA

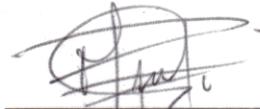
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) durante la combustión simulada del carbón de la Formación Cerro Pelado, edo. Falcón”**. Presentado por el Br. Wilmer Alexis Salazar Díaz, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Katya Reategui
Tutor



Prof. Rosa Amaro
Jurado



Prof. María Rodríguez
Jurado

*A mi familia por ser el soporte y la motivación que me permitió
cumplir esta meta. Por ser mi motor y mi energía.
Por ser la razón por la cual esta persona es por hoy lo que es
y por enseñarme que la humildad es la mejor carta de
presentación.
Este logro es de ustedes.*

AGRADECIMIENTOS

Gracias a:

A mis padres Alex y Carmen por ser el sustento de mi vida y brindarme una buena educación, por estar siempre ahí conmigo, por la gran confianza. Ustedes son la guía que me permitió llegar hasta aquí. Son los mejores padres.

A mi hermano y ahora doctor de la familia, por ser el positivo de este negativo. Hay un significado para ser tan parecidos y a la vez tan diferentes, porque somos el complemento de cada uno. Eres una persona muy inteligente, gracias por tus enseñanzas. Eres un gran orgullo para mí y para toda la familia.

A mis tíos, abuelos, primos... a toda mi familia, por los valores que me han impartido, sus consejos. El aprendizaje adquirido por ustedes siempre está ahí presente. A ustedes, la mejor familia.

A Felitxay, por estar siempre presente, en los buenos momentos y aquellos no tan buenos, brindándome su apoyo, amor y cariño incondicional. A ti, un millón de gracias.

A mis amistades, por brindarme momentos de alegría, diversión. Por las experiencias vividas y por enseñarme que las diferencias no evitan que seamos universales.

A mis amistades y compañeros de carrera, en especial a mis compañeras de trabajo especial de grado, por tener la paciencia de aguantarme tanto tiempo, por sus grandes consejos. A ustedes por ayudarme a ser fuerte y superar aquellos tropiezos presentes durante la carrera.

A la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, por ser la institución que me dio la oportunidad de crecer académicamente, por desarrollarme en el transcurso de estos años y ser por hoy, la mejor casa de estudio de Venezuela.

A mi tutora, la profesora Katya Reategui, por darme la oportunidad de ser tu tesista y desarrollar con éxito el trabajo especial de grado, por la enseñanza, exigencia y motivación durante mi carrera, en especial, durante este trayecto. A usted, que es una excelente profesora y la mejor tutora; gracias a usted hoy puedo cumplir la meta de ser universitario.

A las profesoras María Emilia Rodríguez y Rosa Amaro, por sus conocimientos y aportes. A ustedes, que a pesar no haber experimentado ese lazo profesor - estudiante, puedo asegurar su alto nivel de profesionalismo y eso hará valer este trabajo de investigación.

A los profesores Williams Meléndez y Karla Quintero, por su orientación, aportes, exigencias y enseñanzas durante mi carrera. Gracias a ustedes que me permitieron concluir con buen pie este trabajo de investigación. Son excelentes profesores.

A todos los profesores que hacen vida en la UCV, en especial en el ICT, porque es por ustedes que estoy donde me encuentro, por ser la herramienta que hace posible el crecimiento académico del país y de que cada año el mundo sea testigo de grandes talentos venezolanos, específicamente en el área de Ciencias de la Tierra. A ustedes les debo este logro.

A los técnicos de laboratorio y auxiliares docentes, por su tiempo dedicado a mi tesis.

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el residuo sólido sometido a los procesos de combustión espontánea, se procedió a realizar la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón de la Formación Cerro Pelado. Para ello se cortó la muestra de carbón en fragmentos de 2 a 3 cm de lado. Con el fin de obtener un residuo sólido que esté lo suficientemente alterado, 10 a 15 g de estos fragmentos fueron sometidos a combustión incompleta en una mufla a 450 °C y 750 °C durante dos intervalos de tiempo, 30 min y 1 hora. Posteriormente, tanto a la muestra fresca original como a los residuos sólidos obtenidos, se les efectuó ensayos de flotabilidad, el cual permitió obtener la alteración del carbón y por ende el tiempo óptimo de combustión. Una vez obtenido este parámetro, se tomaron de 20 a 30 g en fragmentos de carbón y se sometió al mismo calentamiento descrito anteriormente, pero a un rango de temperatura de 450 °C a 750 °C en intervalos de 100 °C. A continuación, a 10 g de residuos y de muestra fresca (pulverizado) se le realizó la extracción orgánica mediante el sistema Randall utilizando 60 mL de diclorometano como solvente extractor. Para el caso de las extracciones de bajo rendimiento (muestras de 550 – 750 °C), se realizó extracción secuencial con N-Metil-2-pirrolidona (NMP) y también se le aplicó a la muestra fresca y a la de 450 °C (sin previa extracción Randall). Luego se purificaron los extractos a través de cromatografía líquida de columna y los HAP se analizaron mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría masa. Por último, la identificación se empleó comparando los tiempos de retención de los HAP de las muestras respecto a los tiempos de retención de un patrón certificado (NIST 1647) y se calculó la relación área de HAP / área total de HAP x100.

A partir de los resultados obtenidos, se indica que para las condiciones experimentales dadas en este proyecto, el tiempo óptimo de la combustión incompleta del carbón es 1 hora. Por otro lado, los HAP detectados corresponden a: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno y benzo[g,h,i]perileno; además de éstos, se identificó el 1-bencil pireno y el quaterfenil en la muestra fresca, a 450 °C y a 650 °C. En adición, los HAP de 4 anillos, seguido de los de 3, son las especies poliaromáticas más abundantes en el carbón subbituminoso de la Formación Cerro Pelado. En cambio durante la combustión, el pireno y el fenantreno son las especies más abundantes. También el naftaleno tiene una abundancia importante a las mayores temperaturas (750 °C). De acuerdo a los resultados, el mecanismo predominante en la formación de HAP para 550 °C y 750 °C es la pirólisis, favoreciéndose los de 2 y 3 anillos, mientras que la pirosíntesis lo es a 450 °C y 650 °C, predominando los de 4 y 5 anillos. Estos resultados complementan en gran medida los estudios realizados por diversos investigadores acerca de los proceso de formación de los HAP, lo que ayudará a evaluar mejor su impacto ambiental en un futuro.

Palabras claves: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), carbón, subbituminoso, Cerro Pelado, combustión incompleta.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Definición de carbón.....	3
2.2 Formación del carbón	3
2.3 El carbón y su impacto ambiental.....	6
2.4 Definición de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	7
2.5 Clasificación de los HAP	9
2.6 Propiedades fisicoquímicas de los HAP	10
2.7 Fuente de los HAP	11
2.7.1 Fuentes de origen natural.	12
2.7.2 Fuentes de origen antrópicas	12
2.8 Distribución de los HAP en el medio ambiente	13
2.9 Combustión del carbón.....	15
2.10 Combustión espontánea del carbón	15
2.10.1 Teorías.....	15
2.10.2 Etapas	16
2.10.3 Factores	18
2.11 Formación de los HAP durante la combustión incompleta del carbón	19
3. ANTECEDENTES.....	22
4. ZONA EN ESTUDIO	24
5. MARCO METODOLÓGICO	26
5.1 Etapa de campo.....	26
5.2 Etapa de laboratorio.....	27

5.2.1	Preparación de la muestra.....	27
5.2.2	Ensayos preliminares.....	28
5.2.2.1	Prueba de flotabilidad.....	28
5.2.3	Combustión del carbón.....	29
5.2.4	Análisis de los HAP	29
5.2.4.1	Extracción de la fracción orgánica	29
5.2.4.2	Despolimerización asistida con NMP.....	30
5.2.4.3	Obtención de la fracción aromática	31
5.2.4.4	Identificación de los HAP.....	32
5.2.5	Evaluación estadística de los datos de combustión	33
6.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
6.1	Ensayos preliminares.....	34
6.2	Combustión del carbón.....	37
6.3	Extracción orgánica y cromatografía líquida de columna	39
6.4	Análisis del patrón empleado y del blanco	41
6.5	Presentación de los datos	43
6.5.1	Suma de las áreas	46
6.5.2	Normalización de los datos	49
6.6	Evaluación estadística de los datos de la combustión	51
6.7	Formación de los HAP durante la combustión incompleta del carbón	55
6.8	Otros compuestos detectados.....	62
6.9	Estudios complementarios.....	64
6.9.1	Asociación de HAP según su distribución y número de anillos	65
6.9.2	Influencia del NMP sobre los resultados.....	67
6.9.3	HAP extraíbles con diclorometano en muestras de 550 °C - 750 °C.....	69

6.10 Integración de resultados	71
7. CONCLUSIONES	73
8. RECOMENDACIONES	75
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
10. APÉNDICE	82
Apéndice 1. Concentración original del patrón NIST 1674.	82
Apéndice 2. Fórmulas modelo de la propagación de error (tomado de Skoog <i>et al.</i> , 2005). ..	82
Apéndice 3. Ecuación del número de flotabilidad.	83
Apéndice 4. Variación del peso de la muestra de carbón durante la combustión incompleta del carbón.....	84
Apéndice 5. Resultados de la extracción y separación orgánica (extracción con diclorometano)....	85
Apéndice 6. Resultados de la extracción y separación orgánica (despolimerización con NMP).....	86
Apéndice 7. Cromatogramas de las muestras extraídas con diclorometano.	86
Apéndice 8. Cromatogramas de las muestras despolimerizadas con NMP.	95
Apéndice 9. Dilución de las muestras, sometidas a extracción secuencial, al ser inyectadas al cromatógrafo de gases.	102
Apéndice 10. Corrección por dilución.	103
Apéndice 11. Prueba Q de Dixon de valores atípicos.....	104
Apéndice 12. Rango intercuartil de los datos normalizados.	110
Apéndice 13. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados en las muestras estudiadas con NMP.....	111
Apéndice 14. Mediana y rango intercuartílico de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras estudiadas con NMP.....	112
Apéndice 15. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados en las muestras de 550 °C - 750 °C sin NMP.	113

Apéndice 16. Mediana y rango intercuartílico de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras de 550 °C - 750 °C sin NMP.113

Apéndice 17. Mediana de las áreas normalizadas de los HAP según el número de anillos en las muestras de 550 °C - 750 °C sin y con NMP.114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Composición química porcentual de la matriz orgánica del carbón.....	3
Figura 2. Evolución geoquímica de la materia orgánica	4
Figura 3. Incremento del rango del carbón	5
Figura 4. Cambios químicos conforme aumenta el rango del carbón	6
Figura 5. Estructura de algunos HAP	8
Figura 6. Movilidad de los HAP desde que son emitidos a la atmosfera a partir de la combustión espontánea del carbón.	14
Figura 7. Modelado del proceso de combustión desde la superficie hasta el interior del carbón.	18
Figura 8. Mecanismo de formación de los HAP	20
Figura 9. Distribución total de los HAP según la temperatura	21
Figura 10. Ubicación de la Formación Cerro Pelado, edo. Falcón, Venezuela	24
Figura 11. Facies de llanura de marea de la Formación Cerro Pelado.....	25
Figura 12. Ubicación de la zona de muestreo.	26
Figura 13. Procedimiento general de la etapa experimental.	27
Figura 14. Representación ilustrada del sistema de extracción Randall	30
Figura 15. Relleno de la columna de separación.....	31
Figura 16. Número de flotabilidad del residuo sólido en función de la temperatura y el tiempo.	36
Figura 17. Evolución del aspecto físico de los residuos sólidos en función de la temperatura. ...	37
Figura 18. Aspecto físico de los residuos sólidos a diferentes temperaturas.	38
Figura 19. Cromatograma del patrón NIST 1647.	41
Figura 20. Cromatograma del blanco (extracción con diclorometano).....	42
Figura 21. Cromatograma del blanco (NMP).	42
Figura 22. Cromatogramas de la muestra de 450 °C con diclorometano (sin NMP) y con NMP.	46

Figura 23. Cromatogramas de la muestra de 550 °C (A) sin y con NMP.	47
Figura 24. Evolución individual de los HAP.	57
Figura 25. Distribución de los HAP para cada muestra.	59
Figura 26. Distribución de los HAP en las muestras estudiadas.	60
Figura 27. Evolución de los HAP por número de anillos en las diferentes temperaturas.	61
Figura 28. Cromatograma en scan de la muestra fresca.	63
Figura 29. Cromatograma en scan de la muestra 450 °C.	63
Figura 30. Cromatograma en scan de la muestra 650 °C.	63
Figura 31. Estructura del 1-bencil pireno y del quaterfenil.	64
Figura 32. Comportamiento de los HAP de 2 anillos.	65
Figura 33. Comportamiento de los HAP de 3 anillos.	65
Figura 34. Comportamiento de los HAP de 4 anillos.	66
Figura 35. Comportamiento de los HAP de 5 anillos.	66
Figura 36. Comportamiento de los HAP de 6 anillos.	66
Figura 37. NMP vs No NMP en la muestra fresca.	68
Figura 38. NMP vs No NMP en la muestra 450 °C.	68
Figura 39. NMP vs sin NMP de 550 °C a 750 °C.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variaciones de composiciones inmediatas y poder calorífico para diferentes rangos de carbón	5
Tabla 2. Los 16 HAP contaminantes prioritarios para la EPA USA	10
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP prioritarios	11
Tabla 4. Condiciones de la cromatografía	32
Tabla 5. Ensayo preliminar de la combustión incompleta del carbón	35
Tabla 6. Porcentaje de flotabilidad	35
Tabla 7. Número de flotabilidad	36
Tabla 8. Extracción con diclorometano y separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos.	39
Tabla 9. Extracción con NMP y separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos.	40
Tabla 10. Tiempo de retención de los 16 HAP en el patrón NIST 1647	41
Tabla 11. Áreas de los picos para cada uno de los HAP detectados en las muestras obtenidas de la extracción con diclorometano (sin NMP)	44
Tabla 12. Áreas de los picos para cada uno de los HAP detectados en las muestras obtenidas de la extracción con NMP	45
Tabla 13. Área de los picos obtenidos de los HAP detectados en cada una de las muestras (totalizado).	48
Tabla 14. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados.	50
Tabla 15. Datos de la metodología aplicada sin combustión (muestra fresca).	51
Tabla 16. Datos de la combustión a 450 °C	52
Tabla 17. Datos de la combustión a 750 °C	52
Tabla 18. Estadística no paramétrica de la muestra fresca.	53
Tabla 19. Estadística no paramétrica de la muestra de 450 °C	54

Tabla 20. Estadística no paramétrica de la muestra de 750 °C.....	54
Tabla 21. Mediana de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras estudiadas.....	56

1. INTRODUCCIÓN

La naturaleza contiene una diversidad de compuestos químicos, algunos de los cuales tienen efectos tóxicos. Entre estos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Estos son hidrocarburos que contienen dos o más anillos de benceno fusionados a disposición lineal, angular o agrupado (Liu *et al.*, 2011). Son considerados peligrosos para la salud humana debido a que son carcinógenos y mutágenos. Estas preocupaciones ambientales han motivado a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Unión Europea (UE), a tomar medidas legislativas sobre la liberación de los HAP en el medio ambiente (Wang y Liu, 2015).

Teóricamente, los HAP se pueden formar y ser liberados durante la combustión ineficiente de cualquier compuesto que contiene carbono e hidrógeno, como por ejemplo, petróleo o carbón (Liu *et al.*, 2001). Este proceso puede ser de origen antrópico, pero también puede ser de origen natural, ya que se puede originar lo que se conoce como combustión espontánea del carbón, el cual se define como un proceso natural causado por la oxidación del mismo (Wang y Liu, 2015).

El proceso de combustión espontánea de carbón es común en muchos países, como por ejemplo, China, donde estos incendios han cubierto una superficie de hasta decenas de Km² con pérdida de millones de toneladas de carbón y han dado lugar a la emisión de cientos de miles de toneladas de contaminantes como el NO, CO y SO₂, incluyendo grandes cantidades de HAP (Liu *et al.*, 2011).

En Venezuela, estas combustiones han sido identificadas en la mina Paso Diablo, estado Zulia y en la mina Lobatera, estado Táchira (Moticksca, 1977; Escobar y Martínez, 1993). En los últimos dos años, la Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas (Funvisis) también ha reportado quema espontánea en los mantos de carbón de la Formación Cerro Pelado en el cerro Hombrillo Negro, estado Falcón y en el sector Altos de Reyes de Bejuma, estado Carabobo, en el cual detectaron un fenómeno de combustión subterránea.

A pesar del gran impacto ambiental, es muy poco lo que se conoce respecto a la emisión de HAP debido a la ignición espontánea de carbón en Venezuela. No obstante, a nivel mundial, autores como Mastral *et al.* (1996); Mastral *et al.* (2000); Liu *et al.* (2001); Lu *et al.* (2009) y Liu *et al.* (2012) han realizado investigaciones relacionadas a dichas emisiones a través de la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón. Sin embargo, estos estudios se han enfocado principalmente en la formación de los HAP presentes en la fase gaseosa producto de la quema del carbón, más no en los HAP que están presentes en el residuo sólido producto del mismo proceso, lo cual se relaciona con la importancia de conocer a fondo la generación de estos compuestos a diferentes condiciones de temperatura en el proceso de combustión incompleta del carbón, conociendo además que se hallan en mezclas sólidas complejas y partículas fácilmente respirables y, de esta manera, no solo pueden contaminar la atmósfera a través de las emisiones,

sino que también pueden llegar a contaminar las aguas y el suelo a partir del proceso de lixiviación de los mantos de carbón que han sido alterados por combustión espontánea.

En vista de lo anteriormente expuesto, surge la necesidad de realizar el estudio de los HAP durante la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón de la Formación Cerro Pelado. En relación a esto, se han propuesto los siguientes objetivos:

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en el residuo sólido producto de la combustión simulada del carbón de la Formación Cerro Pelado, edo. Falcón.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Reproducir el proceso de combustión incompleta del carbón de la Formación Cerro Pelado a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.
2. Identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el residuo sólido producto de la combustión.

Culminado el marco introductorio, se presenta a continuación los fundamentos teóricos de la presente investigación.

2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se exponen los fundamentos teóricos necesarios que sustentan la presente investigación, abarcando las referencias o bases teóricas del carbón, de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y su formación a partir de la combustión espontánea del carbón.

2.1 Definición de carbón

De manera operativa, el carbón es una roca fácilmente combustible, formada por más del 50% en peso y más de 70% en volumen de material carbonáceo (Schopf, 1956).

Otra manera de definir el carbón es aquella propuesta por Speight (2013) el cual lo define como una roca sedimentaria de color negro o marrón-negro de origen orgánico que es combustible y se presenta en estratos de roca; está compuesto principalmente de carbono con proporciones variables de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. La composición general de la fracción orgánica del carbón se esquematiza en la figura 1.

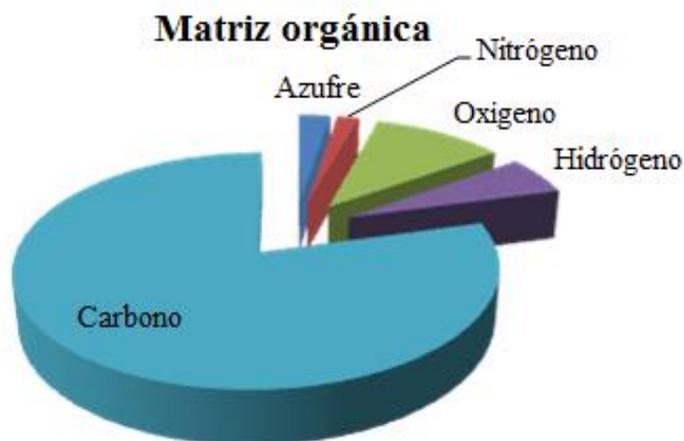


Figura 1. Composición química porcentual de la matriz orgánica del carbón (tomado de Martínez, 2001).

2.2 Formación del carbón

El carbón se forma a partir de la acumulación y litificación de restos orgánicos sin aportes importantes de detritos. Para que esto ocurra es necesaria una gran eficiencia del proceso de fotosíntesis y de una alta productividad primaria (plantas superiores). Además, existen otros factores importantes como lo son el clima, la temperatura y la humedad. Dichas condiciones se presentan en algunas marismas, pantanos, llanuras deltáicas y escasamente en lagunas restringidas. Los eventos tectónicos, tales como formación de depresiones, estructuras de graben, o subsidencia del área son favorables para la formación del carbón (Tissot y Welte, 1984; Martínez, 2001).

Hay dos etapas principales en la formación de carbones: la turbificación (etapa bioquímica), seguido de carbonización, esta última se puede subdividir en una etapa bioquímica (carbonización temprana) y una etapa geoquímica (carbonización tardía). Los principales agentes durante la turbificación y carbonificación temprana son biológicos; estas etapas son análogas con la diagénesis de la materia orgánica en rocas fuentes de petróleo. Mientras que la carbonificación tardía puede ser análoga con catagénesis de la materia orgánica en rocas fuentes de petróleo (Killops y Killops, 2005).

La turbificación comienza en la superficie con la desintegración mecánica del material vegetal por invertebrados. La despolimerización de los polisacáridos por los descomponedores se produce durante turbificación temprana. La lignina es más resistente, pero una proporción se degrada, en su mayoría en condiciones aeróbicas, a compuestos fenólicos y unidades de ácido carboxílico (COOH) produciendo grandes cantidades de aromáticos. La condensación de los residuos es lo que resulta en la formación de la turba. Durante el progreso de esta etapa de diagénesis el contenido de lignina y polisacáridos disminuye en la turba, pero el contenido de sustancias húmicas aumenta y son expulsados como principales productos el CH₄, NH₃, N₂O, N₂, H₂S y CO₂, junto con H₂O (Killops y Killops, 2005) (figura 2).

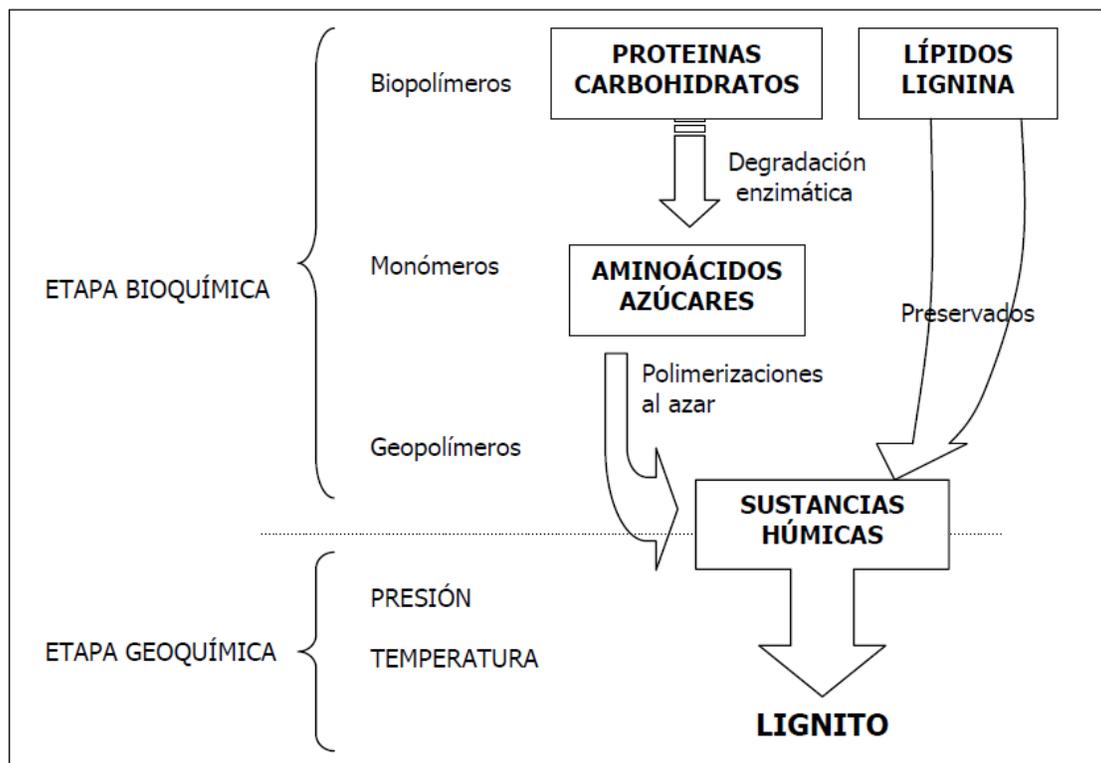


Figura 2. Evolución geoquímica de la materia orgánica (modificado de Tissot y Welte, 1984).

Al término de la turbificación empieza la etapa bioquímica de carbonificación, en ésta continúa la descomposición química de la materia orgánica por parte de los organismos. La alteración y condensación de los residuos orgánicos continúa durante un estado temprano de carbonificación con la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno, haciendo al material resultante de este proceso, rico en carbono e hidrógeno. Con el avance de la diagénesis también aumenta el contenido de compuestos aromáticos y macromoleculares resultando un material con una estructura más ordenada (Killops y Killops, 2005).

La etapa geoquímica de la carbonificación produce progresivamente carbones de mayor rango desde lignito, subbituminoso, bituminoso y por último antracita (tabla 1). La temperatura y la presión son los principales agentes del avance del rango del carbón, aumentan en función de la profundidad (figura 3) (Stracher *et al.*, 2010).

Tabla 1. Variaciones de composiciones inmediatas y poder calorífico para diferentes rangos de carbón (modificado de Stracher *et al.*, 2010).

Rango	Humedad (%)	Ceniza (%)	Material volátil (%)	Carbono fijo (%)	Poder Calorífico (MJ/Kg)
Lignito	35,43	8,06	29,86	26,5	23
Sub-bituminoso	14,74	10,97	36,42	37,8	33,5
Bituminoso	6,97	7,87	43,14	41	36
Bituminoso alto en volátiles	6,9	5,1	>31	<69	35,6
Bituminoso medio en volátiles	1,5	0,2	31	96	36
Bituminoso bajo en volátiles	0,8	1,2	22	78	36,4
Antracita	1,4	1,6	8	92	35,2

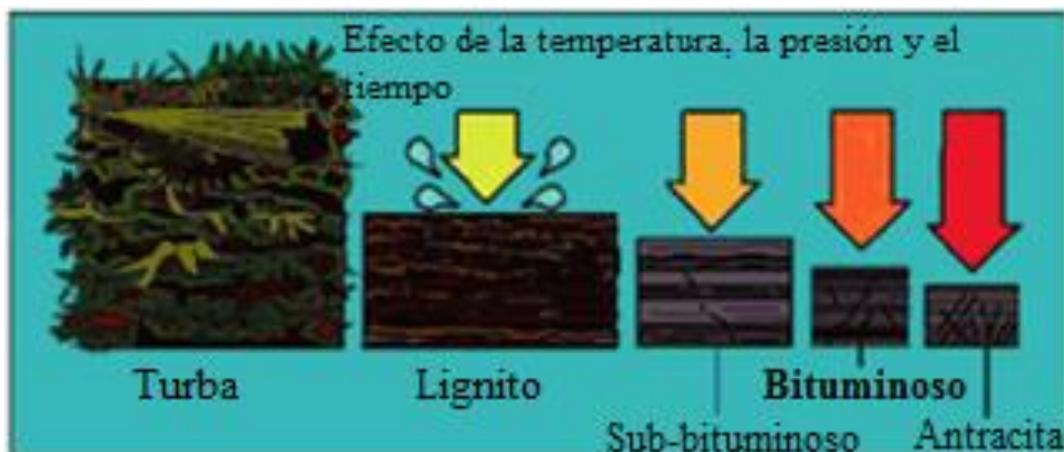


Figura 3. Incremento del rango del carbón (modificado de Stracher *et al.*, 2010).

El primer paso de la etapa geoquímica, es la remoción del agua debido al peso de los sedimentos suprayacentes, con aumento en la concentración de carbono y disminución en las concentraciones de oxígeno e hidrogeno en los carbones de mayor rango. También ocurren reacciones de polimerización, isomerización y condensación y pérdida de grupos funcionales, originando un aumento de carácter aromático (Stracher *et al.*, 2010). Tal como se muestra en la figura 4.

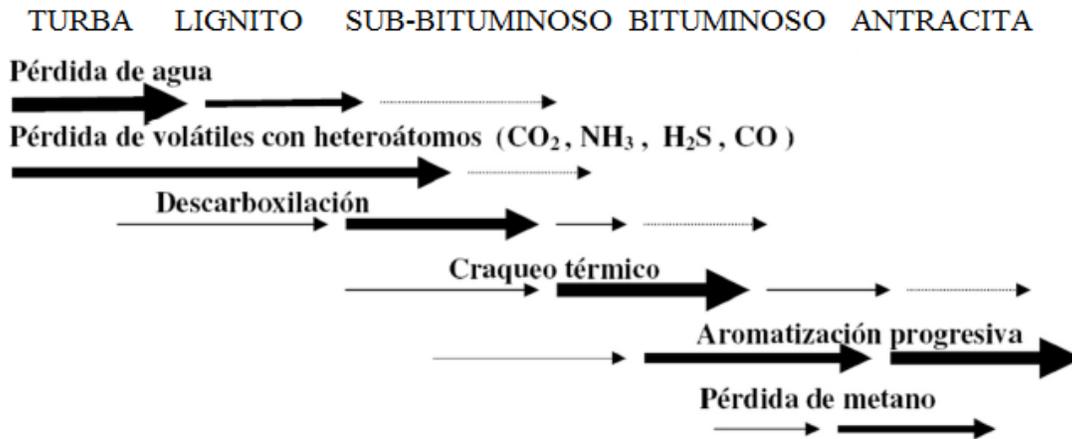


Figura 4. Cambios químicos conforme aumenta el rango del carbón (modificado de Martínez, 2001).

La carbonificación en el rango bituminoso implica la reducción del contenido de oxígeno a través de la condensación pirolítica para formar estructuras de anillos aromáticos policíclicos con la pérdida de carbonos en la cadena lateral. En las últimas etapas las estructuras húmicas se vuelven mucho más aromáticas y las cadenas de alquilo se separan para formar CO_2 y CH_4 (Stracher *et al.*, 2010).

2.3 El carbón y su impacto ambiental

El carbón en el suelo generalmente no es una amenaza ambiental, sin embargo, su mineralogía y los procesos de combustión espontánea pueden conducir a la contaminación de las aguas subterráneas y contaminación atmosférica debido a los gases tóxicos provenientes de estas igniciones y aquellos formados durante la génesis del carbón. En este contexto, durante la explotación del carbón el ruido, el polvo y la subsidencia también contribuyen a la contaminación (Speight, 2013).

Uno de los mayores problemas de la explotación del carbón es la formación de los drenajes ácidos, ya que la extracción del carbón conlleva a la exposición de rocas que contienen pirita (sulfuro de hierro) el cual reacciona con el aire y el agua para formar ácido sulfúrico y hierro disuelto, y éste a su vez, disuelve metales pesados como el cobre, el plomo y el mercurio que llegan a las aguas subterráneas y de superficie (World Coal Institute, 2005).

En cuanto a los gases, éstos se emiten durante y posterior a la minería, en la oxidación de baja temperatura del carbón y en la combustión espontánea del mismo. Este último es un caso extremo de oxidación el cual se caracteriza, no solo por la formación rápida de CO₂, sino que también origina procesos de combustión incompleta emitiéndose gases tóxicos como NO, CO y SO₂ y grandes cantidades de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Speight, 2013).

Por lo anteriormente expuesto, es evidente la problemática ambiental que conlleva la combustión del carbón, en especial la que ocurre de manera espontánea, ya que son incendios que se prolongan en el tiempo y son muy difíciles de controlar; tomando en cuenta los gases tóxicos que se emiten, en especial los HAP, considerados peligrosos para la salud humana, ya que son carcinógenos y mutágenos (Song y Kuenzer, 2014).

La absorción de estos HAP tiene lugar principalmente por inhalación, ingestión y por vía cutánea aumentando el riesgo de cáncer de pulmón, de estómago y de piel. Además de su actividad carcinogénica, hay que destacar que los HAP pueden actuar como disruptores endocrinos, causando efectos adversos en la reproducción, como por ejemplo anovulación, reducción de la velocidad de concepción, abortos, desórdenes menstruales y defectos en el desarrollo de los tejidos reproductivos femeninos así como la disminución de la fertilidad en varones (Pena, 2010).

2.4 Definición de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) también conocidos como hidrocarburos poli-aromáticos o hidrocarburos aromáticos polinucleares que constan de anillos aromáticos fusionados (Fetzer, 2000). Borrajo *et al.* (2008) definen a este grupo de compuestos como hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono, pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos (como el acenaftileno y el fluoranteno). Las estructuras de algunos de estos compuestos se muestran en la figura 5.

El hecho de estar compuestos fundamentalmente por carbono e hidrogeno es el origen del nombre “hidrocarburos”. Por otra parte, el olor característico del benceno hace que por extensión, todos los compuestos derivados del anillo bencénico se denominen “aromáticos”. Finalmente, el hecho de que la mayoría de estos compuestos posean varios anillos les otorga su carácter de “policíclicos” (Agudo, 2009).

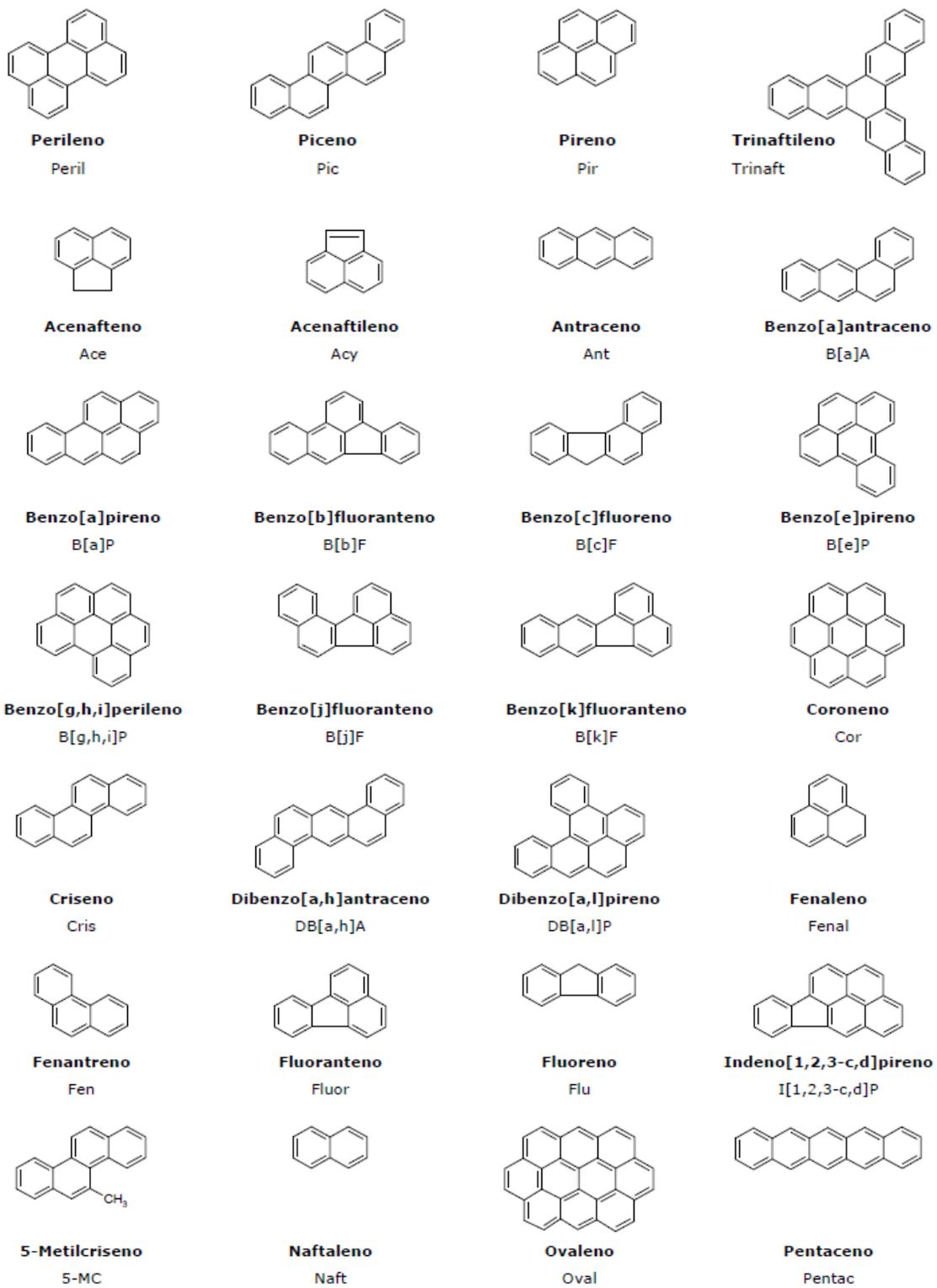


Figura 5. Estructura de algunos HAP (tomado de Pena, 2010).

2.5 Clasificación de los HAP

En general al hablar de HAP nos referimos a los compuestos formados exclusivamente por carbono e hidrogeno. Sin embargo, existen compuestos en los que uno o varios átomos de carbono han sido sustituidos por otros átomos o grupos de átomos, como nitrógeno, flúor, cloro, o grupos más complejos. Estos HAP se conocen como **HAP sustituidos**, mientras que los formados por carbono e hidrogeno exclusivamente son los HAP no **sustituidos** (Agudo, 2009).

Otra forma de clasificar los HAP es la que hace uso del principio de alternancia. Esta clasificación divide a los HAP de la siguiente manera: alternantes y no alternantes.

- **Los HAP alternantes:** Son aquellas moléculas que poseen un número par de átomos de carbono y son de estructuras cerradas, es decir, todos los orbitales π enlazantes están ocupados por dos electrones con spin apareado y todos los orbitales antienlazantes están vacíos. Las propiedades de los HAP dependen en gran medida del tamaño, relacionado con el número de electrones π o de orbitales moleculares enlazantes ocupados, y de la topología o tipo de unión entre los anillos. La distribución de carga es uniforme, por ejemplo: el fenantreno (Pino, 2002).
- **Los HAP no alternantes:** Son aquellas moléculas que poseen un número impar de átomos de carbono. La principal diferencia topológica radica en que, en estos compuestos, los orbitales moleculares enlazantes y no enlazantes están distribuidos asimétricamente con respecto al punto de referencia de energía. Respecto a la distribución de cargas, estos presentan frecuentemente un cierto momento dipolar, por ejemplo: el fluoreno (Pino, 2002).

Por último, de acuerdo con su estructura, los hidrocarburos poliaromáticos se pueden dividir en **sistemas cata-anillados** y **sistemas pericondensados**. En los primeros, los carbonos terciarios se encuentran en el centro de dos anillos aromáticos, ejemplo de estos es el antraceno; mientras que en los **sistemas pericondensados** alguno de los carbonos terciarios se encuentran en el centro de tres anillos aromáticos. Ejemplo: el pireno (Pino, 2002).

De la misma manera atendiendo a sus propiedades carcinogénicas y mutanogénicas, la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (EPA U.S.A) y la Unión Europea clasificaron solo 16 de los 100 tipos diferentes de HAP como contaminantes prioritarios (tabla 2) (Wang y Liu, 2015).

Tabla 2. Los 16 HAP contaminantes prioritarios para la EPA USA (modificado de Liu *et al.*, 2011).

HAP	Abreviación	Fórmula molecular	Número de anillos
Naftaleno	Nap	C ₁₀ H ₈	2
Acenaftileno	AcPy	C ₁₂ H ₁₀	3
Acenafteno	AcP	C ₁₂ H ₈	3
Fluoreno	Flu	C ₁₃ H ₁₀	3
Fenantreno	PhA	C ₁₄ H ₁₀	3
Antraceno	AnT	C ₁₄ H ₁₀	3
Fluoranteno	FluA	C ₁₆ H ₁₀	4
Pireno	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	4
Benzo(a)antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂	4
Criseno	Chr	C ₁₈ H ₁₂	4
Benzo(b)fluoranteno	BbF	C ₂₀ H ₁₂	5
Benzo(k)fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂	5
Benzo(a)pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5
Dibenzo(a,h)antraceno	DbA	C ₂₂ H ₁₄	5
Benzo(g,h,i)perileno	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	6
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	I	C ₂₂ H ₁₂	6

2.6 Propiedades fisicoquímicas de los HAP

Las propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP prioritarios se observan en la tabla 3. Los HAP son compuestos sólidos en condiciones ambientales, incoloros o de color blanco o amarillo pálido. Son moléculas con muy baja solubilidad en agua y muy solubles en disolventes orgánicos no polares, lo que les configura como contaminantes traza y con capacidad bioacumulativa. Por lo general, un incremento en el peso molecular y en el número de anillos en su estructura, disminuyen su solubilidad en agua y su volatilidad. (Pena, 2010).

Algunos de ellos son semivolátiles, es decir, que están en forma gaseosa a temperatura ambiente, mientras que otros tienen un elevado punto de ebullición (Agudo, 2009). Los HAP volátiles, de bajo peso molecular con menos de cuatro anillos, son solubles en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas y los de altos pesos moleculares son generalmente insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua (Borrajo *et al.*, 2008).

En general son lipofílicos, es decir, que tienden a unirse a sustancias grasas, y a disolverse en ellas. Este carácter lipofílico de los HAP se incrementa con la complejidad de los compuestos y la masa molecular, ya que, cuantos más átomos y más anillos forman la molécula del HAP mayor es su afinidad por las grasas. Así mismo, son inestables fotoquímicamente (Agudo, 2009).

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP prioritarios (tomado de Guerra, 2013).

HAP	Peso Molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (mg/L)	Presión de vapor (atm)
Naftaleno	128	80	218	30	-
Acenaftileno	152	92	265	16,1	9×10^{-1}
Acenafteno	154	96	279	3,47	3×10^{-1}
Fluoreno	166	116	298	1,8	9×10^{-2}
Fenantreno	178	101	340	1,29	2×10^{-2}
Antraceno	178	218	342	0,073	1×10^{-3}
Fluoranteno	202	110	375	0,260	$1,2 \times 10^{-3}$
Pireno	202	150	404	0,135	6×10^{-4}
Benzo(a)antraceno	228	159	435	0,014	$2,8 \times 10^{-5}$
Criseno	228	256	448	0,0006	$5,7 \times 10^{-5}$
Benzo(b)fluoranteno	252	168	481	0,0012	$6,7 \times 10^{-5}$
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	0,0005	$5,2 \times 10^{-8}$
Benzo(a)pireno	252	179	495	0,0038	7×10^{-7}
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	0,0005	$3,7 \times 10^{-8}$
Benzo(g,h,i)perileno	276	278	550	0,00026	-
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276	162	536	0,062	$1,3 \times 10^{-8}$

2.7 Fuente de los HAP

El petróleo contiene HAP de manera natural, pero las concentraciones suelen ser bajas (alrededor del 1%) y, en todo caso, dependen en gran medida del origen del crudo. Lo que resulta mucho más claro y preocupante es que estos compuestos se forman durante la combustión incompleta del petróleo incluyendo sus derivados, pero también en la de todo tipo de materia orgánica, como carbón, madera, tabaco o vegetación en general. Éste es un proceso muy extendido, lo que explica la amplia distribución de los HAP en todos los compartimientos ambientales, es decir, aire, suelo, en las aguas, sedimentos y en los tejidos biológicos (Vives *et al.*, 2001).

En general, la tasa de formación de los HAP depende de las condiciones de combustión. Una combustión que genere mucho humo negro (hollín, el cual es una molécula de HAP polimerizada) dará lugar a una mayor cantidad de estos hidrocarburos por masa de compuesto quemado (Vives *et al.*, 2001). Estos procesos de combustión pueden ser de fuentes naturales y antropogénicas, siendo estas últimas las que originan una mayor contribución de estos contaminantes (Pena, 2010).

2.7.1 Fuentes de origen natural.

Según Abbas y Brack (2005); Pena (2010); los HAP pueden formarse a partir de:

- Pirólisis de materiales orgánicos a alta temperatura originados mediante los incendios forestales fortuitos y combustión espontánea del carbón.
- Biosíntesis directa mediante microorganismos y plantas, ya que, un número importante de HAP se generan mediante precursores biogénicos, que son constituyentes comunes de la mayoría de las plantas superiores a través de procesos diagenéticos.
- De precursores piogénicos como pigmentos y esteroides o productos de la biosíntesis de fitoplancton y bacterias.

2.7.2 Fuentes de origen antrópicas

Según Pena (2010), las principales vías de emisión de HAP son de origen antropogénico y se pueden establecer cuatro categorías principales:

- **Fuentes domésticas:** Calefacciones con madera o combustible fósil, el humo de tabaco, la incineración de residuos, el proceso de asado o ahumado de alimentos en prácticas de cocina.
- **Fuentes móviles:** Emisión de vehículos como aviones, embarcaciones, ferrocarriles, automóviles, autobuses, camiones y maquinaria.
- **Fuentes industriales:** Producción primaria de aluminio, la producción de coque y conservación de la madera, incineración de residuos, fabricación de neumáticos de caucho, y producción comercial de calor y energía.
- **Fuentes Agrícolas:** La quema de biomasa a cielo abierto, la preparación de los campos antes de una nueva cosecha y la quema de desechos agrícolas.

2.8 Distribución de los HAP en el medio ambiente

- **En el aire**

Más de 100 compuestos de HAP se han identificado en el aire, los cuales están asociados predominantemente a partículas, pero también están presentes en fase gaseosa. La incorporación de estos compuestos en partículas se ha explicado por una condensación general, es decir, se generan inicialmente en la fase de gas y luego se adsorben sobre las partículas preexistentes mientras se someten a condensación durante el enfriamiento posterior a la emisión (Baek *et al.*, 1991).

La distribución de los HAP entre partículas y la fase gaseosa depende del tamaño de las partículas, el contenido de carbono orgánico, la concentración de partículas y la temperatura del aire. Generalmente, los más ligeros que el pireno tienden a estar presente en la fase gaseosa, mientras que los más pesados están asociados a las partículas (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

- **En el agua**

Los HAP pueden entrar a las aguas de superficie a través de las descargas de plantas industriales y de tratamiento de aguas residuales y pueden ser liberados a los suelos a partir de desechos peligrosos si estos se escapan de los contenedores de almacenamiento. En el suelo estos compuestos se unen a otras partículas y algunos pueden contaminar los acuíferos. Otra forma de llegar a las aguas es a través de la lixiviación de mantos de carbón, en especial aquellos que han sido alterados térmicamente (combustión espontánea). En las aguas su degradación no siempre ocurre, los de menor peso molecular pueden degradarse en semanas y meses y es causada principalmente por la acción de microorganismos (Agudo, 2009).

- **En los sedimentos**

La presencia de los HAP en los sedimento se produce debido a la formación de los mismos durante los procesos diagenéticos de la materia orgánica y se utiliza el perileno como el compuesto marcador para diagénesis. Otra manera de explicar la presencia de los HAP en los sedimentos, es a partir de la deposición atmosférica seguida de sedimentación, ya que se emiten primero en el aire y luego entran, en última estancia, en los sedimentos y su acumulación en el mismo depende de la composición mineral, el contenido de materia orgánica y el tamaño de los granos (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

- **En el suelo**

La principal fuente de HAP en los suelos es la deposición atmosférica, como ocurre en los sedimentos y las concentraciones de estos compuestos dependen en gran medida de la altitud en la cual se encuentran. Sin embargo, algunos de estos hidrocarburos, especialmente el naftaleno y el fenantreno, se consideran que también se pueden formar en los suelos por procesos biogénicos. Los HAP en el suelo pueden sufrir procesos de sorción-desorción y son degradados por las bacterias y hongos nativos, resultando una disminución de la concentración en el tiempo y es función del tipo de suelo, concentración de carbono orgánico y el contenido de nutrientes, humedad y aireación (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

Estudios de Sabaté *et al.* (2006) mostraron los resultados de la degradación microbiana de los HAP indicando que fenantreno se puede degradar más rápido que antraceno, y fluoranteno más rápido que pireno, esto refleja la selectividad de la degradación microbiana, la cual tiende a degradar con mayor dificultad los HAP más complejos. La movilidad de los HAP desde que son emitidos en la atmosfera, a partir de la combustión espontánea del carbón, se esquematiza en la figura 6.

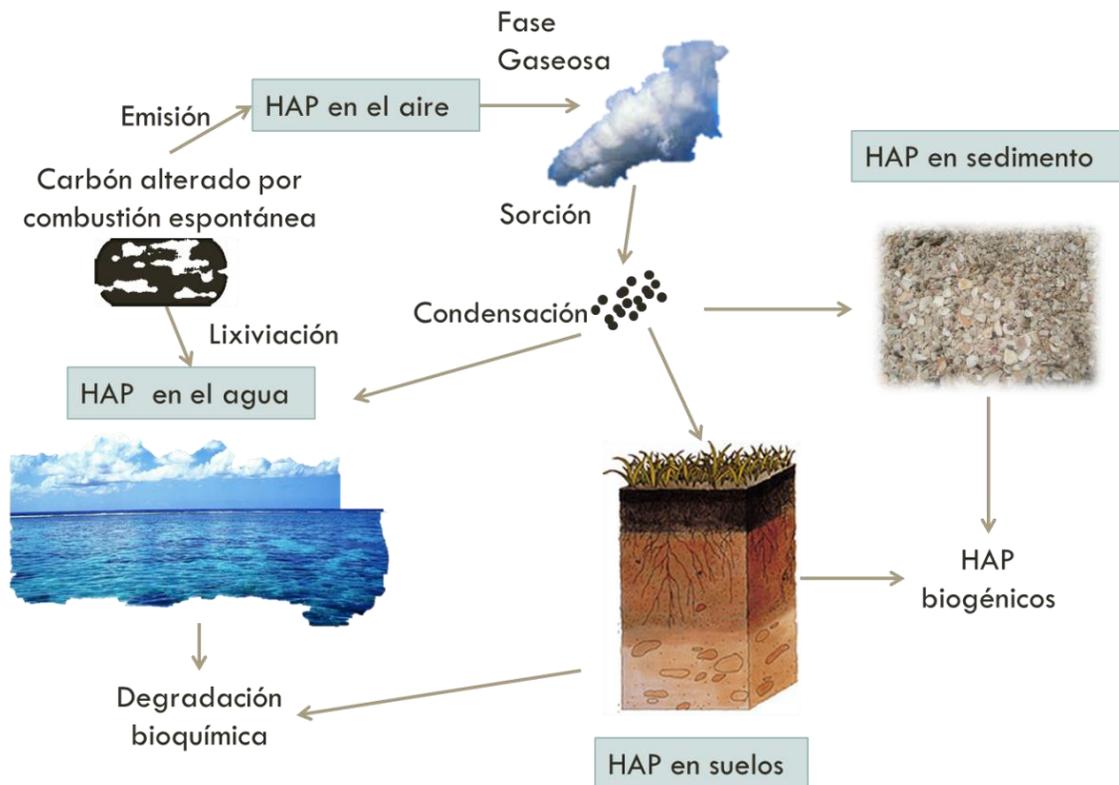


Figura 6. Movilidad de los HAP desde que son emitidos a la atmosfera a partir de la combustión espontánea del carbón. (De acuerdo a lo descrito por Baek *et al.*, 1991; Agudo, 2009; Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

2.9 Combustión del carbón

La combustión es una reacción de oxidación entre un combustible y un comburente, iniciada por una cierta energía de activación y con desprendimiento de calor (reacción exotérmica) (Banerjee, 1985). Este proceso es uno de los tipos de reacción que más se conoce. Sin embargo, químicamente esta reacción no es simple. En una forma simplista una molécula de oxígeno oxida el carbono o hidrógeno para producir dióxido de carbono, agua y energía (Rincón, 2002).

La combustión del carbón es una de las reacciones más complejas y difíciles de manejar desde el punto de vista fisicoquímico. Generalmente, este proceso se produce por la alteración del carbón la cual origina compuestos volátiles, creando una atmosfera rica en hidrocarburos de bajo peso molecular que al oxidarse producen alrededor del sólido carbonizado una atmosfera pobre en oxígeno; y en una segunda etapa, cuando se consumen los volátiles, éste carbonizado reacciona con el oxígeno gaseoso (Rincón, 2002).

El proceso de combustión, generalmente es de origen antrópico. Sin embargo, hay una serie de procesos de combustión cuyo comienzo no necesita ninguna llama, o fuente de radiación. Se producen en materiales de naturaleza compuesta, como por ejemplo, el carbón; por medio de reacciones químicas exotérmicas que generan calor internamente. De este modo, cuando el proceso comienza y el enfriamiento es inadecuado, la temperatura aumentará hasta alcanzar la temperatura de autoencendido del carbón, a esto se lo conoce como combustión espontánea del carbón (Lacosta, 1999).

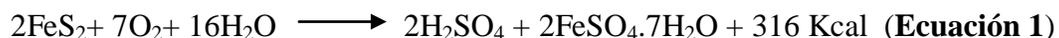
2.10 Combustión espontánea del carbón

La combustión espontánea o el autocalentamiento del carbón se pueden definir como un proceso natural causado por la oxidación del carbón. Y se da cuando éste entra en contacto con el aire (Gürdal *et al.*, 2014). La oxidación es una reacción exotérmica y, puesto que la velocidad de la misma aumenta cada 10 °C, ésta generará calor a un ritmo más rápido de lo que se puede disipar. Por lo tanto, la temperatura aumentará y se producirá la ignición espontánea y la combustión (Speight, 2013).

2.10.1 Teorías

Han sido propuestas varias teorías que intentan explicar los procesos de oxidación y combustión espontánea del carbón (Rhead y Wheeler, 1913; Pascual, 1992; Aisha, 2001; Phillips *et al.*, 2003).

La teoría pirítica está relacionada a la autoinflamación del carbón por la presencia en éste de inclusiones de pirita. La existencia de ésta puede tener un efecto apreciable en el fenómeno de autocombustión si se encuentra en concentraciones superiores al 5% y finamente dividida. Cuando se encuentra en forma de nódulos o láminas su contribución al calentamiento inicial es muy pequeña. La oxidación de la pirita en presencia de aire húmedo, tiene lugar según la ecuación 1.



Esta reacción de oxidación es exotérmica, liberando gran cantidad de calor permitiendo la ignición del carbón. Sin embargo, se ha demostrado que el carbón puede autoinflamarse en completa ausencia de pirita.

La teoría bacteriana admite como causa del calentamiento del carbón los procesos vitales de las bacterias, que ayudan a la oxidación de la sustancia orgánica de los carbones. Pero los estudios posteriores han demostrado que la actividad bacteriana no es suficiente para generar este proceso.

En el presente, es más aceptada **la teoría del complejo carbono-oxígeno**, el cual propone la formación de un complejo, tipo carbono oxígeno, en la superficie de contacto del carbón con el aire. Éste es el resultado de una atracción fisicoquímica entre el oxígeno y el carbono. Física, en gran parte, ya que, es complicado asignar cualquier fórmula molecular definida para el complejo formado; químico, en que ningún aislamiento del complejo puede efectuarse por medios físicos.

Teóricamente, cada molécula de oxígeno que entra en colisión con el carbono se convierte en "fijo", en la medida en que se hace incapaz de seguir avanzando por la atracción de varias moléculas de carbono. Puede ser, por tanto, que en la oxidación del carbono la molécula del oxígeno entra en la molécula de carbono y tiene lugar un reordenamiento de átomos. Sin embargo, es suficiente suponer que varias moléculas de carbono mantengan una molécula de oxígeno, una especie de "bono", por así decirlo y no dejarlo escapar junto con uno de sus átomos, mientras que en la superficie se forman compuestos inestables: OH, COOH. Con el aumento de la temperatura, las moléculas adquieren energía suficiente para emitirse como CO y CO₂. Uno de los compuestos que proponen Rhead y Wheeler (1913) como complejo C-O a partir del carbón es el ácido bencenoheptacarboxílico (ácido mellítico).

2.10.2 Etapas

Según la **teoría del complejo carbono-oxígeno**, la oxidación de carbón tiene lugar después de cuatro etapas (Banerjee, 1985; Aisha, 2001; Angola, 2005; Pone *et al.*, 2007 y Querol *et al.*, 2011).

- I. **Incubación:** Se origina la adsorción física de oxígeno, lo que resulta en aumento de la temperatura (más de 50 °C) y la adsorción química con la producción de hidrocarburos oxigenados o complejos de peróxido como se expresa en la ecuación 2.



- II. **Autocalentamiento:** Ocurre la descomposición de hidrocarburos oxigenados cuando se alcanza la temperatura de autocalentamiento (más de 70 °C), con la oxidación simultánea del material carbonoso inalterado. Este proceso se expresa en la ecuación 3.



La combustión espontánea puede entonces ocurrir si todos los procesos anteriores resultan en temperaturas superiores a 150 °C (umbral de encendido).

- III. Luego ocurre la **autoinflamación** del carbón, en el cual se desarrolla la pirólisis. Se trata de la alteración térmica del carbón cuando éste se encuentra entre 450 °C y 850 °C y da lugar a la liberación de gases como CO₂, CO, CH₄, H₂; formación de fenoles y derivados y la sucesiva modificación de las distribuciones de n-alcanos, hopanos, moretanos y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).
- IV. Por último se da la **combustión** alrededor de los 800 °C y puede alcanzar entre 1000 °C - 1300 °C. El carbón se hace incandescente, se genera humo y si el oxígeno es suficiente aparecen las llamas.

Durante la oxidación del carbón ocurre una estratificación térmica en la estructura del mismo, es decir, la temperatura aumenta desde la superficie hasta su interior, de la misma manera sucede con en la avance en las etapas previamente descritas (incubación, autocalentamiento, autoinflamación o pirólisis y la combustión). Mientras la etapa de incubación afecta la superficie del carbón, el interior se encuentra sin alterar, pero cuando esta primera etapa avanza a un nivel más profundo da lugar a la etapa de autocalentamiento en la capa más superficial, y así sucesivamente hasta llegar a la etapa de combustión. Si la temperatura aumenta por encima de la temperatura que abarca esta última etapa, la misma avanza a un nivel más profundo y da lugar a la presencia de cenizas en la capa más superficial, originando la disminución en el tamaño del carbón.

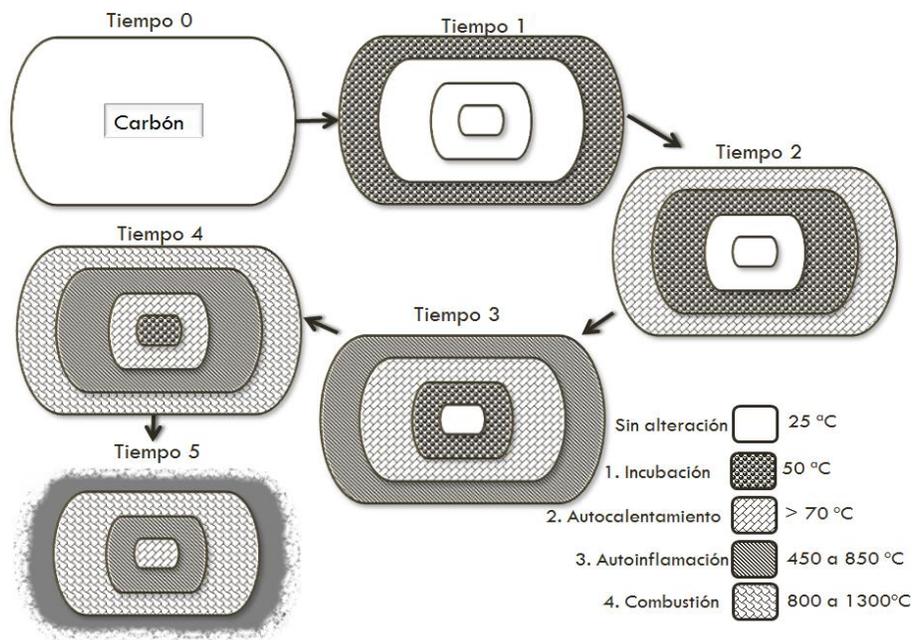


Figura 7. Modelado del proceso de combustión desde la superficie hasta el interior del carbón.

2.10.3 Factores

El proceso de combustión espontánea del carbón depende en gran medida de factores intrínsecos o extrínsecos. Los factores intrínsecos están asociados en gran medida con la naturaleza del carbón, es decir, contenido de humedad y materia volátil, el tamaño de área de superficie disponible de las partículas, el tipo de materia mineral, contenido de pirita, el rango del carbón y la composición petrográfica (macerales); mientras que los factores extrínsecos están relacionados con las condiciones atmosféricas y geológicas (Misra y Singh, 1994; Phillips *et al.*, 2003; Speight, 2013; Gürdal *et al.*, 2014).

Durante la oxidación del carbón, la acumulación de calor está fuertemente influenciada por la conductividad térmica y éste a su vez, del tamaño de partícula fino que aumenta el área superficial disponible para la oxidación. De igual manera, a mayor humedad, porosidad y material volátil favorecen la combustión. Contenidos de pirita altos, finamente diseminados en la matriz de carbón también pueden catalizar reacciones de oxidación (Banerjee, 1985; Misra y Singh, 1994; Pone *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2008; Querol *et al.*, 2011).

Con lo planteado anteriormente, es evidente que el proceso de ignición espontánea está relacionado con el rango del carbón, ya que, a medida que disminuye la madurez, la humedad, el materia volátil y el contenido de oxígeno y de hidrógeno aumentará, por lo tanto, los carbones de lignito y subbituminoso son más susceptibles al autocalentamiento que en el caso de carbones bituminosos y antracita (Speight, 2013).

2.11 Formación de los HAP durante la combustión incompleta del carbón

Los HAP se forman durante la combustión incompleta de materia orgánica en general. En este proceso la materia orgánica, formada por carbono e hidrogeno, reacciona con el oxígeno, formándose dióxido de carbono y agua. Sin embargo, si no hay suficiente oxígeno, la combustión es incompleta y parte del combustible no reacciona completamente con el oxígeno y se forman otros subproductos tales como monóxido de carbono y HAP (Agudo, 2009). Según Mastral y Callén (2000), la formación y emisión de HAP ocurre por dos procesos: pirólisis y pirosíntesis.

La pirólisis describe aquellos procesos cuyos valores de temperatura exceden los 450°C. Bajo estas condiciones térmicas ocurre la ruptura de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono, para dar origen a moléculas de menor tamaño y a radicales libres, los cuales son altamente reactivos y se presentan sólo durante periodos muy breves de tiempo.

El segundo proceso que ocurre (pirosíntesis) es la reducción catalítica de los radicales libres, es decir, un mecanismo de deshidrogenación de estos alquenos cíclicos que producen compuestos aromáticos de un único anillo, que reaccionan aún más, dando lugar a la formación de HAP más complejos y resistentes a la degradación térmica. Sin embargo, éstos últimos no se tienen que romper necesariamente en pequeños fragmentos antes de realizar procesos de recombinación; los compuestos con varios anillos pueden sufrir agrietamiento parcial seguido por deshidrogenación de los radicales. Los hidrocarburos con masas moleculares muy bajas, incluyendo el metano, pueden actuar como precursores para los compuestos aromáticos policíclicos.

Liu *et al.* (2012) analizaron que la formación y emisión de los HAP durante el proceso de combustión incompleta del carbón (lignito) se relacionaban con las siguientes tres vías:

1. La estructura molecular de carbón parece ser una red tridimensional de unidades aromáticas condensadas conectadas por enlaces débiles, por lo tanto, la emisión proviene de los HAP (no descompuestos) presentes originalmente en el carbón en bruto, ya que a temperaturas más bajas, algunos HAP conectados por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van Der Waals en la estructura de carbón podrían ser emitidos junto con los volátiles, y esto podría ser una de las fuentes de las emisiones. Este proceso está relacionado con el mecanismo de la pirólisis descrito anteriormente.
2. Durante la pirosíntesis de HAP la estructura del carbón sufre cambios físicos y químicos dramáticos para producir diferentes tipos de hidrocarburos cíclicos y no cíclicos. Las moléculas más pequeñas pueden asociarse a través de ciclación para formar compuestos policíclicos como se esquematiza en la figura 8. La rotura de enlaces y la deshidrogenación son los dos pasos claves durante la pirosíntesis de HAP a altas temperaturas (menor a 800 °C).

3. Por último, se produce la polimerización de radicales libres a temperaturas más altas (mayor a los 800 °C). Los hidrocarburos de cadena larga, es decir, los componentes alifáticos en el carbón, se descomponen para formar especies pequeñas de hidrocarburos tales como C₂H₄ y C₂H₂. Estos compuestos podrían participar en una serie de pasos para formar radicales arilos bajo ciertas condiciones, y la adición de estos radicales forma HAP con mayor número de anillos sucesivamente.

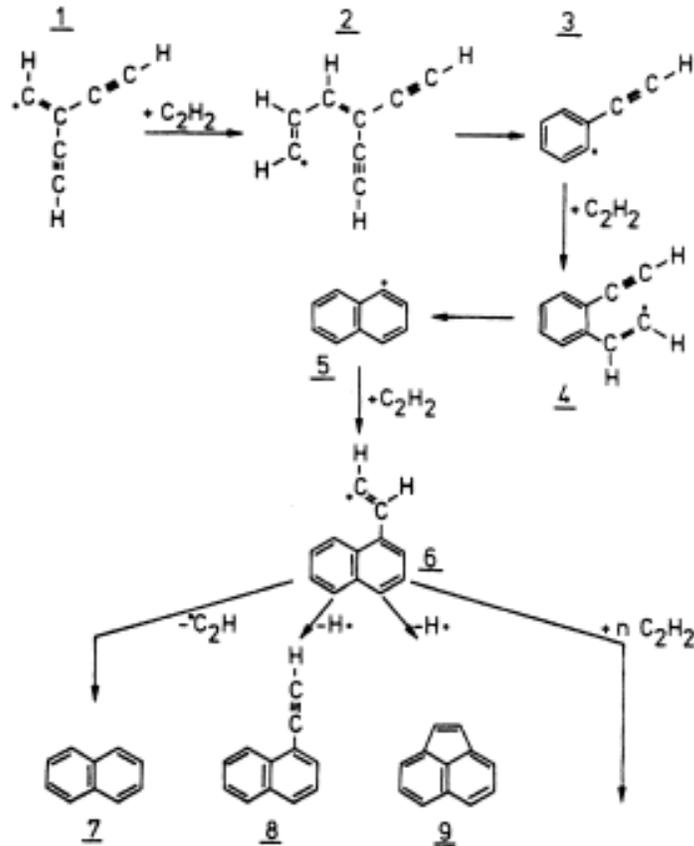


Figura 8. Mecanismo de formación de los HAP (tomado de Richter y Howard, 2000).

Durante la combustión incompleta del carbón los HAP pueden existir en la fase gaseosa (< 4 anillos), o en la fase sólida (> 6 anillos), o en ambas fases (4-5 anillos) en el aire en función de su masa molecular (Liu *et al.*, 2008).

El rango del carbón y de los niveles de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, y la estructura del carbón afectarán la formación de los HAP en el carbón. También influyen las condiciones de combustión como el tipo de la cámara de combustión y los parámetros como la temperatura, el nivel de oxígeno, tamaño de partícula, contenido de humedad y de aire secundario (Liu *et al.*, 2008).

La temperatura es el parámetro más importante para la formación y emisión de los HAP durante combustión de carbón. Liu *et al.* (2012) mostraron que con la temperatura la concentración de los mismos varía, ya que el rendimiento más alto de los HAP se produce a 800 °C y que a temperaturas superiores a ésta, el rendimiento total de los mismos disminuye. También se observó una emisión máxima HAP entre 750 °C y 850 °C por Mastral *et al.* (2000) en sus estudios sobre la combustión de carbones de bajo rango.

A altas temperaturas, la cinética de las reacciones de oxidación son más favorables que las de las reacciones de formación de HAP; por lo tanto, como la temperatura aumenta, el equilibrio de la competencia entre reacciones de oxidación y de formación de HAP se desplaza hacia las reacciones de oxidación, originando que la polimerización de radicales se convierta en el mecanismo dominante por encima de 800 °C con un menor rendimiento en la formación de HAP (Liu *et al.*, 2012). En la figura 9 se muestra la distribución y emisión de los diferentes HAP en diferentes temperaturas durante la combustión incompleta de un lignito.

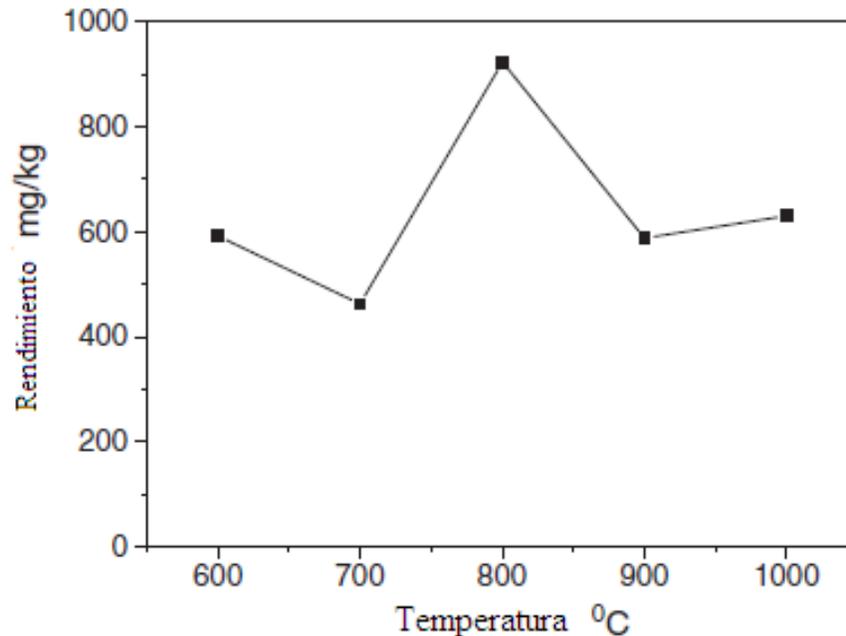


Figura 9. Distribución total de los HAP según la temperatura (tomado de Liu *et al.*, 2012).

Se presenta a continuación los antecedentes que sustentan la presente investigación.

3. ANTECEDENTES

En esta sección se reseñan los trabajos que contribuyeron en la estructuración de los antecedentes y bases teóricas de esta investigación.

Mastral *et al.* (1996) evaluaron las emisiones de HAP procedentes de la Combustión en un Lecho Fluidizado (FBC por sus siglas en inglés) de un carbón de bajo rango y un carbón de alto rango a escala de laboratorio en función de la temperatura (de 650 °C a 950 °C). Obtuvieron como resultado, que la cantidad de HAP provenientes de la combustión de carbón de alto rango no es mucho mayor que la emitida por el carbón de bajo rango, indicando que la combustión incompleta es el factor principal responsable de las emisiones de HAP y no el rango del carbón, teniendo en cuenta la diferencia en la estructura aromática del carbón. También, obtuvieron que la emisión de los HAP depende principalmente de la temperatura de combustión (proceso pirolítico), ya que, para los dos rangos de carbón la emisión máxima fue producida a los 800 °C.

Mastral *et al.* (2000) estudiaron las emisiones de los HAP a partir de la Combustión en un Lecho Fluidizado Atmosférico (AFBC por sus siglas en inglés) de carbón a temperaturas desde 750 °C a 950 °C y diferentes porcentajes de exceso de oxígeno (desde 5 % a 40 %). Obtuvieron como resultado, que las emisiones máximas de HAP ocurren entre 750 °C y 850 °C, mientras que manteniendo la temperatura (850 °C) y el flujo de aire constante se pudo observar que cuanto más bajo el porcentaje de exceso de oxígeno, mayor será la cantidad de HAP emitidos, es decir, una máxima emisión a 20 % de exceso de oxígeno y un mínimo de emisión superior a 20 % de exceso de oxígeno. Por último, obtuvieron que los porcentajes más bajos de oxígeno en exceso favorece la deposición de HAP en partículas.

Liu *et al.* (2001) midieron las concentraciones de HAP en los gases de combustión procedentes de la combustión de cuatro carbones en un lecho fluidizado (FBC por sus siglas en inglés) y estudiaron los efectos de los parámetros de operación, la adición de piedra caliza durante la combustión, el contenido de cloro en el carbón, y la relación molar Ca/S de las emisiones de HAP en condiciones de temperatura desde 770 °C a 900 °C, con una relación de exceso de aire de 1,25 y una velocidad de fluido de 1,25 m/s. Los resultados indicaron que las emisiones de HAP en un sistema FBC dependen principalmente de la temperatura de combustión y el exceso de la relación de aire ya que la inyección de aire reduce eficazmente las emisiones de HAP. El cloro y el azufre en el carbón, posiblemente, pueden conducir a la formación de mayor número de anillos de benceno en los HAP durante la combustión. También obtuvieron que la combustión incompleta origina HAP con cuatro o más anillos de benceno y una alta eficiencia de combustión del carbón origina la mayor formación de HAP con dos o tres anillos de benceno. Por último, respecto a la temperatura, la cantidad de HAP emitidos disminuye hasta llegar a los 850 °C, ya que por encima de esta temperatura aumenta.

Lu et al. (2009) evaluaron la influencia de los parámetros de temperatura, humedad y contenido de oxígeno en los niveles de emisiones de HAP durante la quema de paja con la utilización de un sistema de horno tubular. Los resultados que obtuvieron indican que las emisiones de HAP aumentaron con la temperatura que iba de 200 °C a 700 °C, al igual que con el aumento del contenido de oxígeno con un máximo de emisión en 40 % de O₂. Por otro lado, el contenido de humedad en la paja tuvo un efecto negativo en la formación de HAP en especial sobre los de bajo peso molecular. Por último, un aumento en el contenido de humedad en el sustrato puede aumentar la tasa de degradación de los HAP, sabiendo que los de bajo peso molecular se degradan con mayor facilidad.

Liu et al. (2012) estudiaron la distribución y formación de los HAP a partir de la simulación del proceso de combustión incompleta de un lignito, en un horno tubular en función de la temperatura (de 600 °C a 1000 °C con intervalos de 100 °C), de la relación aire/carbón (1 m³/kg a 3,5 m³/kg) y tamaño de partículas (0,25 mm, 0,5 mm, 2,5 mm, 10 mm y 20 mm). Obtuvieron que el rendimiento más alto de los HAP (923,41 mg / kg) con la temperatura se produce a los 800 °C, destacando que los de 4 y 5 anillos aumentan con la misma. Respecto a la relación aire/carbón, el rendimiento total de los HAP tiene un mínimo a 2 m³/kg y un máximo en 2,5 m³/kg. Por último, respecto al tamaño de partícula, se obtiene un crecimiento significativo del rendimiento de cada especie de HAP con el aumento en el tamaño de partículas de carbón.

Deng et al. (2015) estudiaron las características de la combustión espontánea y la refrigeración anaeróbica de carbón, específicamente, las tendencias de variación de la temperatura, la tasa de consumo de oxígeno, la intensidad de calor, y las proporciones de gases en un horno experimental a gran escala de 15 toneladas. Realizaron la combustión de un carbón de 2000 mm en tamaño y con una temperatura inicial de 31 °C. Los resultados obtenidos indicaron que para la combustión espontánea del carbón por debajo de los 70 °C, la temperatura y la tasa de consumo de oxígeno aumentan lentamente con el tiempo y la intensidad de calor aumenta lentamente con la temperatura y acelera cuando la temperatura supera los 100 °C. En el caso del enfriamiento anaeróbico, la velocidad de enfriamiento disminuye con la disminución de la temperatura, ya que, cuando la temperatura del carbón va 452,7 °C - 250,0 °C, la velocidad de enfriamiento disminuye rápidamente, mientras que por debajo de 250 °C, la velocidad de enfriamiento disminuye lentamente.

Se presenta a continuación las características generales de la zona la cual se está aplicando el presente estudio.

4. ZONA EN ESTUDIO

En esta sección se dará a conocer las características generales de la Formación Cerro Pelado, específicamente, su ubicación geográfica, litología, ambiente de sedimentación y algunas propiedades referentes a los carbones de dicha Formación.

Los carbones de Falcón son muy jóvenes, de edad Mioceno Medio y estratigráficamente incluidos en la Formación Cerro Pelado (González de Juana *et al.*, 1980). En la denominada faja carbonífera (suroeste-noreste) se han estimado reservas entre 40 y 50 MMTM, explotables en la mayoría de los casos a cielo abierto (Escobar y Martínez, 1993). Estos carbones han sido definidos como lignitos de alto valor calorífico y buena extensión lateral, que pueden ser explotados comercialmente (González *et al.*, 1985). Escobar *et al.* (1997) mencionan que estos carbones son sub-bituminosos, con un poder calorífico de 12.870 BTU/lb, alto contenido de azufre (2 %) y compuestos mayormente por el maceral vitrinita (96,6 %).

La Formación Cerro Pelado se encuentra a lo largo del frente de montañas de Falcón occidental, desde la región de Mene de Mauroa al oeste, hasta el río Mitare al este y soporta la topografía más alta en la región del Surco de Urumaco, conformada por una amplia franja de colinas desprovistas de vegetación, con alturas superiores a los 500 m (figura 10) (Rodríguez, 2009). La localidad tipo de dicha Formación se encuentra en los cerros Pelado y Hormiga, al norte de Pedregal, entre Agua Clara y Urumaco, distrito Democracia, estado Falcón (Léxico Estratigráfico de Venezuela).



Figura 10. Ubicación de la Formación Cerro Pelado, edo. Falcón, Venezuela (modificado de GoogleMaps, 2015).

Graterol y Orihuela (2004), en la quebrada El Puerco y en la carretera Urumaco-Pedregal, describen que la Formación Cerro Pelado consiste principalmente en lutitas (L1), areniscas (A), heterolitas (H), limolitas (L2) y carbón (C). Las arcillitas están intercaladas en contactos abruptos con areniscas de grano fino a medio, bien escogidas y friables. Las heterolitas (secuencia de areniscas-limolitas) representan un componente minoritario. Por último, se tienen los carbones que representan un elemento minoritario y se observan hacia la base de la unidad. Son de color negro, están bien consolidados y se presentan en capas de hasta 40 cm de espesor (figura 11).

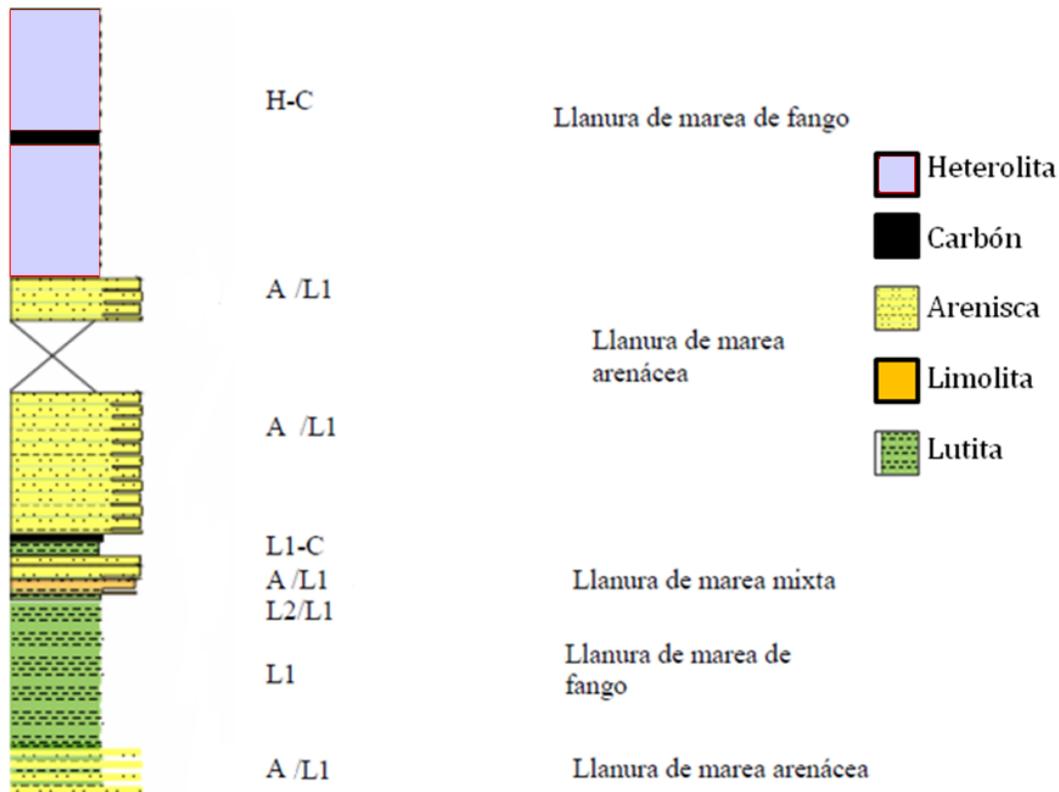


Figura 11. Facies de llanura de marea de la Formación Cerro Pelado (modificado de Graterol y Orihuela, 2004)

Según Rodríguez (2009) la Formación Cerro Pelado se compone de areniscas amarillentas de grano fino a grueso, intercaladas con lutitas laminadas, arenosas y carbonosas de color gris; localmente las capas de carbones sub-bituminosos tienen 1 m de espesor en promedio.

El ambiente interpretado para esta unidad, es el de un delta progradante, con todo el complejo de facies asociadas, empezando con el frente deltáico, con desarrollo de gruesas barras de desembocadura, pasando a llanura deltáica, con canales distributarios, bahías, pantanos, marismas y nuevamente hacia arriba, a frente deltáico (Díaz de Gamero, 1989).

Culminado el marco teórico, se presenta a continuación la metodología a seguir para dar con los resultados de la investigación.

5. MARCO METODOLÓGICO

En este apartado se describe la secuencia de pasos que se llevarán a cabo en el desarrollo de la metodología para dar cumplimiento a los objetivos planteados en esta investigación, abarcando desde la etapa de campo con la recolección de la muestra hasta la etapa de laboratorio.

5.1 Etapa de campo

La muestra de carbón de la Formación Cerro Pelado, a ser utilizadas en ese estudio, fue recolectada por Rodríguez (2009) en uno de los mantos que aflora cerca de la población de Agua Clara, estado Falcón. Específicamente, en las coordenadas UTM 389410E y 1233745N (11°09'32,3" N, 70°00'46,2" O) (figura 12). El referido autor utilizó, como metodología, un muestreo simple con la toma de bloques de roca compacta de forma cubica de aproximadamente 30 a 20 cm de largo y lo más fresca posible. A continuación, las mismas fueron envueltas en varias capas de papel plástico (ENVOPLAST®). La capa de carbón que se muestreó es muy compacto y tiene un espesor aproximado de 2 m con alto buzamiento.

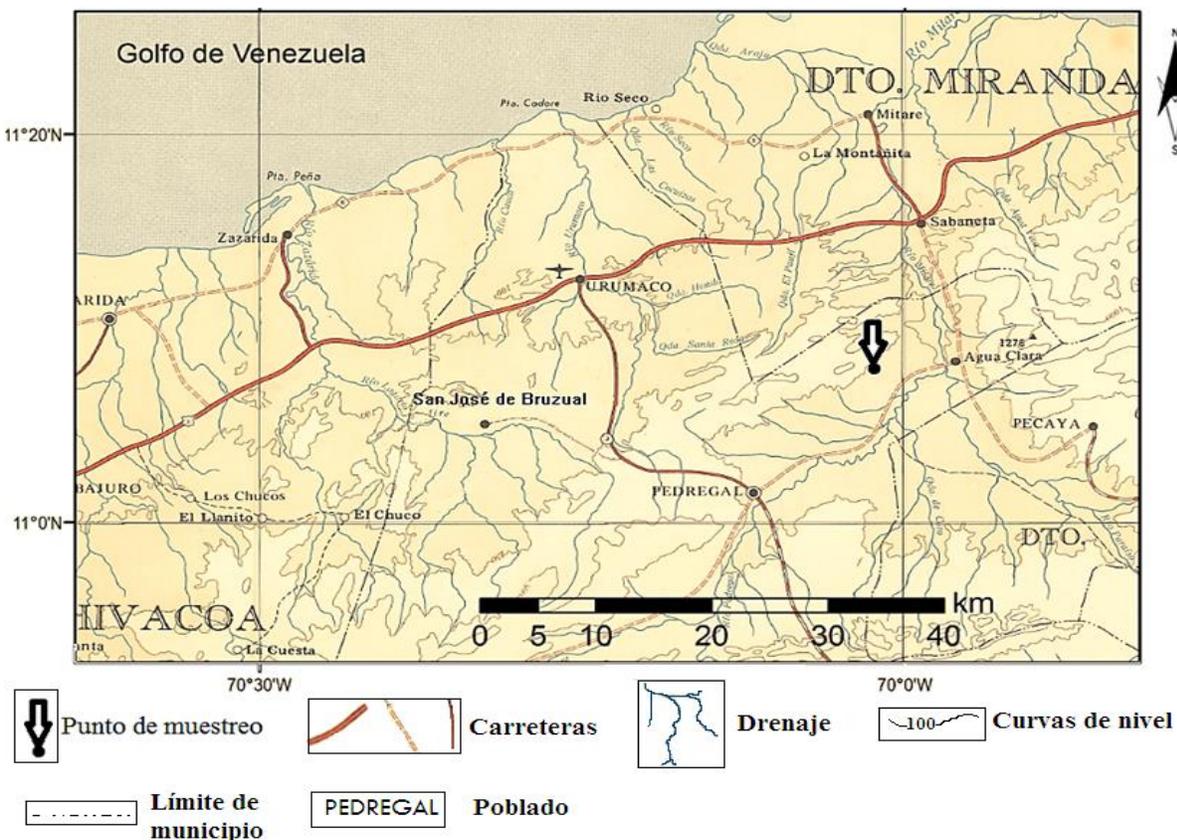


Figura 12. Ubicación de la zona de muestreo.

5.2 Etapa de laboratorio

En la figura 13 se esquematiza, de manera general, el procedimiento empleado en la etapa de laboratorio, la cual se describe en detalle a continuación.

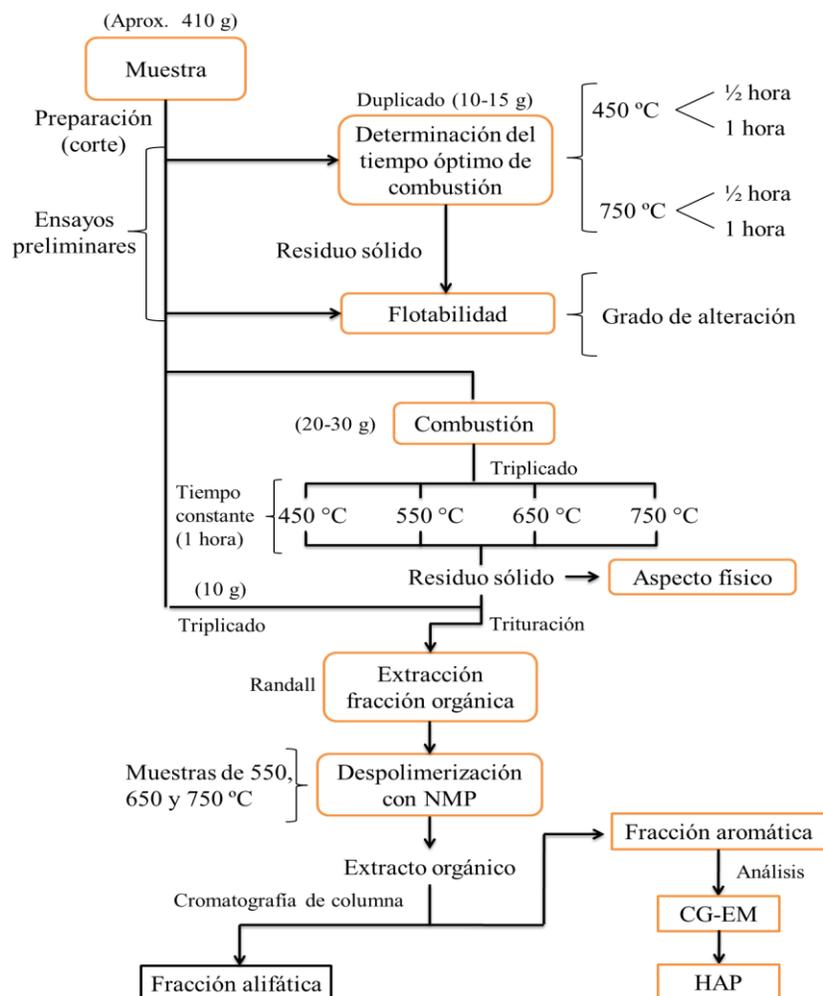


Figura 13. Procedimiento general de la etapa experimental.

5.2.1 Preparación de la muestra

La muestra de carbón fue cortada con un dremel para obtener submuestras con un tamaño de 2 a 3 cm de lado (forma de cubo). La selección de fragmentos de este tamaño es para garantizar una adecuada transferencia de calor desde la superficie hasta el interior del carbón, ya que, a menor tamaño, la transferencia de energía es muy rápida y por ende, degradará totalmente la muestra, y además, favorece la difusión de aire y el contacto aire carbón, de esta manera, los HAP producidos, tienden a ser oxidados y esto finalmente se traduce en una disminución en el rendimiento de los HAP. Sin embargo, en fragmentos de mayor tamaño, esta transferencia es muy lenta y no propiciará la acumulación de calor en las capas más internas, necesaria para la formación de HAP (Liu *et al.*, 2012).

5.2.2 Ensayos preliminares

En esta etapa se determinó el tiempo óptimo de combustión de la muestra y su grado de alteración (flotabilidad), ya que para cumplir el objetivo de este proyecto, es necesario obtener un residuo sólido que esté lo suficientemente alterado con respecto a la muestra original, pero que de igual forma, no llegue a desintegrarse totalmente por acción de la combustión.

Según lo anteriormente descrito, se tomaron de 10 a 15 g en fragmentos de carbón y se llevaron a una mufla Termo Diseño Selmi (modelo TDS-335) previamente calentada donde se realizó la combustión a un tiempo determinado. Posterior a esto, el residuo sólido obtenido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador. Durante el calentamiento, la muestra de carbón se colocó dentro de una cápsula de porcelana de 639 cm³ y se cubrió con una placa de porcelana con agujeros de 0.5 a 1 cm de diámetro para controlar el contacto entre el aire (oxígeno) y el carbón para tratar de simular la combustión incompleta. Este procedimiento se realizó por duplicado a 450 °C y 750 °C durante dos intervalos de tiempo, 30 min y 1 hora.

De acuerdo a la revisión hecha sobre el proceso de combustión, se seleccionó el rango de temperatura entre 450 °C y 750 °C, ya que, estas abarcan los principales procesos de formación de los HAP, la pirólisis y la pirosíntesis (Banerjee, 1985; Mastral y Callén, 2000; Aisha, 2001; Angola, 2005; Pone *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2011 y Liu *et al.*, 2012). Adicionalmente, la selección de los intervalos de tiempo de 30 min y 1 hora se debe a la rampa de calentamiento calculada a partir de los trabajos realizados por Liu *et al.* (2011) y Deng *et al.* (2015).

Posteriormente, a los residuos sólidos obtenidos del ensayo anterior se les realizaron ensayos de flotabilidad con el fin de determinar, empíricamente, el grado de alteración de los carbones (Martínez, 1992).

5.2.2.1 Prueba de flotabilidad

En un embudo de separación de 250 mL de capacidad se vertió 50 mL de agua destilada y 2 gotas de gasoil. Se tomaron 0,250 g de residuo sólido previamente triturado y tamizado (40-100 mallas) y fueron transferidos al embudo que se agitó por 1 minuto. Luego se dejó reposar la mezcla hasta que se depositara en el fondo cualquier partícula sólida que se mantuviera flotando. Por último, se abrió la llave para colectar la mezcla de agua con el carbón que quedó en el fondo, éste se dejó secar para ser pesado y de esta manera se calculó el porcentaje de carbón que se hunde, y por ende, el que se mantiene flotando. Este ensayo de flotabilidad también se le aplicó a 0,250 g de muestra fresca original. La diferencia en el porcentaje de flotabilidad entre el carbón fresco y entre los carbones alterados por combustión puede dar un estimado del grado de alteración del carbón, ya que a mayor grado de alteración de un carbón, menor es su porcentaje de flotabilidad.

5.2.3 Combustión del carbón

En esta etapa se desarrolló la simulación experimental de la combustión incompleta de la muestra de carbón, para ello se siguió el siguiente procedimiento: Se tomaron de 20 a 30 g en fragmentos de carbón y se llevaron a una mufla Termo Diseño Selmi (modelo TDS-335), previamente calentada, y fueron sometidos a las temperaturas de trabajo a un tiempo constante (determinado a partir de los resultados obtenidos de la sección 5.2.2). Posterior a esto, el residuo sólido obtenido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador. Para colocar la muestra en la mufla se dispuso del mismo sistema expuesto en el punto 5.2.2.

La muestra fue sometida a un rango de temperatura de 450 °C a 750 °C, en intervalos de 100 °C, ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos de Mastral *et al.* (1996); Mastral *et al.* (2000) y Liu *et al.* (2012), este intervalo es suficiente para obtener cambios en la evolución de los HAP durante la combustión. Las combustiones se realizaron por triplicado (quintuplicado para 450 °C) para determinar la reproducibilidad del proceso, considerando que la combustión del carbón es una reacción compleja y difícil de simular desde el punto de vista fisicoquímico.

A los residuos sólidos obtenidos para cada temperatura se les evaluó el aspecto físico (color superficial, brillo, porosidad, presencia o ausencia de cenizas y contenido de bitumen extraíble).

5.2.4 Análisis de los HAP

En esta fase de laboratorio se realizó la extracción de la fracción orgánica, la separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos y por último, la identificación de los HAP mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Estos ensayos fueron aplicados a los residuos sólidos obtenidos en la combustión del carbón y a la muestra original (por triplicado) para evaluar los cambios composicionales durante el proceso de combustión.

5.2.4.1 Extracción de la fracción orgánica

Este ensayo consiste en la obtención del extracto orgánico de la muestra, para ello se utilizó el sistema de extracción Randall (modificado de las metodologías 3500B y 3540C de la EPA U.S.A), un equipo de extracción VELP SCIENTIFICA (modelo SER 148). Este método consiste en tres etapas: una etapa de extracción, en la cual la muestra entra en contacto directo con el solvente en ebullición con la finalidad de obtener una rápida solubilización; la segunda etapa es el lavado, en este caso la muestra entra en contacto con el solvente en frío y por último, una tercera etapa que consta de la recuperación del solvente. Este sistema de extracción Randall se muestra en la figura 14.

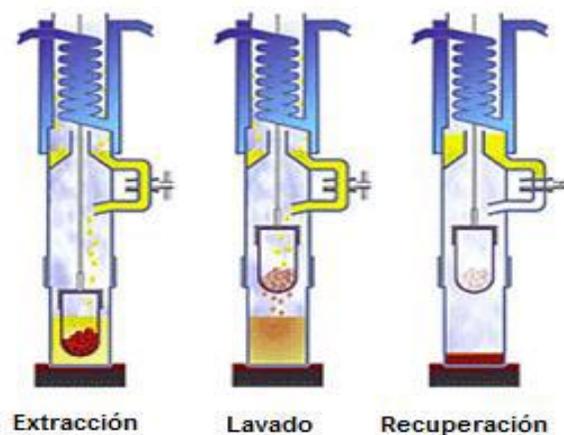


Figura 14. Representación ilustrada del sistema de extracción Randall (tomada del Manual Operativo VELP SCIENTIFICA).

Para la realización de la extracción fueron pesados 10 g de muestra, previamente triturados y pulverizados en un mortero de ágata. Posteriormente, se agregaron en un dedal de celulosa sin la adición de sulfato de sodio anhidro (desecante) debido a la ausencia de humedad en la muestra, la cual fue previamente eliminada durante la combustión. Seguidamente se le colocó en la parte superior lana de vidrio y a continuación, este dedal fue colocado en su respectivo adaptador y se vertió 60 mL de diclorometano en el vaso de extracción el cual está en contacto con una placa de calentamiento precalentada a 120 °C (depende del solvente). Cuando el solvente comenzó a ebullición, se activó la etapa de inmersión durante 40 minutos para luego realizar el lavado por 80 minutos y, posterior a esto, se realizó la etapa de recuperación del solvente durante 5 minutos. Por último, se retiró el vaso de extracción y el extracto fue transferido a un vial previamente pesado para luego dejar enfriar a temperatura ambiente a fin de evaporar el solvente (Manual Operativo VELP SCIENTIFICA).

5.2.4.2 Despolimerización asistida con NMP

Debido al bajo rendimiento de extracción de la fracción orgánica con diclorometano para las muestras sometidas a combustión, específicamente a aquellas de 550 °C, 650 °C y 750 °C, se realizó la despolimerización con NMP (N-Metil-2-pirrolidona) al residuo sometido a extracción Randall (extracción secuencial), para ello se siguió el siguiente procedimiento:

La muestra (residuo) se transfirió a una fiola de 125 mL donde se adicionaron 15 mL de NMP (lo suficiente para cubrir toda la muestra). Seguidamente, fue sometida a ultrasonido durante 20 minutos y posterior a esto, se decantó el líquido en un balón de 50 mL y a continuación se recuperó el NMP por rotaevaporación a 120 °C y a presión reducida (recuperación parcial). El extracto obtenido se llevó a reflujo con diclorometano en el sistema Randall siguiendo el mismo procedimiento de la sección 5.2.4.1 (Iino *et al.*, 1988).

Los extractos obtenidos en extracción secuencial se manipularon por separado, ya que durante la extracción con diclorometano, las fracciones evidenciaron fluorescencia frente a la lámpara UV, evidentemente esto fue porque hubo extracción de HAP. Se sugiere que estos compuestos, producidos durante la combustión, fueron liberados y ocluidos en la capa superficial del residuo sólido de carbón, por lo tanto, es importante conocer cuales HAP se adaptaron a este proceso.

La despolimerización asistida con NMP también se le aplicó a otra cantidad de muestra fresca y de muestra sometida a 450 °C (sin realizar previamente la extracción Randall), con el fin de conocer si el NMP, de alguna manera, afecta los HAP interfiriendo en los resultados; realizando la comparación con aquellos resultados en las muestras extraídas con diclorometano con aquellas extraídas con NMP.

5.2.4.3 Obtención de la fracción aromática

La separación del extracto orgánico se realizó por cromatografía líquida de columna empleando una columna de vidrio de 15 - 30 cm de largo y 1,5 cm de diámetro curada con hexano, cuya preparación sigue la secuencia mostrada en la figura 15 (modificado de la metodología 3630C de la EPA U.S.A). Para el relleno de la misma, se agregó en el fondo 1 cm de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), previamente activado a 400 °C por 4 horas. A continuación, se introdujo la suspensión de sílice en hexano (20 g de sílice por gramo de extracto), activada a 170 °C durante 18 horas en la estufa; 1 cm de sulfato de sodio anhidro en la parte superior para luego dejar drenar hexano para lograr un empacado efectivo y por último, se adicionó 1 cm de cobre metálico (previamente lavado con ácido clorhídrico concentrado y luego con etanol) con la finalidad de retener los compuestos de azufre. Para las muestras con bajo rendimiento de extracción orgánica (con o sin despolimerización con NMP) se realizaron microcolumnas (empleando pipetas Pasteur) con el mismo empacado.

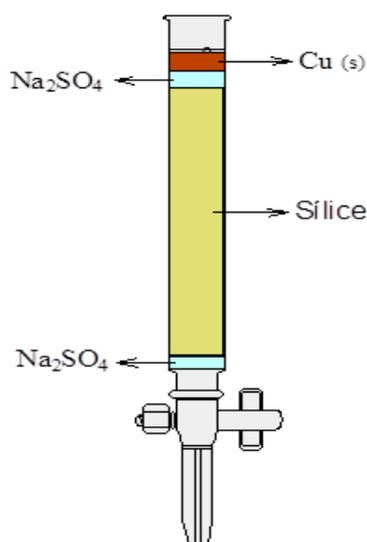


Figura 15. Relleno de la columna de separación.

Una vez rellena la columna, se sembró el extracto orgánico en la parte superior y se agregó fraccionadamente una cantidad de hexano para eluir la fracción de hidrocarburos alifáticos. Luego se vertió fraccionadamente una mezcla de diclorometano-hexano 1:1 para eluir los HAP (seguir con una lámpara UV). Para el caso de las muestras despolimerizadas con NMP, la fracción aromática se separó con una mezcla diclorometano-hexano 1:2, ya que, con una mayor proporción de diclorometano se eluían las resinas, esto es debido a la polaridad proporcionada por el NMP (no recuperado) en la muestra. Cada fracción fue recogida en un balón (previamente pesado), se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente y por último, se transfirió a viales previamente curados con diclorometano.

5.2.4.4 Identificación de los HAP

La identificación de los HAP se realizó mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), ya que es la técnica más ampliamente utilizada para determinar estos compuestos, además de ofrecer resoluciones elevadas, altas sensibilidades y tiempos de análisis cortos. Para el análisis de los HAP, la fracción de hidrocarburos aromáticos fue disuelta en 200 μL - 1 mL de diclorometano (según la cantidad de fracción) e inyectada en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies (modelo 6890N) con un detector de masas marca Agilent (modelo 5975). Las condiciones de la cromatografía están descritas en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de la cromatografía.

Gas de arrastre	Helio (He)
Columna capilar	J&W Scie 122-5032 DB-5
Temperatura máxima del horno	320 °C
Volumen de inyección	1 μL
Longitud y diámetro nominal de la columna	30 m y 250 μm

Para dicho análisis, se utilizaron dos blancos uno desde la extracción Randall y un segundo blanco con NMP. Se inyectó una dilución del patrón estándar con los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos definidos como contaminantes prioritarios NIST N° 1647 (la concentración original se observa en el apéndice 1) que fue donada al laboratorio de plasma del ICT por el centro de química analítica de la Facultad de Ciencias, ya que, para el procesamiento de los datos, en este caso los espectros, se empleó la comparación de los tiempos de retención de los HAP de las muestras respecto a los tiempos de retención de dicho patrón, con el fin de identificar la presencia o ausencia de los distintos HAP (análisis cualitativo). Sin embargo, se calculó la relación área de HAP / área total de HAP x100 (normalización) con el fin de estudiar la evolución de los HAP para cada muestra (análisis semicuantitativo).

5.2.5 Evaluación estadística de los datos de combustión

En esta etapa, se seleccionaron los HAP de la muestra fresca, de 450 °C y 750 °C y a partir de la normalización ($\text{área de HAP} / \text{área total de HAP} \times 100$), tomando en cuenta cada una de las réplicas, se les determinó y comprobó la presencia de valores atípicos o anómalos en cada muestra (considerando las réplicas empleadas) mediante un software llamado MiniTab 1.7., el cual permite la identificación de estos valores a través de pruebas estadísticas como la Dixon y la de Grubbs. En este caso se utilizó la prueba Q de Dixon, ya que es un cálculo simple utilizado para pequeños números de muestras (3 a 7), el cual evalúa una medida sospechosa comparando la diferencia entre ella y la medida más próxima en tamaño, con el intervalo de medidas (Miller y Miller, 2002).

Posterior al rechazo de los valores anómalos, se aplicó estadística descriptiva, es decir, los datos se agruparon a través de la media para cada HAP en cada muestra, su respectiva desviación estándar y el coeficiente de variación a fin de determinar la heterogeneidad de los datos obtenidos mediante la metodología aplicada con la combustión y conocer si la temperatura condiciona esta variabilidad.

Culminado el marco metodológico, se presenta a continuación el análisis y discusión de los resultados obtenidos en la presente investigación.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de esta investigación y las discusiones referentes a los mismos. En primer lugar, se analizaron los resultados obtenidos en los ensayos preliminares, los cuales permitieron determinar las condiciones óptimas de tiempo y el grado de alteración de las muestras para la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón. Posteriormente, se realizó el análisis de los resultados de la extracción y separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Los resultados de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) detectados en el CG-EM, se agruparon en función de la temperatura, muestra fresca (25 °C), 450 °C, 550 °C, 650 °C y 750 °C; con la finalidad de estudiar el comportamiento de los HAP de forma individual y grupal (respecto al número de anillos), y de esta manera, determinar los mecanismos de formación de los HAP en el residuo sólido del carbón de la Formación Cerro Pelado durante la simulación de la combustión incompleta y en base a esto, se realizaron comparaciones con trabajos afines. Posteriormente, se interpretó en base a los estudios complementarios que se obtuvieron en esta investigación. Por último, se analizaron los resultados de acuerdo a las implicaciones ambientales que estos conllevarían.

Para la realización de los resultados se tomó en cuenta la propagación de error correspondiente a las formulas empleadas, cuyo modelos se observan en el apéndice 2.

6.1 Ensayos preliminares

Para ejecutar los objetivos del presente trabajo de investigación, el carbón se sometió a ensayos simulados de combustión incompleta a diferentes condiciones de temperatura. Sin embargo, era necesario determinar el tiempo óptimo en dicho proceso, es decir, un lapso que permitiera que el carbón se alterara lo suficiente pero que no se desintegrara totalmente. Por lo tanto, se realizaron ensayos preliminares del proceso de combustión evaluando la temperatura en dos valores 450 °C y 750 °C y el tiempo en 30 min y 1 hora.

En esta etapa se evaluó el porcentaje de pérdida de masa para las diferentes condiciones, cuyos resultados están reflejados en la tabla 5. Según estos resultados, se puede observar una menor descomposición del carbón (20 %) a las mínimas condiciones de temperatura y tiempo y una mayor pérdida de masa, de aproximadamente 50 %, a las mayores condiciones, indicando que aún quedaría sin descomponerse la mitad del material carbonáceo. Por otra parte, la temperatura parece ser el factor más determinante con respecto al tiempo para el avance de la alteración, ya que al variar de media hora a una hora la masa del carbón solo varía un 3 % en las muestras sometidas a las mayores temperaturas, sin embargo a menores temperaturas el tiempo produce una diferencia de casi el 10 %. En cambio con la temperatura la diferencia es casi del 20%.

Tabla 5. Ensayo preliminar de la combustión incompleta del carbón.

Muestra	Masa fragmento de carbón ($\pm 0,00001$ g)	Masa de residuo sólido ($\pm 0,00001$ g)	Masa perdida ($\pm 0,01$ %)
450 °C - 1/2 h (A)	13,99145	10,99769	21,40
450 °C - 1/2 h (B)	12,36350	9,85831	20,26
450 °C - 1 h (A)	14,58842	10,45422	28,34
450 °C - 1 h (B)	11,73674	8,53706	27,26
750 °C - 1/2 h (A)	14,60733	8,02240	45,08
750 °C - 1/2 h (B)	12,92670	7,27779	43,70
750 °C - 1 h (A)	14,13620	7,41901	47,52
750 °C - 1 h (B)	14,56739	7,41161	49,12

(A) y (B): Réplicas

No obstante, la pérdida de masa es insuficiente para discernir entre los dos valores el tiempo óptimo de combustión, ya que no se obtiene certeza del grado de alteración del carbón, por ello, fue necesario efectuar ensayos de flotabilidad a los residuos sólidos producto de la simulación experimental de la combustión incompleta, cuyos resultados se expresan en la tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de flotabilidad.

Muestra	Masa del tamizado ($\pm 0,0001$ g)	Masa de las partículas a flote ($\pm 0,0001$ g)	Flotabilidad (%)	Promedio \pm S (%)
Fresca (A)	0,2527	0,2271	89,87 \pm 0,07	89,5 \pm 0,5
Fresca (B)	0,2498	0,2226	89,11 \pm 0,07	
450 °C - 1/2 h (A)	0,2452	0,2172	88,58 \pm 0,07	88 \pm 1
450 °C - 1/2 h (B)	0,2493	0,2159	86,60 \pm 0,07	
450 °C - 1 h (A)	0,2488	0,2114	84,97 \pm 0,07	86 \pm 2
450 °C - 1 h (B)	0,2515	0,2202	87,55 \pm 0,07	
750 °C - 1/2 h (A)	0,2491	0,1320	52,99 \pm 0,06	51 \pm 3
750 °C - 1/2 h (B)	0,2554	0,1229	48,12 \pm 0,06	
750 °C - 1 h (A)	0,2506	0,0367	14,64 \pm 0,06	15,0 \pm 0,5
750 °C - 1 h (B)	0,252	0,0388	15,40 \pm 0,06	

S: Desviación estándar

Empíricamente, la flotabilidad determina el grado de alteración del carbón respecto a su muestra fresca original. El porcentaje de flotabilidad es inversamente proporcional al grado de degradación del carbón, es decir, mientras mayor es la alteración de un carbón, menor será su flotabilidad (Martínez, 1992). Dicho esto, se puede afirmar que de acuerdo a los resultados obtenidos, es de esperarse que la alteración aumente con la temperatura y tiempo de combustión.

De acuerdo a Martínez (1992), es necesario obtener una expresión numérica que determine la variación del carbón respecto a su homólogo “fresco” y de esta manera se debería alcanzar el verdadero porcentaje de flotabilidad llamado número de flotabilidad (Nf), ya que se tiene que considerar el grado de meteorización de la muestra de referencia, la cual necesariamente no tiene que estar totalmente fresca. El valor de Nf (fórmula matemática en el apéndice 3) de los residuos sólidos se muestra en la tabla 7 y en la figura 16.

Tabla 7. Número de flotabilidad.

Muestra	Número de flotabilidad (Nf)	Promedio ± S
450 °C - 1/2 h (A)	97,9 ± 0,1	97 ± 2
450 °C - 1/2 h (B)	95,7 ± 0,1	
450 °C - 1 h (A)	93,8 ± 0,1	95 ± 2
450 °C - 1 h (B)	96,7 ± 0,1	
750 °C - 1/2 h (A)	58,10 ± 0,08	55 ± 4
750 °C - 1/2 h (B)	52,65 ± 0,08	
750 °C - 1 h (A)	15,25 ± 0,06	15,7 ± 0,6
750 °C - 1 h (B)	16,09 ± 0,06	

S: Desviación estándar

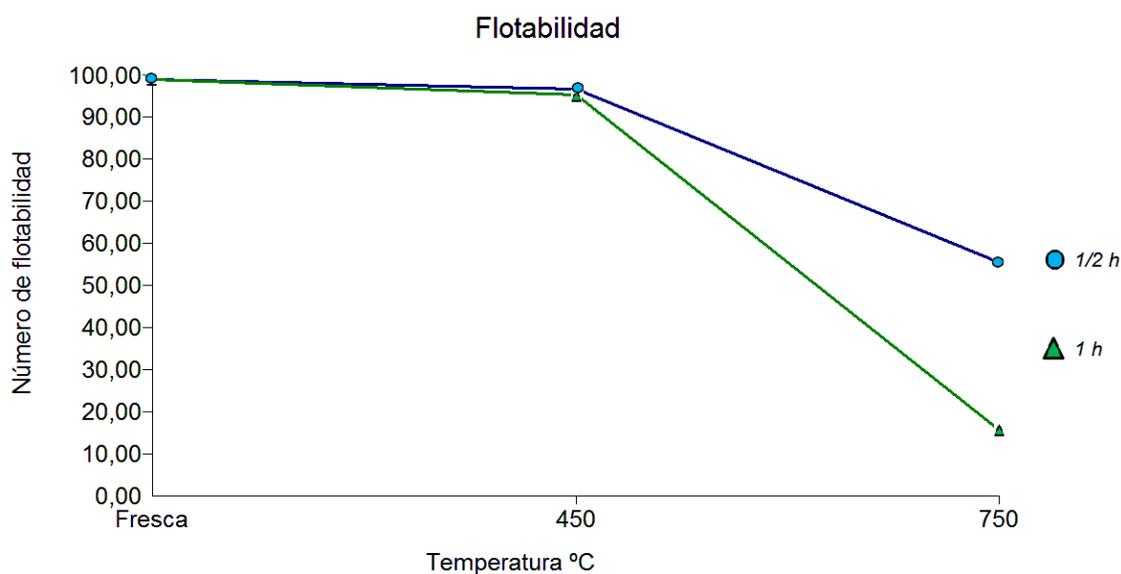


Figura 16. Número de flotabilidad del residuo sólido en función de la temperatura y el tiempo.

Considerando los resultados obtenidos, se puede afirmar, de manera general, que la alteración del residuo sólido obtenido a 450 °C es la misma durante media hora y una hora y no tiene un cambio significativo de acuerdo a su homólogo fresco. Sin embargo, a 750 °C se observa un mayor contraste de degradación entre ambos periodos de tiempo con un alto grado de alteración durante una hora en donde se obtiene un número de flotabilidad de 15,7 ± 0,6; sin embargo, la degradación no es completa.

En concordancia con lo anterior, se infiere que a bajas temperaturas el tiempo no influye en el producto, por lo tanto, la cinética de las reacciones no es determinante, a diferencia de las altas temperaturas en donde la variación del carbón es más evidente y la cinética se convierte en factor fundamental, ya que las reacciones son realmente rápidas y en poco tiempo hay evidencias de alta alteración. Esto corrobora que durante la combustión ocurren reacciones de naturaleza diferente y cuya cinética se afecta con la temperatura marcadamente.

Para las condiciones experimentales dadas en este proyecto, se concluye que el tiempo óptimo en la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón es 1 hora. A este tiempo se obtiene un residuo lo suficientemente alterado para permitir el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que pudieran estar formándose dentro de la estructura sólida del carbón en cuestión y no es demasiado tiempo para que se complete la reacción de combustión (oxidación) de estos mismos compuestos.

6.2 Combustión del carbón

Los resultados obtenidos en la simulación experimental de la combustión incompleta, referente a la variación del peso del residuo sólido con respecto a la muestra original, se muestran en el apéndice 4. Por otro lado, los resultados obtenidos de la evolución del aspecto físico de los residuos sólidos en función de la temperatura de combustión se muestra en la figura 17, la cual refleja el cambio de color superficial, el brillo, porosidad, dureza, contenido de cenizas y de bitumen extraíble.

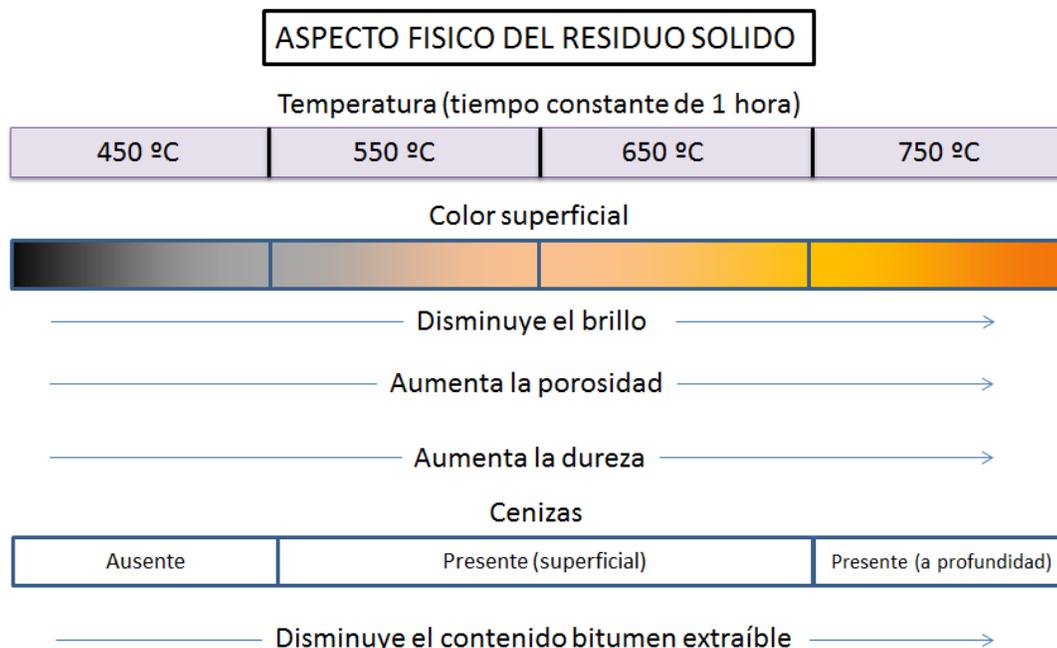


Figura 17. Evolución del aspecto físico de los residuos sólidos en función de la temperatura.

De manera general, las características físicas que se evaluaron varían uniformemente a medida que se aumenta la temperatura de combustión, sin embargo, cabe destacar, que este cambio físico fue mucho más marcado cuando se pasó de una temperatura de 450 °C a las de 550 °C - 750 °C. En gran medida, esto se debe a procesos que ocurren a partir de esta temperatura, ya que según Mastral y Callén (2000), a 450 °C ocurre la pirólisis y por encima de esta temperatura otras reacciones como la pirosíntesis.

Durante la combustión se produjo la expulsión de bitumen a los 450 °C, pero a los 550 °C, no se observa bitumen residual, lo que sugiere que si se produjo pero se craqueó para producir compuestos gaseosos, promoviendo una transformación significativa en las otras propiedades fisicoquímicas del carbón. Adicionalmente, dicha expulsión, en conjunto con la evolución de las características físicas estudiadas, se deben en sí al proceso de calentamiento, ya que, conforme al modelado del proceso de combustión desde la superficie hasta el interior del carbón (figura 7), ocurre una estratificación térmica en la estructura del mismo y a medida que aumenta la temperatura ocurre la liberación de gases como CO₂, CO, CH₄, H₂ (Querol *et al.*, 2011); aumentando así la porosidad, la dureza y el contenido de cenizas (sustancias inorgánicas no combustibles) como se observa en la figura 18.

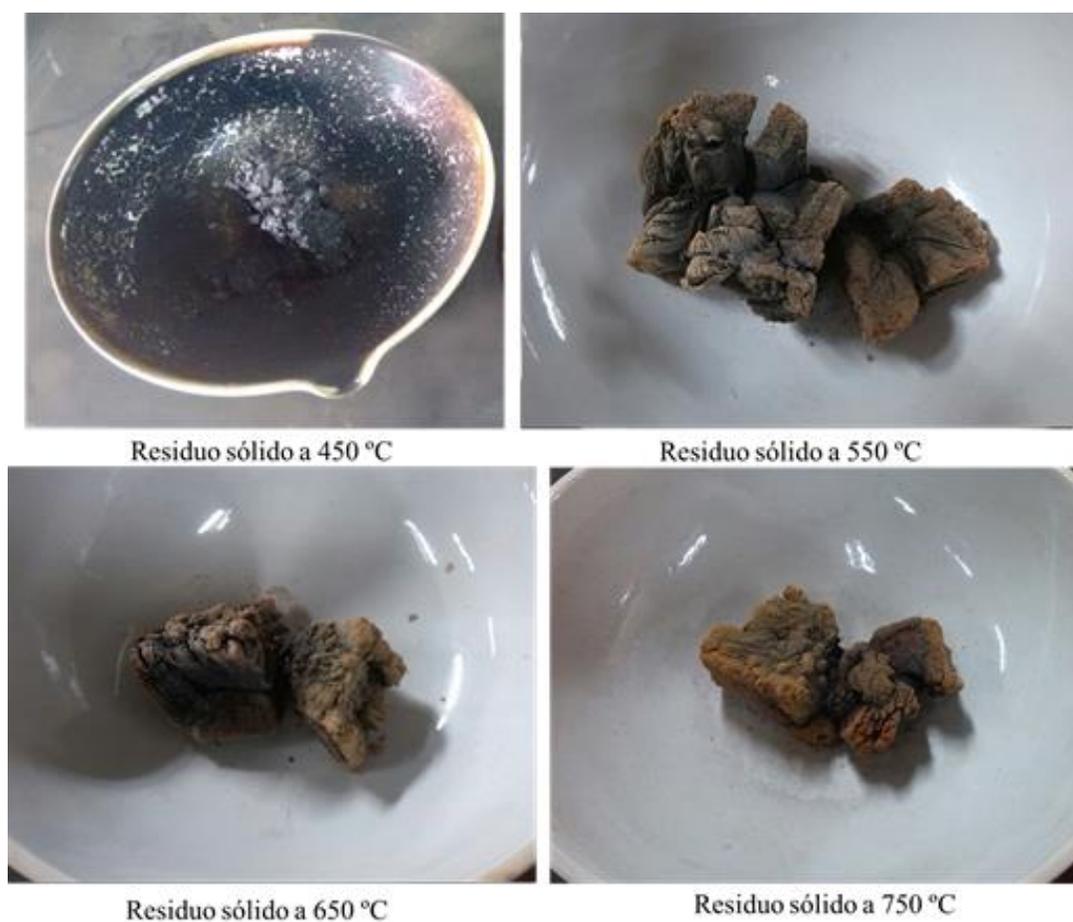


Figura 18. Aspecto físico de los residuos sólidos a diferentes temperaturas.

6.3 Extracción orgánica y cromatografía líquida de columna

Los resultados de la extracción orgánica (extracción con diclorometano) y la separación por columna se observan en la tabla 8. De acuerdo a estos resultados, se puede afirmar un alto rendimiento para la muestra fresca y la de 450 °C y un bajo rendimiento de extracción para las muestras de 550 °C, 650 °C y 750 °C, ya que en el primer caso se obtuvieron extractos orgánicos por encima de $0,128 \pm 0,001$ %, en cambio a altas temperaturas se obtuvieron extractos muy por debajo, menores a $0,022 \pm 0,001$ %. Por esta razón, a las muestras sometidas a las mayores temperaturas se les realizó extracción secuencial asistida con N-Metil-2-pirrolidona (NMP) cuyos resultados se muestran en la tabla 9, en donde se puede observar una extracción de $0,168 \pm 0,001$ % como valor más bajo, el cual demuestra el alto rendimiento de extracción que conlleva el uso del NMP con respecto a la extracción con diclorometano, especialmente en los carbones sometidos a altas temperaturas de combustión. Como se menciona en el apartado 5.2.4.2, la despolimerización con NMP también se le aplicó a la muestra fresca y a la de 450 °C (sin realizar previamente la extracción Randall) con el fin de conocer si el NMP, de alguna manera, afecta los HAP e interfiere con los resultados (ver sección 6.9.2).

Tabla 8. Extracción con diclorometano y separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Muestra	Masa de la muestra ($\pm 0,001$ g)	Masa de extracto orgánico ($\pm 0,0001$ g)	Extracto orgánico ($\pm 0,001$ %)	Masa de fracción aromática ($\pm 0,0001$ g)	Fracción aromática (en base a extracto orgánico) (%)
Fresca (A)	10,013	0,0714	0,713	0,0188	$26,3 \pm 0,1$
Fresca (B)	10,094	0,0340	0,337	0,0089	$26,2 \pm 0,3$
Fresca (C)	10,063	0,0697	0,693	0,0240	$34,4 \pm 0,1$
450 °C (A)	10,046	0,0194	0,193	0,0084	$43,3 \pm 0,6$
450 °C (B)	10,060	0,0375	0,373	0,0221	$58,9 \pm 0,3$
450 °C (C)	10,080	0,1708	1,695	0,0387	$22,66 \pm 0,06$
450 °C (D)	10,084	0,0278	0,276	0,0060	$21,6 \pm 0,4$
450 °C (E)	10,072	0,0129	0,128	0,0099	77 ± 1
550 °C (A)	10,068	0,0045	0,045	----	----
550 °C (B)	10,041	0,0022	0,022	----	----
550 °C (C)	10,030	0,0045	0,045	----	----
650 °C (A)	10,050	0,0028	0,028	----	----
650 °C (B)	10,031	0,0025	0,025	----	----
650 °C (C)	10,049	0,0046	0,046	----	----
750 °C (A)	10,081	0,0028	0,028	----	----
750 °C (B)	10,044	0,0038	0,038	----	----
750 °C (C)	10,088	0,0043	0,043	----	----

---- No se separó la fracción aromática.

Tabla 9. Extracción con NMP y separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Muestra	Masa de la muestra ($\pm 0,001$ g)	Masa de extracto orgánico ($\pm 0,0001$ g)	Extracto orgánico (%)	Masa de fracción aromática ($\pm 0,0001$ g)	Fracción aromática (en base a extracto orgánico) (%)
Fresca (A)	3,935	1,7868	45,41 \pm 0,01	0,8791	49,20 \pm 0,01
Fresca (B)	3,242	1,7980	55,46 \pm 0,02	0,7707	42,86 \pm 0,01
Fresca (C)	2,299	0,1635	7,112 \pm 0,005	0,0032	1,96 \pm 0,06
450 °C (A)	4,520	1,0379	22,962 \pm 0,006	0,3593	34,62 \pm 0,01
450 °C (B)	4,419	0,5089	11,516 \pm 0,003	0,2074	40,75 \pm 0,02
450 °C (C)	4,518	1,2148	26,888 \pm 0,006	0,0099	0,81 \pm 0,01
550 °C (A)	10,068	0,1882	1,869 \pm 0,001	0,1287	68,38 \pm 0,06
550 °C (B)	10,041	0,0679	0,676 \pm 0,001	0,0581	85,6 \pm 0,2
550 °C (C)	10,030	0,1343	1,339 \pm 0,001	0,0612	45,57 \pm 0,08
650 °C (A)	10,050	0,0912	0,907 \pm 0,001	0,0105	11,5 \pm 0,1
650 °C (B)	10,031	0,0169	0,168 \pm 0,001	0,0073	43,2 \pm 0,6
650 °C (C)	10,049	0,0639	0,636 \pm 0,001	0,0209	32,7 \pm 0,2
750 °C (A)	10,081	0,0506	0,502 \pm 0,001	0,0170	33,6 \pm 0,2
750 °C (B)	10,044	0,1197	1,192 \pm 0,001	0,0857	71,6 \pm 0,1
750 °C (C)	10,088	0,0907	0,899 \pm 0,001	0,0255	28,1 \pm 0,1

La ausencia de extracción de bitumen a mayores temperaturas se debe, en gran medida, a lo que se explicó en el apartado 6.2, es decir, al someter al carbón a temperaturas por encima de los 550 °C, ocurre la ausencia de bitumen extraíble, ya que a esta temperatura ocurre el craqueo térmico del mismo. Adicionalmente, al aumentar la temperatura la estructura orgánica del carbón se hace más compleja originando la maduración térmica, causando la pérdida de material volátil y disminución de los compuestos orgánicos de menor peso molecular, aumentando relativamente las especies orgánicas más complejas fuertemente ocluidas dentro de la estructura del carbón, haciendo que el diclorometano sea insuficiente para extraer la fracción orgánica. Sin embargo, el uso del NMP conlleva a la despolimerización del carbón, ya que el anillo del NMP interactúa fuertemente con los anillos aromáticos presentes en la estructura del carbón el cual es un enrejado tridimensional poliaromático. La propiedad nucleofílica de este solvente es el principal factor que causa la alta eficiencia del solvente al momento de la extracción (Martínez, 2001; Muñoz, 2008).

Cabe destacar que las fracciones orgánicas obtenidas de la extracción con diclorometano (sin NMP), de las muestras sometidas a las mayores temperaturas, evidenciaron fluorescencia indicando que hubo extracción de HAP, a pesar de no haber extraído bitumen. Esto implica que solo fueron recuperados aquellos que podrían estar ocluidos en la capa superficial del residuo sólido de carbón durante la combustión (ver sección 6.9.3). Los pesos de las fracciones de hidrocarburos saturados se muestran en los apéndices 5 y 6.

6.4 Análisis del patrón empleado y del blanco

La figura 19 muestra los picos correspondientes al patrón empleado (NIST 1647) y sus respectivos tiempos de retención, los cuales son indicados en la tabla 10 (también indica número de anillos de cada HAP).

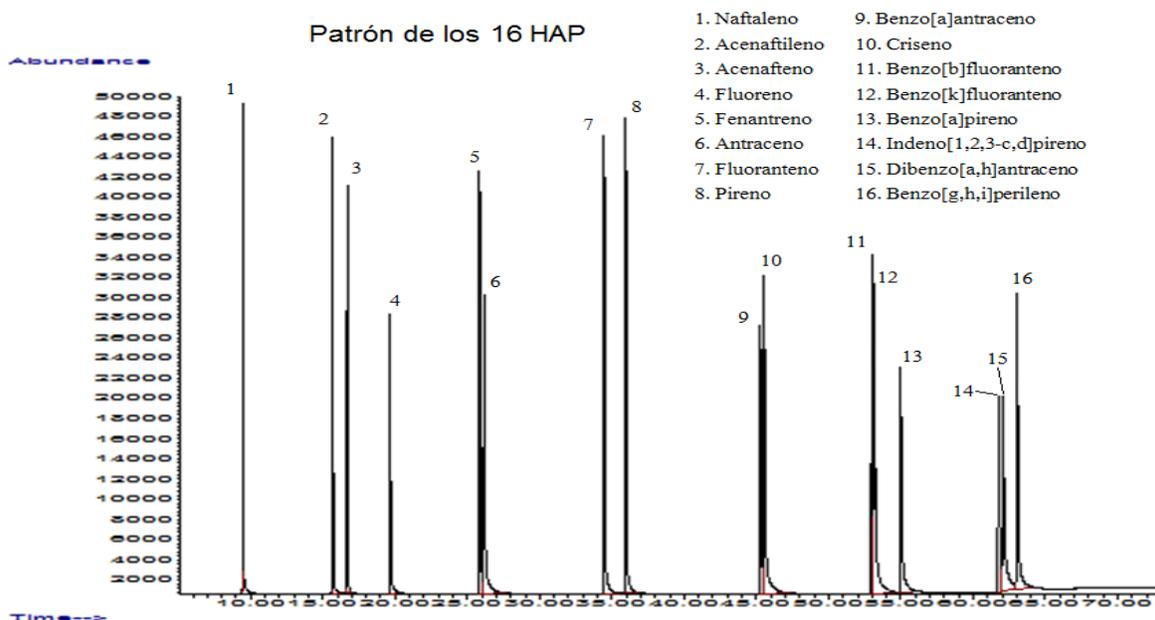


Figura 19. Cromatograma del patrón NIST 1647.

Tabla 10. Tiempo de retención de los 16 HAP en el patrón NIST 1647.

Nº	Tiempo de retención (minutos)	HAP	Número de anillos
1	9,460	Naftaleno	2
2	15,667	Acenaftileno	3
3	16,696	Acenafteno	3
4	19,645	Fluoreno	3
5	25,836	Fenantreno	3
6	26,144	Antraceno	3
7	34,461	Fluoranteno	4
8	35,970	Pireno	4
9	45,281	Benzo[a]antraceno	4
10	45,538	Criseno	4
11	52,997	Benzo[b]fluoranteno	5
12	53,169	Benzo[k]fluoranteno	5
13	54,986	Benzo[a]pireno	5
14	61,760	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	6
15	62,068	Dibenzo[a,h]antraceno	5
16	63,046	Benzo[g,h,i]perileno	6

Se analizaron dos blancos, uno referente a la metodología de extracción con diclorometano (desde extracción Randall) y un blanco con NMP. El primero, cuyo cromatograma se muestra en la figura 20, solo confirma una contaminación por pireno con una intensidad de la señal de 1000. No obstante, hay que constatar que es una anomalía local, ya que se debió a una manipulación ajena de pireno de otro trabajo de investigación al momento de realizar el blanco, tomando en cuenta que ningún material usado en la metodología experimental aporta dicho poliaromático.

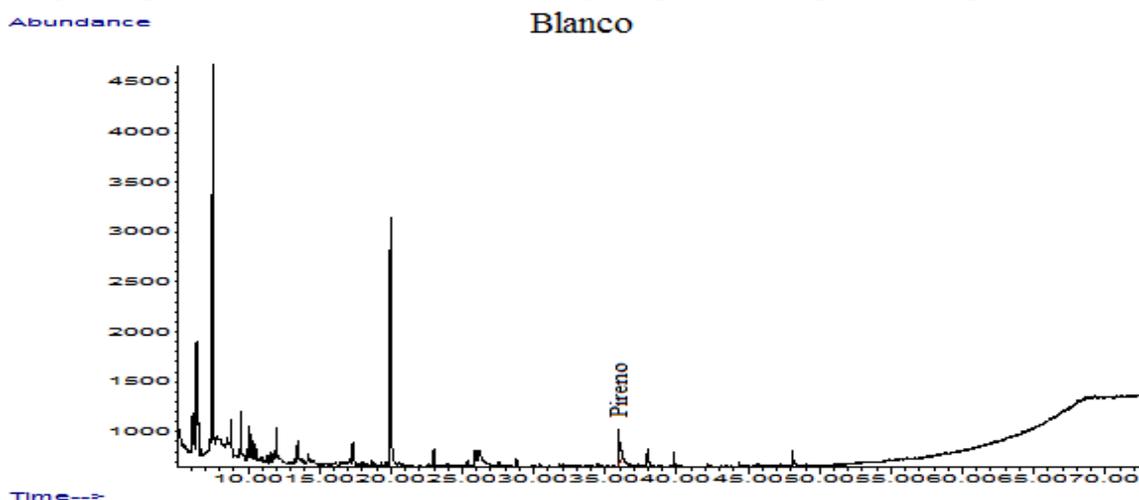


Figura 20. Cromatograma del blanco (extracción con diclorometano).

Con respecto al NMP, se conoce que este es un compuesto complejo que se descompone antes de llegar a su temperatura de ebullición (202 °C), por lo tanto, fue necesario utilizar un blanco con NMP para determinar si éste y sus productos de descomposición afectan el cromatograma de los 16 HAP, dicho esto, y en conjunto con el cromatograma el blanco de NMP mostrado en la figura 21, se afirma que el uso de este solvente no altera la lectura de los cromatogramas de los HAP en estudio. Una vez analizado el patrón y el blanco, se efectuó la inyección de las muestras estudiadas para las dos metodologías, sin NMP y con NMP, cuyos cromatogramas se muestran en el apéndice 7 y 8, respectivamente.

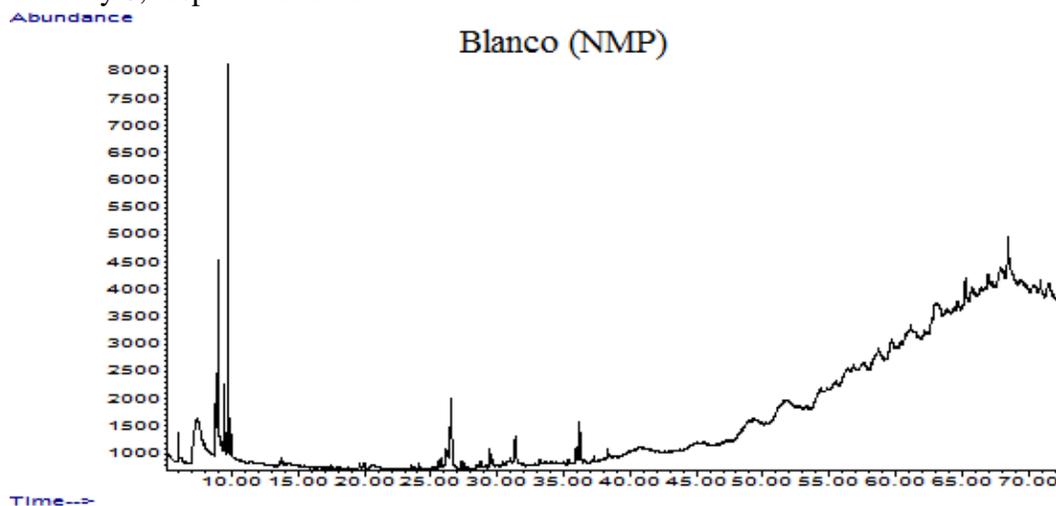


Figura 21. Cromatograma del blanco (NMP).

Cabe agregar, que aunque no se calculó el límite de detección del equipo, se empleó el patrón y se identificaron los compuestos sobre la base de ver picos resueltos relativamente muy por encima del ruido, es decir, 2 a 3 veces la intensidad de la señal del ruido (Rubinson y Rubinson, 2001)

6.5 Presentación de los datos

A partir de los cromatogramas obtenidos, se calculó el área de cada señal correspondiente a los HAP detectados en las muestras estudiadas para las dos metodologías, sin NMP y con NMP, como se muestra en las tablas 11 y 12, respectivamente.

En las muestras obtenidas sin NMP, de manera general, se detectaron un total de 12 de los 16 HAP en estudio, ya que en ninguna de las muestras se llegó a identificar el acenaftileno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y el dibenzo[a,h]antraceno. Mientras que el fenantreno, antraceno, pireno y el criseno fueron detectados en todas las muestras.

De manera más específica, el número de HAP identificado en la muestra fresca difiere con los detectados durante la combustión, y estos a su vez, varían de acuerdo a la temperatura, ya que en la muestra fresca se detectaron un total de 11 HAP, en cambio a 450 °C se hallaron 12, con la identificación de uno nuevo, el indeno[1,2,3-c,d]pireno, el cual solo es detectado a esta temperatura. Por otra parte, a 550 °C y 650 °C ocurre una disminución de los HAP detectados porque solo se logran identificar 6 y 5, respectivamente, no obstante, al seguir aumentando la temperatura de combustión se evidencia un aumento en la presencia de estos compuestos, ya que a 750 °C se detectan 8 HAP. Cabe destacar la ausencia o no detección de las especies poliaromáticas como el fluoreno y las de mayor peso molecular (5 y 6 anillos) a partir de los 550 °C.

En referencia a las muestras obtenidas con NMP, se llegó a detectar un total de 13 de los 16 HAP, los mismos identificados en las muestras extraídas con diclorometano con la diferencia de que en este caso si se logró identificar el acenaftileno (solo 550 °C). También se observa que el único HAP común en todas las muestras es el pireno. Los HAP detectados en la muestra fresca y en la de 450 °C son los mismos que en el caso anteriormente expuesto, con la diferencia de que a 450 °C no se identificó el naftaleno. Adicionalmente, a 550 °C ocurre una disminución del número de los HAP detectados, identificándose un total de 10 HAP; mientras que a 650 °C y 750 °C se detectaron 8 en cada una.

A diferencia de las muestras extraídas con diclorometano, las muestras obtenidas de la despolimerización con NMP, específicamente, aquellas sometidas a altas temperaturas (mayor o igual a 550 °C), si evidenciaron la presencia o detección de fluoreno y de los HAP de mayor peso molecular (6 anillos).

Tabla 11. Áreas de los picos para cada uno de los HAP detectados en las muestras obtenidas de la extracción con diclorometano (sin NMP).

Muestra	Naftaleno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a] Antraceno	Criseno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Benzo[g,h,i] Perileno
Fresca (A)	9233	31472	80026	960398	142793	185395	873754	216697	200492	89620	----	586401
Fresca (B)	1118	8469	26294	382226	39224	64486	1701151	49271	51675	16804	----	143156
Fresca (C)	17018	28368	66980	775673	99845	140521	491845	142116	126491	63112	----	461315
450 °C (A)	3517	11089	23177	97342	76389	37391	959758	103702	64517	165456	23687	----
450 °C (B)	7976	13768	24559	90529	65646	29310	579522	111876	67582	166827	34492	----
450 °C (C)	19927	39825	44748	126663	151712	45092	1114081	223975	106475	454229	96384	100211
450 °C (D)	416	17384	73197	256869	205157	81315	411308	250891	156866	237315	26468	28167
450 °C (E)	9648	5631	11949	58047	42257	16184	156229	53400	31599	79252	9632	----
550 °C (A)*	2314	----	----	7545	1503	----	8684	----	3445	----	----	----
550 °C (B)*	5577	214	----	6466	1785	----	6227	----	4563	----	----	----
550 °C (C)*	2654	806	----	2056	1054	----	14008	----	1128	----	----	----
650 °C (A)*	----	----	----	4147	1330	1540	6709	----	2864	----	----	----
650 °C (B)*	----	----	----	3677	122	1575	7322	----	3914	----	----	----
650 °C (C)*	----	----	----	28433	4913	10593	30146	----	29328	----	----	----
750 °C (A)*	333	----	----	5594	524	2265	9691	1096	5232	----	----	----
750 °C (B)*	574	3570	----	7574	643	2268	18895	1850	4372	----	----	----
750 °C (C)*	----	1176	----	2563	1085	332	7396	----	911	----	----	----

* Muestras sometidas a extracción secuencial

---- No detectado

Tabla 12. Áreas de los picos para cada uno de los HAP detectados en las muestras obtenidas de la extracción con NMP.

Muestra	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a] Antraceno	Criseno	Benzo[a] Pireno	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Benzo[g,h,i] Perileno
Fresca (A)	14052	----	3080	34815	220587	26288	28970	141219	32129	35026	23636	----	138084
Fresca (B)	----	----	4447	21248	264041	30314	43454	94096	57651	56513	39946	----	272282
Fresca (C)	616	----	----	2841	38781	4004	8511	32658	8052	8354	7143	----	57017
450 °C (A)	----	----	3610	52565	182557	60719	28282	206467	49682	34733	61595	9069	31836
450 °C (B)	----	----	1018	4583	18351	5170	3949	58031	7960	5501	16975	3780	12972
450 °C (C)	----	----	3844	5539	25368	20434	8973	71828	25056	16536	53375	13335	37333
550 °C (A)*	2259	1052	----	1501	24911	----	3279	35503	----	----	----	----	4657
550 °C (B)*	----	4120	----	3554	16362	----	----	8482	4076	7173	----	----	----
550 °C (C)*	8879	----	572	----	----	----	1278	2956	----	----	----	----	----
650 °C (A)*	622	----	----	----	7521	9145	3167	400341	----	9331	----	----	2949
650 °C (B)*	45997	----	----	735	7971	----	2417	64031	----	2204	----	----	1426
650 °C (C)*	1885	----	----	5208	139029	3366	12232	160094	----	5158	----	----	2753
750 °C (A)*	31863	----	690	2395	22743	1461	2692	22927	----	----	----	----	----
750 °C (B)*	6531	----	914	734	1739	807	1858	4746	----	556	----	----	----
750 °C (C)*	678	----	9635	----	669	----	----	288	----	----	----	----	----

* Muestras sometidas a extracción secuencial

---- No detectado

6.5.1 Suma de las áreas

Debido a la realización de una extracción secuencial deben sumarse las áreas de los HAP obtenidos por ambos métodos. La muestra fresca y la de 450 °C no fueron sometidas a extracción secuencial a razón de los altos rendimientos de la extracción orgánica con diclorometano observados en la tabla 8, los cuales son también extraídos con NMP. Por ejemplo, la figura 22 muestra los cromatogramas de la muestra de 450 °C obtenidas de ambas metodologías, en donde se detectan los mismos HAP, a excepción del naftaleno, y a la misma distribución, con la diferencia de que sin NMP hay mayor intensidad de las señales. Por lo tanto, solo se tomaron en consideración los resultados obtenidos a partir de la extracción con diclorometano.

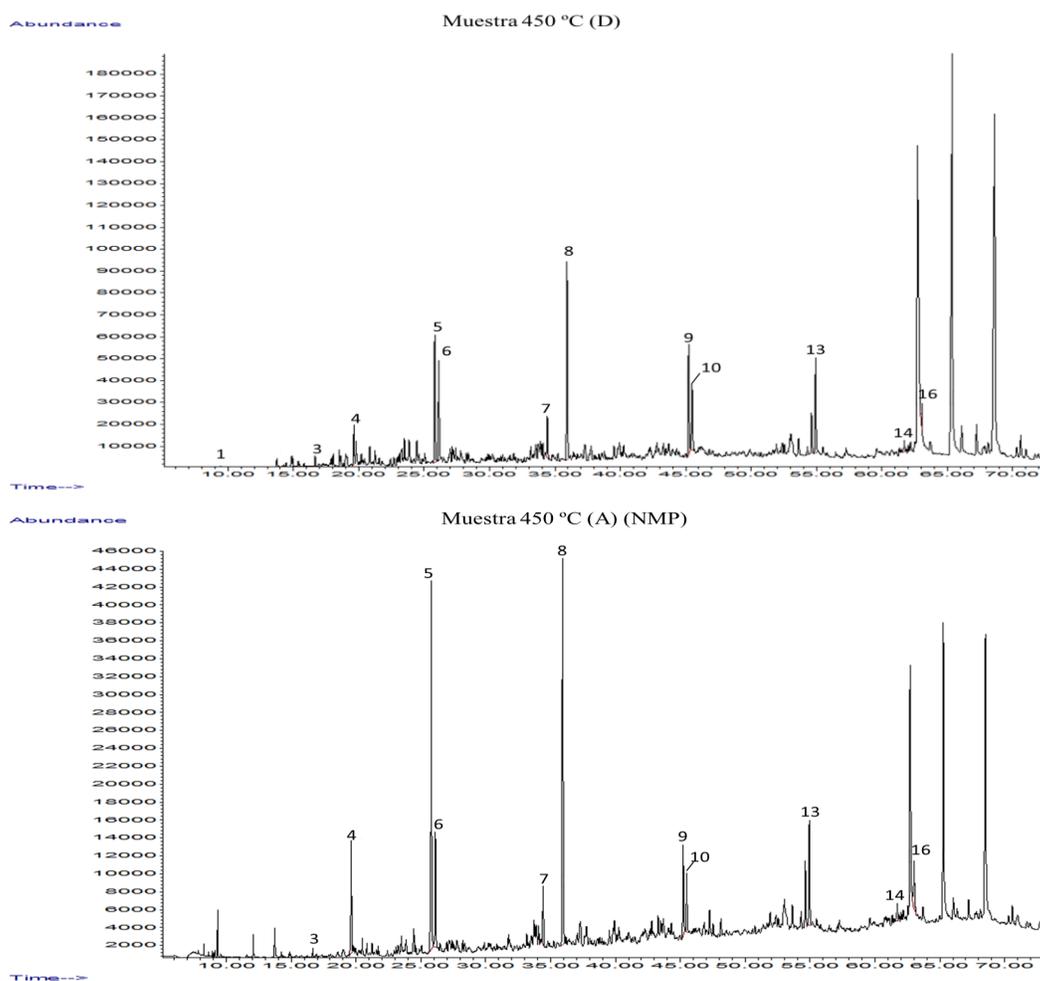


Figura 22. Cromatogramas de la muestra de 450 °C con diclorometano (sin NMP) y con NMP.

Sin embargo, para el caso de las muestras de 550 °C, 650 °C y 750 °C, en donde sí se realizó extracción secuencial, se efectuó la suma de las áreas de los HAP detectados provenientes de la extracción con diclorometano con aquellos detectados haciendo uso del NMP. Por ejemplo, las áreas de los HAP detectados en la muestra de 550 °C (A) sin NMP se sumaron con las respectivas áreas de los HAP detectados en la misma muestra, pero con NMP.

La suma de las áreas se llevó a cabo porque, como se mencionó anteriormente, estas muestras fueron tratadas con extracción secuencial y consecuentemente, los HAP detectados para ambas metodologías provienen del mismo proceso de combustión. La figura 23 hace referencia a esto, en donde se observa como los cromatogramas se pueden complementar entre sí, ya que los HAP presentes en uno se encuentran en el otro en mayor proporción, además de presentarse otros diferentes. En base a esto, es imperativo tomar en cuenta la cantidad total de HAP formados en cada temperatura durante la quema del carbón. Para este cálculo, se tomó en cuenta el factor de dilución de cada muestra al ser inyectada en el cromatógrafo, debido a que unas se diluyeron a 200 μL y otras a 1 mL de diclorometano como se muestra en el apéndice 9. En vista de esto, las áreas se multiplicaron por el volumen cuyos resultados se muestran en el apéndice 10, eliminando así el factor de dilución y permitiendo realizar la respectiva suma. Una vez realizada esta operación, se obtuvieron las áreas totales de los HAP detectados en cada una de las muestras tal como se observa en la tabla 13.

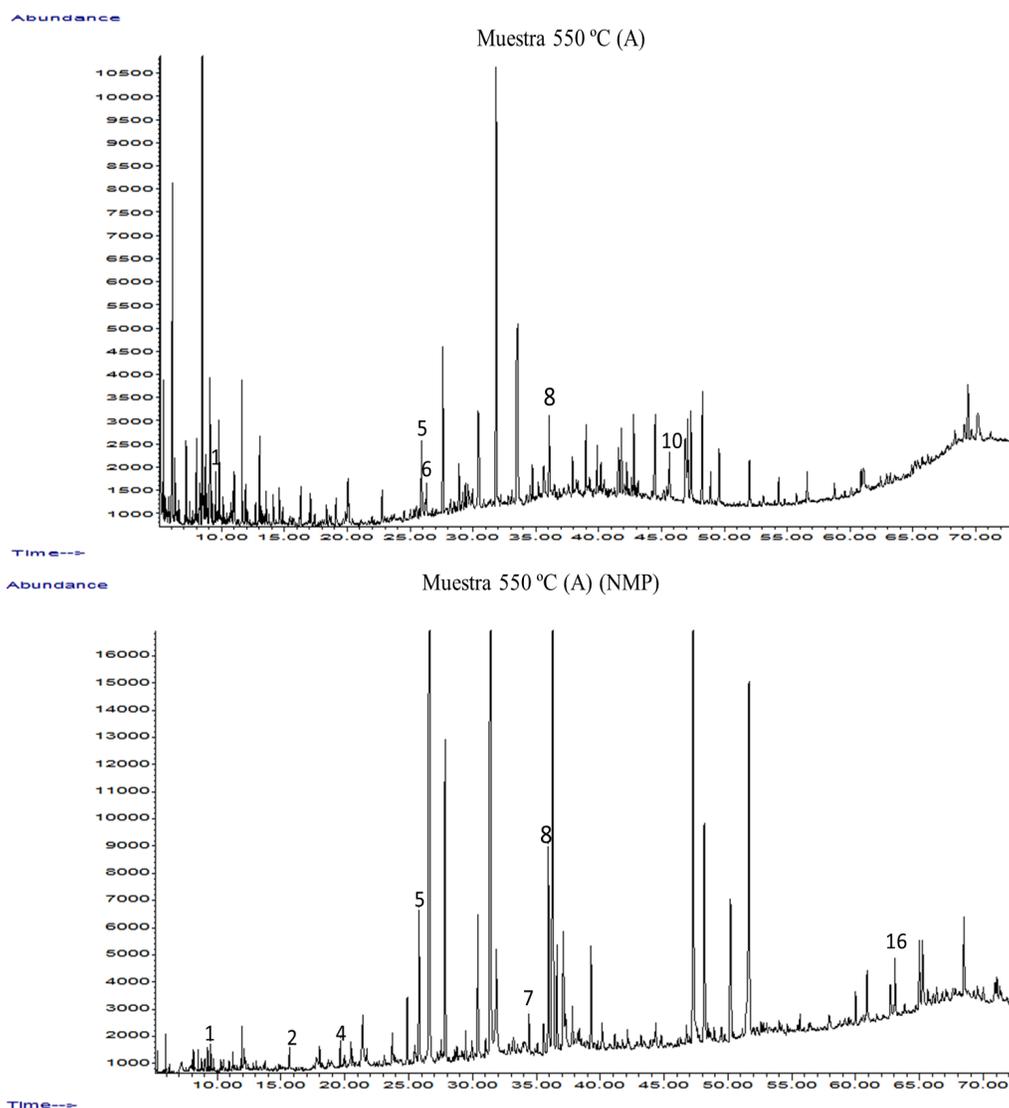


Figura 23. Cromatogramas de la muestra de 550 °C (A) sin y con NMP.

Tabla 13. Área de los picos obtenidos de los HAP detectados en cada una de las muestras (totalizado).

Muestra	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Benzo[g,h,i]perileno	Total
Fresca (A)	9233	----	31472	80026	960398	142793	185395	873754	216697	200492	89620	----	586401	3376281
Fresca (B)	1118	----	8469	26294	382226	39224	64486	1701151	49271	51675	16804	----	143156	2483874
Fresca (C)	17018	----	28368	66980	775673	99845	140521	491845	142116	126491	63112	----	461315	2413284
450 °C (A)	3517	----	11089	23177	97342	76389	37391	959758	103702	64517	165456	23687	----	1566025
450 °C (B)	7976	----	13768	24559	90529	65646	29310	579522	111876	67582	166827	34492	----	1192087
450 °C (C)	19927	----	39825	44748	126663	151712	45092	1114081	223975	106475	454229	96384	100211	2523322
450 °C (D)	416	----	17384	73197	256869	205157	81315	411308	250891	156866	237315	26468	28167	1745353
450 °C (E)	9648	----	5631	11949	58047	42257	16184	156229	53400	31599	79252	9632	----	473828
550 °C (A)	2722	1052	----	1501	26420	301	3279	37240	----	689	----	----	4657	77860
550 °C (B)	1115	4120	43	3554	17655	357	----	9727	4076	8086	----	----	----	48733
550 °C (C)	9410	----	733	----	411	211	1278	5758	----	226	----	----	----	18026
650 °C (A)	124	----	----	----	2334	2095	941	81410	----	2439	----	----	590	89933
650 °C (B)	9199	----	----	147	2330	24	798	14271	----	1224	----	----	285	28278
650 °C (C)	377	----	----	1042	33492	1656	4565	38048	----	6897	----	----	551	86628
750 °C (A)	6439	----	138	479	5667	397	991	6524	219	1046	----	----	----	21901
750 °C (B)	6646	----	1628	734	3254	936	2312	8525	370	1430	----	----	----	25834
750 °C (C)	678	----	9870	----	1182	217	66	1767	----	182	----	----	----	13963

---- No detectado

De manera general, a partir de las áreas totalizadas o sumadas, se puede observar que se detectaron un total de 13 de los 16 HAP prioritarios. El benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y el dibenzo[a,h]antraceno fueron las especies poliaromáticas no identificadas en ninguna de las muestras, mientras que el naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno y criseno se identifican en todas. El indeno[1,2,3-c,d]pireno solo es detectado a 450 °C y el acenaftileno a 550 °C.

Como se mencionó anteriormente, en la muestra de carbón fresco se detectaron un total de 11 HAP, mientras que en la muestra de 450 °C un total de 12. A causa de la agrupación o suma de las áreas de aquellos detectados sin NMP con los de NMP ahora se identifican en las muestras de 550 °C, 650 °C y 750 °C un total de 11, 8 y 9 HAP, respectivamente.

6.5.2 Normalización de los datos

Una vez obtenida las áreas definitivas de los 13 HAP detectados, se determinó la relación área de HAP / área total de HAP x 100 (%) como una manera de normalización, es decir, se establecieron comparaciones relativas de las áreas de los picos de cada compuesto entre el área total en cada muestra, con el fin de estudiar la distribución de cada HAP en una misma muestra y durante el proceso de simulación de combustión incompleta del carbón (análisis semicuantitativo). Esta relación permite ver tendencias omitiendo la cantidad de bitumen extraído, es decir, permite comparar las muestras sin importar que en cada una el rendimiento de extracción sea diferente, ya que lo que interesa no es el valor absoluto de la masa del HAP, más bien si aumenta o disminuye al pasar de una temperatura a otra.

No se normalizó en base a la cantidad de fracción aromática, debido a que, en el caso de la despolimerización, la recuperación del NMP mediante rotaevaporación a presión reducida no fue completamente efectiva, ya que este solvente es de muy baja volatilidad. Debido a esta propiedad siempre una fracción de NMP permaneció asociada al extracto orgánico y esto provocó que existiera un error asociado a la cantidad real de gramos de fracción aromática que se obtenía, tal como se observó en la tabla 9.

Los resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados se expresan en la tabla 14 y una vez realizada la normalización, se realizó el tratamiento estadístico respectivo.

Tabla 14. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados.

Muestra	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)												
	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Benzo[g,h,i]perileno
Fresca A	0,27	----	0,93	2,37	28,45	4,23	5,49	25,88	6,42	5,94	2,65	----	17,37
Fresca B	0,06	----	0,34	1,06	15,39	1,58	2,60	68,49	1,98	2,08	0,68	----	5,76
Fresca C	0,71	----	1,18	2,78	32,14	4,14	5,82	20,38	5,89	5,24	2,62	----	19,12
450 °C A	0,22	----	0,71	1,48	6,22	4,88	2,39	61,29	6,62	4,12	10,57	1,51	----
450 °C B	0,67	----	1,15	2,06	7,59	5,51	2,46	48,61	9,38	5,67	13,99	2,89	----
450 °C C	0,79	----	1,58	1,77	5,02	6,01	1,79	44,15	8,88	4,22	18,00	3,82	3,97
450 °C D	0,02	----	1,00	4,19	14,72	11,75	4,66	23,57	14,37	8,99	13,60	1,52	1,61
450 °C E	2,04	----	1,19	2,52	12,25	8,92	3,42	32,97	11,27	6,67	16,73	2,03	----
550 °C A	3,50	1,35	----	1,93	33,93	0,39	4,21	47,83	----	0,89	----	----	5,98
550 °C B	2,29	8,45	0,09	7,29	36,23	0,73	----	19,96	8,36	16,59	----	----	----
550 °C C	52,20	----	4,07	----	2,28	1,17	7,09	31,94	----	1,25	----	----	----
650 °C A	0,14	----	----	----	2,59	2,33	1,05	90,50	----	2,71	----	----	0,66
650 °C B	32,50	----	----	0,52	8,24	0,09	2,82	50,50	----	4,33	----	----	1,01
650 °C C	0,44	----	----	1,20	38,70	1,91	5,27	43,90	----	7,96	----	----	0,64
750 °C A	29,40	----	0,63	2,19	25,90	1,81	4,53	29,80	1,00	4,78	----	----	----
750 °C B	25,72	----	6,30	2,84	12,59	3,62	8,95	33,00	1,43	5,54	----	----	----
750 °C C	4,86	----	70,70	----	8,46	1,55	0,48	12,66	----	1,30	----	----	----

---- No detectado

6.6 Evaluación estadística de los datos de la combustión

En primer lugar, se determinó y comprobó la presencia de valores anómalos o atípicos para cada HAP en la muestra fresca, en la de 450 °C y 750 °C, considerando las réplicas empleadas, mediante la prueba Q de Dixon cuyos resultados se muestran en el apéndice 11. Una vez realizado la determinación y el rechazo de los valores anómalos, los datos se agruparon a través de la media de los HAP para cada muestra (considerando las réplicas empleadas) con su respectiva desviación estándar y coeficiente de variación.

En la tabla 15 se expresa los datos obtenidos en las tres réplicas de la muestra fresca. En ella se aprecia como la variabilidad de los datos es generalmente baja. Por ejemplo, en el caso del antraceno y benzo[a]pireno se observa que las áreas normalizadas fueron similares entre las réplicas, de hecho la dispersión de los datos evaluada mediante el coeficiente de variación muestra un valor muy bajo de 1,10 % y 0,74 %, respectivamente. Sin embargo, en el caso del naftaleno los datos fueron muy diferentes con un coeficiente de variación de 80,22 %, realmente es el único HAP que muestra el mayor error.

Tabla 15. Datos de la metodología aplicada sin combustión (muestra fresca).

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				Desviación estándar	Coeficiente de variación (CV) (%)
	A	B	C	Media		
Naftaleno	0,27	0,04	0,70	0,34	0,27	80,22
Acenafteno	0,93	*	1,18	1,05	0,12	11,55
Fluoreno	2,37	*	2,78	2,57	0,20	7,88
Fenantreno	28,44	*	32,14	30,29	1,85	6,1
Antraceno	4,23	*	4,14	4,18	0,05	1,11
Fluoranteno	5,49	*	5,82	5,66	0,17	2,93
Pireno	25,88	*	20,38	23,13	2,75	11,89
Benzo[a]antraceno	6,42	*	5,89	6,15	0,27	4,3
Criseno	5,94	*	5,24	5,59	0,35	6,23
Benzo[a]pireno	2,65	*	2,62	2,63	0,02	0,74
Benzo[g,h,i]perileno	17,37	*	19,12	18,24	0,87	4,79

* Valor anómalo

Una vez considerado el error aportado por la metodología de extracción y separación, se muestra en la tabla 16 los datos obtenidos de cada HAP en las cinco réplicas de la combustión a 450 °C, en ella se observa claramente como la magnitud de cada área normalizada varía según el HAP. Por ejemplo, en el caso de naftaleno se observa que las áreas normalizadas fueron diferentes entre las réplicas con un coeficiente de variación muy alto de 73,5 %. En cambio, en el caso del benzo[a]pireno los datos fueron más parecidos, aunque se obtuvo un coeficiente de variación de 17,82 %, relativamente bajo en comparación con el naftaleno. De acuerdo a estos resultados, se

puede afirmar que existe una alta variabilidad entre los datos obtenidos de la combustión de 450 °C en comparación con aquella arrojada en la metodología aplicada a la muestra fresca.

Tabla 16. Datos de la combustión a 450 °C.

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)						Desviación estándar	Coeficiente de variación (CV) (%)
	A	B	C	D	E	Media		
Naftaleno	0,22	0,67	0,79	0,02	*	0,43	0,31	73,50
Acenafteno	0,71	1,15	1,58	1,00	1,19	1,13	0,28	25,16
Fluoreno	1,48	2,06	1,77	*	2,52	1,96	0,38	19,62
Fenantreno	6,22	7,59	5,02	14,72	12,25	9,16	3,71	40,47
Antraceno	4,88	5,51	6,01	*	8,92	6,33	1,55	24,46
Fluoranteno	2,39	2,46	1,79	*	3,42	2,51	0,58	23,21
Pireno	61,29	48,61	44,15	23,57	32,97	42,12	12,97	30,80
Benzo[a]antraceno	6,62	9,38	8,88	*	11,27	9,04	1,66	18,32
Criseno	4,12	5,67	4,22	*	6,67	5,17	1,06	20,52
Benzo[a]pireno	10,57	13,99	18,00	13,60	16,73	14,58	2,60	17,82
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	1,51	2,89	3,82	1,52	2,03	2,35	0,89	37,75
Benzo[g,h,i]perileno	----	----	3,97	1,61	----	2,79	1,18	42,21

---- No detectado

* Valor anómalo

De igual manera sucede con los datos obtenidos de la combustión a 750 °C como se observa en la tabla 17, en donde se muestra que el fluoranteno tiene una alta variación entre las áreas normalizadas con un coeficiente de variación de 74,41 %. Mientras que en el pireno se obtiene una baja variabilidad con un coeficiente de variación de 5,12 %.

Tabla 17. Datos de la combustión a 750 °C.

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				Desviación estándar	Coeficiente de variación (CV) (%)
	A	B	C	Media		
Naftaleno	29,40	25,72	*	27,56	1,84	6,67
Acenafteno	0,63	6,30	*	3,47	2,84	81,82
Fluoreno	2,19	2,84	----	2,51	0,33	13,01
Fenantreno	*	12,59	8,46	10,53	2,07	19,62
Antraceno	1,81	*	1,55	1,68	0,13	7,68
Fluoranteno	4,53	8,95	0,48	4,65	3,46	74,41
Pireno	29,79	33,00	*	31,39	1,61	5,12
Benzo[a]antraceno	1,00	1,43	----	1,22	0,22	17,73
Criseno	4,78	5,54	*	5,16	0,38	7,36

---- No detectado

* Valor anómalo

Adicionalmente, se observa una baja variabilidad en el naftaleno con un coeficiente de variación de 6,67 %, por lo tanto, no es afectado por el error aportado por la metodología de extracción y separación. Esto sugiere que la volatilidad del naftaleno no es el factor que otorga dicho error, se infiere entonces, que la alta variabilidad de este compuesto en la muestra fresca y en la de 450 °C es debido a que esta especie se encuentra en muy baja proporción y esto origina un mayor error en la extracción orgánica. En cambio a 750 °C, es el segundo más abundante y esto otorga un menor error en dicha metodología.

A razón de lo anteriormente expuesto y considerando la variabilidad de los datos obtenidos, se realizará a continuación tratamiento estadístico no paramétrico o de distribución libre, ya que se considera que las muestras son heterogéneas y por ende los datos no están distribuidos normalmente (Miller y Miller, 2002). Por esta razón se calcularon los parámetros estadísticos correspondientes, es decir, la mediana y el rango intercuartílico ($Q_1 - Q_3$) que se muestran en las tablas 18, 19 y 20 para la muestra fresca, la de 450 °C y 750 °C, respectivamente.

Tabla 18. Estadística no paramétrica de la muestra fresca.

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				Q ₁	Q ₃	Rango intercuartil
	Muestras ordenadas de menor a mayor		Mediana				
Naftaleno	0,06	0,27	0,71	0,27	0,17	0,49	(0,17 - 0,49)
Acenafteno	0,34	0,93	1,18	0,93	0,64	1,05	(0,64 - 1,05)
Fluoreno	1,06	2,37	2,78	2,37	1,72	2,57	(1,72 - 2,57)
Fenantreno	15,39	28,45	32,14	28,45	21,92	30,29	(21,29 - 30,29)
Antraceno	1,58	4,14	4,23	4,14	2,86	4,19	(2,89 - 4,19)
Fluoranteno	2,60	5,49	5,82	5,49	4,05	5,66	(4,05 - 5,66)
Pireno	20,38	25,88	68,49	25,88	23,13	47,18	(23,13 - 47,18)
Benzo[a]antraceno	1,98	5,89	6,42	5,89	3,93	6,15	(3,93 - 6,15)
Criseno	2,08	5,24	5,94	5,24	3,66	5,59	(3,66 - 5,59)
Benzo[a]pireno	0,68	2,62	2,65	2,62	1,65	2,64	(1,65 - 2,64)
Benzo[g,h,i]perileno	5,74	17,37	19,12	17,37	11,55	18,24	(11,55 - 18,24)

Q: Cuartil

Tabla 19. Estadística no paramétrica de la muestra de 450 °C.

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)						Q ₁	Q ₃	Rango intercuartil
	Muestras ordenadas de menor a mayor					Mediana			
Naftaleno	0,02	0,22	0,67	0,79	2,04	0,67	0,22	0,79	(0,22 - 0,79)
Acenafteno	0,71	1,00	1,15	1,19	1,58	1,15	1,00	1,19	(1,00 - 1,19)
Fluoreno	1,48	1,77	2,06	2,52	4,19	2,06	1,77	2,52	(1,77 - 2,52)
Fenantreno	5,02	6,22	7,59	12,25	14,72	7,59	6,22	12,25	(6,22 - 12,25)
Antraceno	4,88	5,51	6,01	8,92	11,75	6,01	5,51	8,92	(5,51 - 8,92)
Fluoranteno	1,79	2,39	2,46	3,42	4,66	2,46	2,39	3,42	(2,39 - 3,42)
Pireno	23,57	32,97	44,15	48,61	61,29	44,15	32,97	48,61	(32,97 - 48,61)
Benzo[a]antraceno	6,62	8,88	9,38	11,27	14,37	9,38	8,88	11,27	(8,88 - 11,27)
Criseno	4,12	4,22	5,67	6,67	8,99	5,67	4,22	6,67	(4,22 - 6,67)
Benzo[a]pireno	10,57	13,60	13,99	16,73	18,00	13,99	13,60	16,73	(13,60 - 16,73)
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	1,51	1,52	2,03	2,89	3,82	2,03	1,52	2,89	(1,52 - 2,89)
Benzo[g,h,i]perileno	----	----	----	1,61	3,97	2,79	2,20	3,38	(2,20 - 3,38)

---- No detectado

Q: Cuartil

Tabla 20. Estadística no paramétrica de la muestra de 750 °C

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				Q ₁	Q ₃	Rango intercuartil
	Muestras ordenadas de menor a mayor			Mediana			
Naftaleno	4,89	25,72	29,40	25,72	15,31	27,56	(15,31 - 27,56)
Acenafteno	0,63	6,30	70,70	6,30	3,47	38,50	(3,47 - 38,50)
Fluoreno	----	2,19	2,84	2,51	2,35	2,68	(2,35 - 2,68)
Fenantreno	8,46	12,59	25,90	12,59	10,53	19,25	(10,53 - 19,25)
Antraceno	1,55	1,81	3,62	1,81	1,68	2,72	(1,68 - 2,72)
Fluoranteno	0,48	4,53	8,95	4,53	2,50	6,74	(2,50 - 6,74)
Pireno	12,66	29,79	33,00	29,79	21,22	31,39	(21,22 - 31,39)
Benzo[a]antraceno	----	1,00	1,43	1,22	1,11	1,32	(1,11 - 1,32)
Criseno	1,30	4,78	5,54	4,78	3,04	5,16	(3,04 - 5,16)

---- No detectado

Q: Cuartil

Hechas las observaciones anteriores, se puede afirmar que para ciertos HAP la variabilidad de los datos en la combustión es muy baja y en gran medida si está condicionada con la temperatura, ya que, de manera general, el rango intercuartílico de cada compuesto en la muestra de 450 °C es mayor que en 750 °C. Esto refleja que a menor temperatura las reacciones son menos reproducibles, tal vez debido a la gran cantidad de bitumen expelido, lo que a su vez heterogeniza aún más la muestra, ya que puede inhibir alguna reacción o disminuir la temperatura en alguna

zona de reacción. Por otra parte a mayor temperatura pareciera que las heterogeneidades disminuyen y todo tiende a reaccionar por igual, atenuando en general, el coeficiente de variación de cada HAP.

Para dicha comparación hay que considerar que el cálculo se realizó a diferentes número de réplicas, cinco a 450 °C y tres a 750 °C; número de HAP detectados, doce a 450 °C y nueve a 750 °C y las diferencias que podrían existir en las reacciones químicas que ocurren a diferentes temperaturas durante el proceso de combustión.

La variabilidad observada en el proceso de quema de carbón, a partir del parámetro estadístico de rango intercuartílico, se debe a varios factores. Uno de ellos es la reacción de oxidación que ocurre durante el calentamiento, el cual es difícil de controlar desde el punto de vista fisicoquímico y llega a ser una reacción compleja aún conocidas las condiciones en la cuales se lleva a cabo, considerando además, la diferencia en la naturaleza de cada HAP implicado en la combustión. (Rincón, 2002). Otra característica es que el proceso nunca es uniforme, ya que a pesar de haberse controlado el rango del carbón, tamaño de fragmento, temperatura y tiempo; es arduo controlar factores externos como el contenido de oxígeno, flujo de aire y el contenido de humedad. Adicionalmente, las características de la muestra de carbón y su tratamiento también originan variabilidad, ya que no se pulverizó ni homogeneizó. Esto origina puntos de reacción más activos que otros, ya que el contenido de pirita y de otras especies minerales son constituyentes intrínsecos que afectan en gran medida el progreso de la combustión incompleta del carbón. (Misra y Singh, 1994; Phillips *et al.*, 2003; Speight, 2013; Gürdal *et al.*, 2014).

6.7 Formación de los HAP durante la combustión incompleta del carbón

En esta etapa se realizará el análisis de los HAP presentes en el carbón fresco y aquellos formados en el residuo sólido de carbón durante la combustión incompleta, a partir de la mediana de los datos normalizados que se expresan en la tabla 21 (el rango intercuartil asociado los datos se muestra en el apéndice 12).

En estos resultados se puede observar que en la muestra fresca de carbón subbituminoso de la Formación Cerro Pelado existe una mayor abundancia de fenantreno (28,45 %), seguido de pireno (25,88 %) y benzo[g,h,i]perileno (17,37 %), mientras que los menos abundantes son los de menor peso molecular, el naftaleno (0,27 %) y acenafteno (0,93 %). Respecto a los HAP agrupados según el número de anillos, los de 4 son las especies más abundantes, seguido por los HAP de 3 y 6 anillos, mientras que los de 5 y 2 anillos son los menos frecuentes.

Por otra parte, se puede observar que la distribución de los HAP obtenida en el carbón fresco no se mantiene a medida que se avanza en el calentamiento. Esto sugiere que el comportamiento de estos compuestos depende de la temperatura de combustión tal como se observa en la figura 24, la cual muestra la evolución de cada HAP en el carbón fresco y a medida que avanza la quema del carbón. En ésta figura se puede ver que la mayoría de los hidrocarburos presentan máximos a ciertas temperaturas.

Tabla 21. Mediana de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras estudiadas.

HAP	Mediana (Área HAP /Área total HAP)x100 (%)				
	Fresca	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	0,27	0,67	3,50	0,44	25,72
Acenaftileno	----	----	4,90	----	----
Acenafteno	0,93	1,15	2,08	----	6,30
Fluoreno	2,37	2,06	4,61	0,86	2,51
Fenantreno	28,45	7,59	33,93	8,24	12,59
Antraceno	4,14	6,01	0,73	1,91	1,81
Fluoranteno	5,49	2,46	5,65	2,82	4,53
Pireno	25,88	44,15	31,94	50,47	29,79
Benzo[a]antraceno	5,89	9,38	8,36	----	1,22
Criseno	5,24	5,67	1,25	4,33	4,78
Benzo[a]pireno	2,62	13,99	----	----	----
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	----	2,03	----	----	----
Benzo[g,h,i]perileno	17,37	2,79	5,98	0,66	----
2 anillos	0,27	0,67	3,50	0,44	25,72
3 anillos	35,89	16,82	46,26	11,01	23,22
4 anillos	42,50	61,66	47,21	57,62	40,31
5 anillos	2,62	13,99	----	----	----
6 anillos	17,37	4,83	5,98	0,66	----

---- No detectado

En tal sentido, se asevera que los HAP presentes en el carbón fresco contribuyen muy poco en el total de los compuestos originados durante la combustión y que serían otras las vías responsables de su formación durante el proceso de calentamiento. Esto se relaciona con los resultados obtenidos por Mastral *et al.* (1996), ya que ellos afirmaron que la cantidad de HAP provenientes de la combustión de carbón es independiente del rango del mismo, indicando que las reacciones que ocurren durante la combustión incompleta son el factor principal responsable de la formación de los HAP.

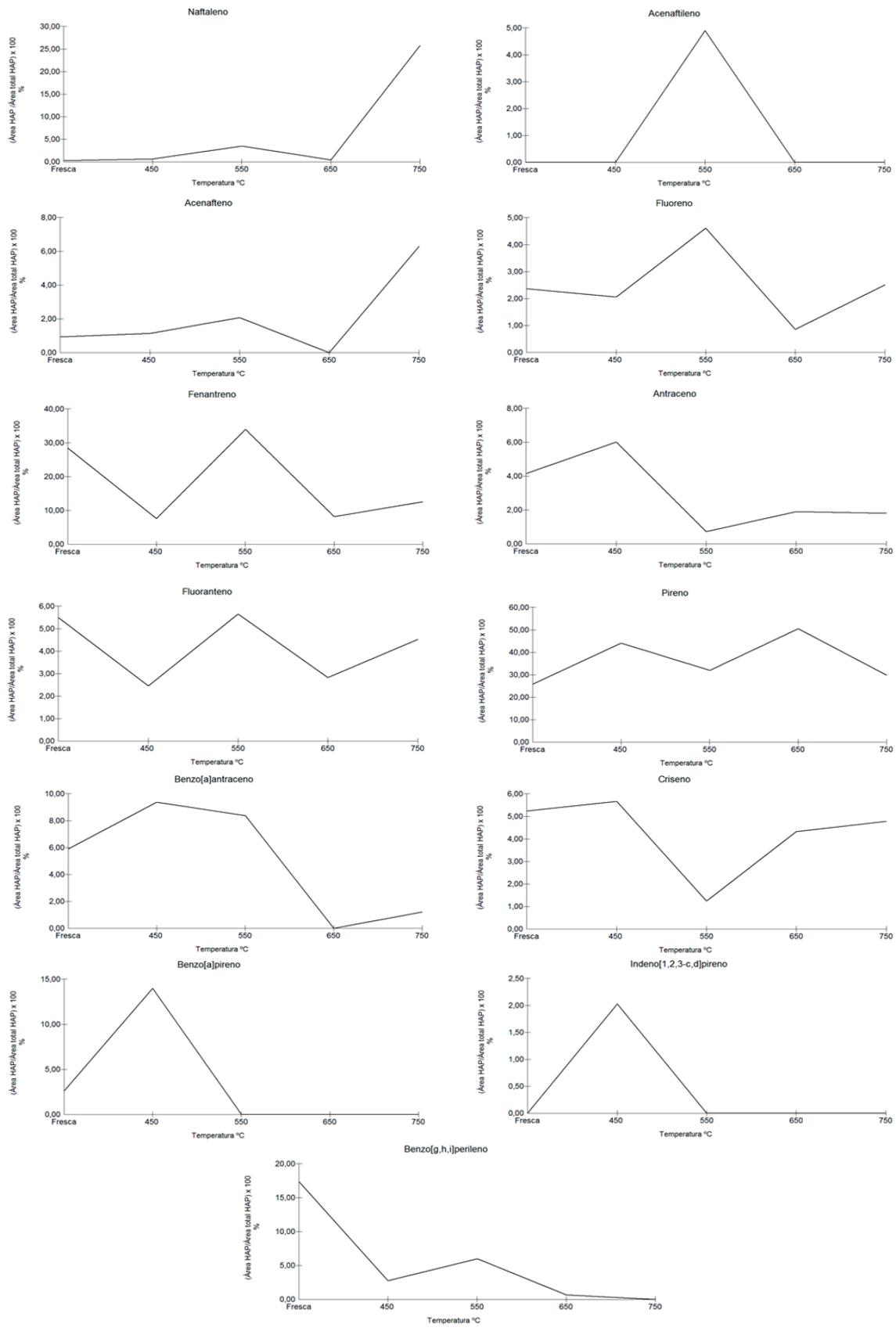


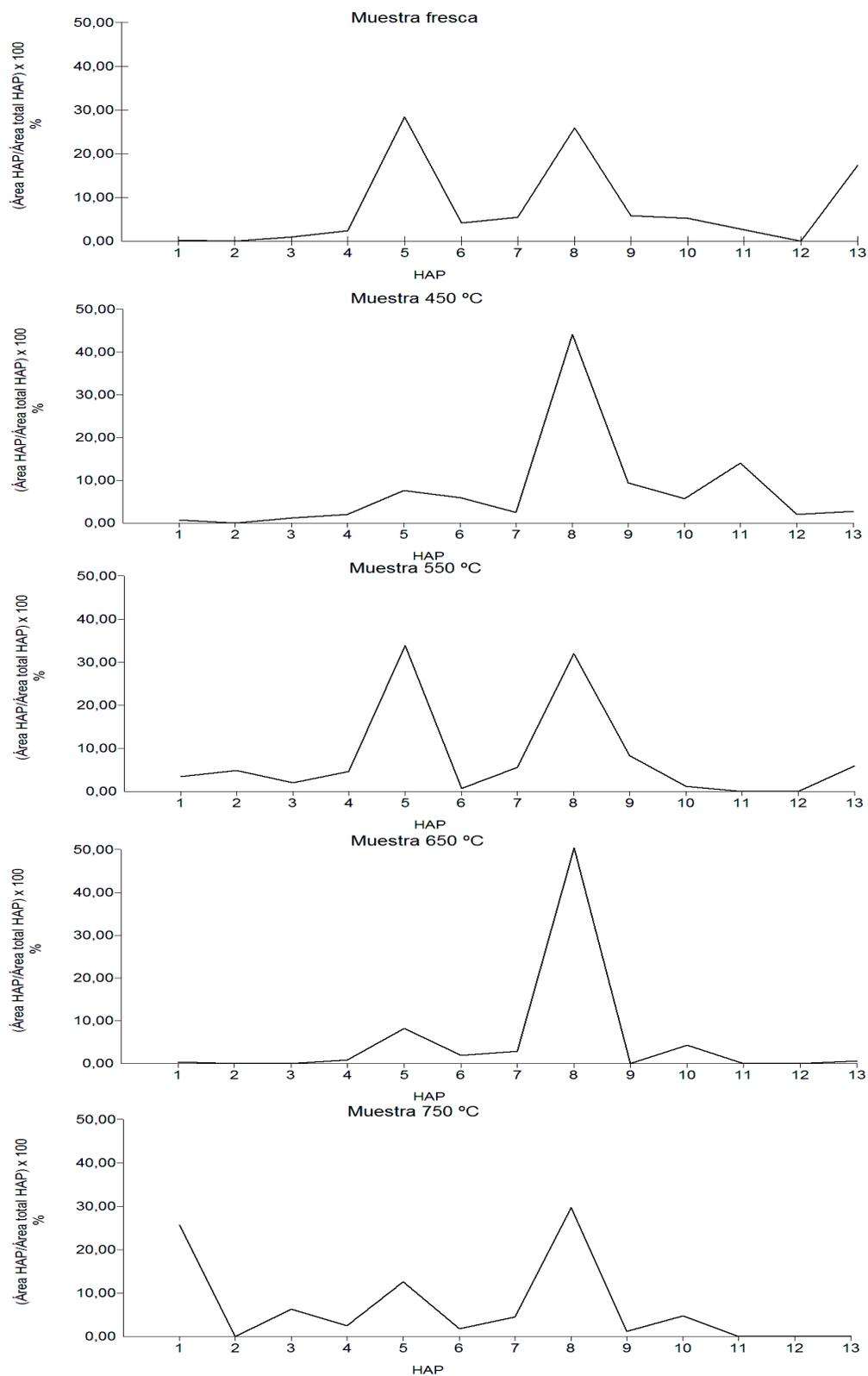
Figura 24. Evolución individual de los HAP.

En concordancia, la figura 25 muestra la distribución de los 13 HAP detectados para cada muestra; en esta se observa el cambio del comportamiento relativo de estos compuestos desde la muestra fresca y a medida que aumenta la temperatura durante la simulación de la combustión incompleta. En referencia a la quema de carbón a 450 °C, en comparación con los resultados del carbón fresco, se puede observar una disminución relativa de los HAP de bajo peso molecular, específicamente, desde el naftaleno hasta el fluoranteno. Esto es debido al mayor rendimiento relativo de los de alto peso molecular en donde el pireno se vuelve el HAP más abundante, incluyendo la formación del Indeno[1,2,3-c,d]pireno (6 anillos), el cual no se había detectado en la muestra fresca. Por el contrario, cuando se aumenta la temperatura a 550 °C, esta distribución cambia de manera inversa porque ocurre la disminución de los HAP de mayor peso molecular debido al aumento relativo de los de menor peso molecular, específicamente los mismos compuestos que en la etapa anterior habían disminuido, es decir, del naftaleno al fluoranteno. Cabe destacar que a esta temperatura el fenantreno se vuelve el HAP más abundante y además ocurre la síntesis del acenaftileno (detectado únicamente a esta temperatura).

Seguidamente, al llegar a los 650 °C, ocurre el mismo cambio repentino en la distribución de los HAP, asemejándose al comportamiento observado a 450 °C. El pireno se vuelve la especie más abundante y ocurre la disminución de los HAP de menor peso molecular con el aumento de las especies más complejas (pireno - criseno). Por último, al llegar a los 750 °C, el pireno sigue siendo el de mayor rendimiento relativo, pero se observa un incremento de los HAP más simples, sobretodo en el naftaleno, a consecuencia del empobrecimiento de los más complejos destacando la ausencia de los poliaromáticos de 5 y 6 anillos.

En resumen, existe una relación en el comportamiento de los HAP entre las temperaturas estudiadas, puesto que la distribución de estos compuestos a 450 °C es semejante a los de 650 °C y éstas se comportan de manera distinta a los de 550 °C y 750 °C, los cuales manifiestan una conducta similar (se puede constatar con la figura 26). Significa entonces, que en el proceso se presentan dos vías de formación de HAP que actúan dentro del rango de las temperaturas de trabajo: la pirólisis y la pirosíntesis. Según Mastral y Callén (2000), estos son los principales mecanismos responsables de la formación de los HAP durante la combustión incompleta del carbón.

La pirólisis (450~850°C) describe aquellos procesos donde ocurre la ruptura de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono para dar origen a HAP de menor tamaño y a radicales libres altamente reactivos. Mientras que la pirosíntesis (menor a 800°C) es la reducción catalítica de los radicales libres, es decir, un mecanismo de deshidrogenación de alquenos cíclicos que producen compuestos aromáticos de un único anillo, que reaccionan aún más, originando la formación de HAP más complejos y resistentes a la degradación térmica. Sin embargo, éstos últimos no se tienen que craquear necesariamente en pequeños fragmentos antes de realizar procesos de recombinación (Mastral y Callén, 2000).



HAP: 1 Naftaleno; 2 Acenaftileno; 3 Acenafteno; 4 Fluoreno; 5 Fenantreno; 6 Antraceno; 7 Fluoranteno; 8 Pireno; 9 Benzo[a]antraceno; 10 Criseno; 11 Benzo[a]pireno; 12 Indeno[1,2,3-c,d]pireno; 13 Benzo[g,h,i]perileno.

Figura 25. Distribución de los HAP para cada muestra.

Evolución de los HAP

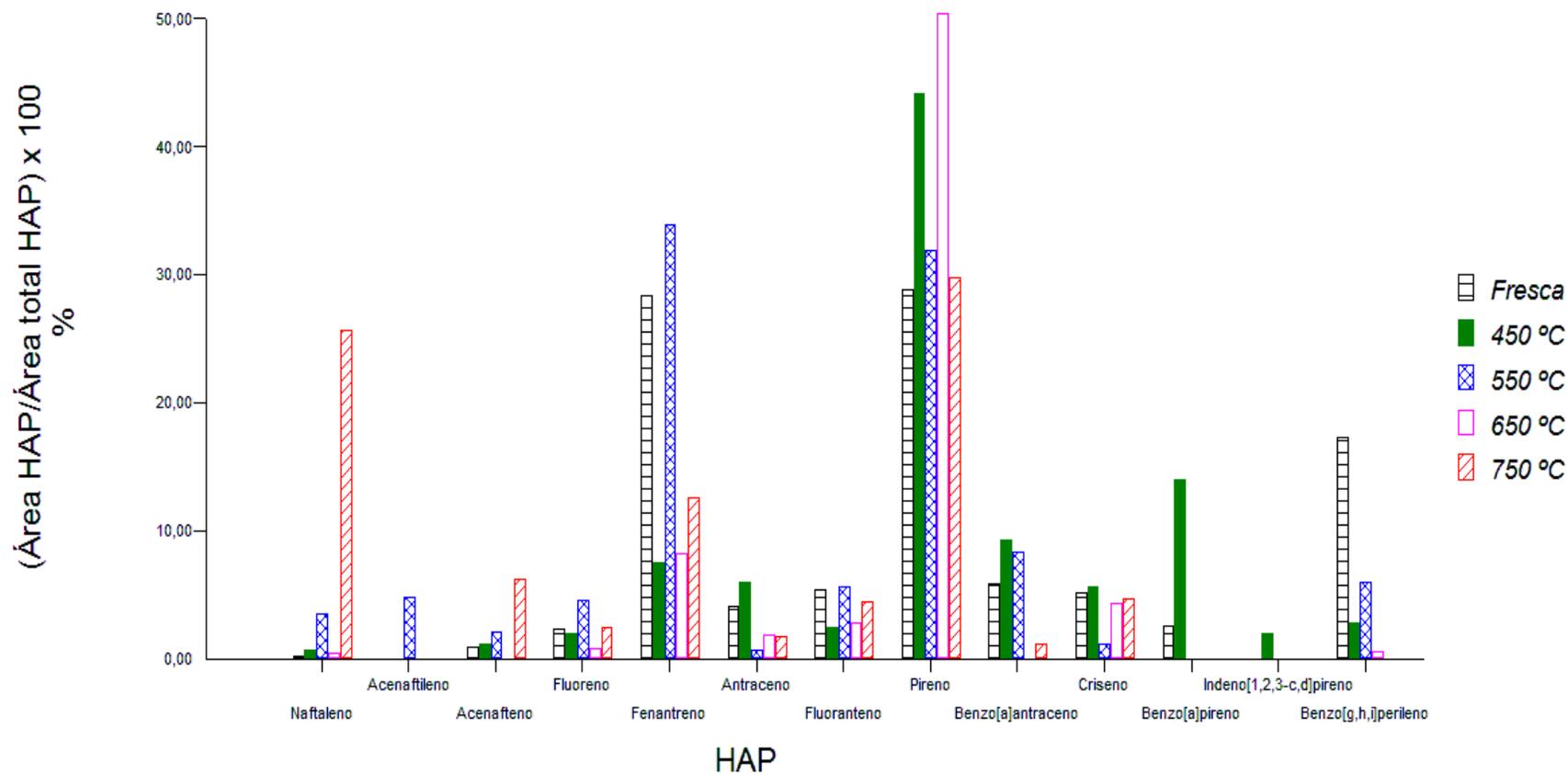


Figura 26. Distribución de los HAP en las muestras estudiadas.

Realizadas las consideraciones anteriores, se infiere que el mecanismo predominante en la formación de HAP para 550 °C y 750 °C es la pirólisis, mientras que la pirosíntesis lo es a 450 °C y 650 °C. La figura 27 muestra el efecto de la temperatura sobre los HAP en función al número de anillo y da certeza a esta interpretación, debido a que a 550 °C y 750 °C se observa un máximo de abundancia de los HAP de 2 y 3 anillos y un mínimo de los de 4 y 5. Liu *et al.* (2012) afirman que este comportamiento se debe a que existe la formación de los hidrocarburos más simples a partir de la descomposición o craqueo térmico de los más complejos (pirólisis) debido a que se vuelven inestables por el aumento de la temperatura, originando también la liberación de radicales libres. Asimismo, a altas temperaturas ocurre reacciones de condensación de los HAP a partir de estos radicales libres, además estas reacciones son todas endotérmicas ya que sus entalpias de formación son todas positivas, promoviendo la producción de los HAP de 4 y 5 anillos (pirosíntesis) y la disminución de los de menor número de anillos como ocurre a 450 °C y 650 °C.

Adicionalmente, se observa que el rendimiento relativo de los HAP de 6 anillos disminuye con el aumento de la temperatura, llegando a no ser detectados a los 750 °C junto a los de 5 anillos. Esto se debe a que probablemente sean la fuente principal de anillos aromáticos altamente reactivos (radicales libres) quienes se condensan para permitir el mecanismo de pirosíntesis.

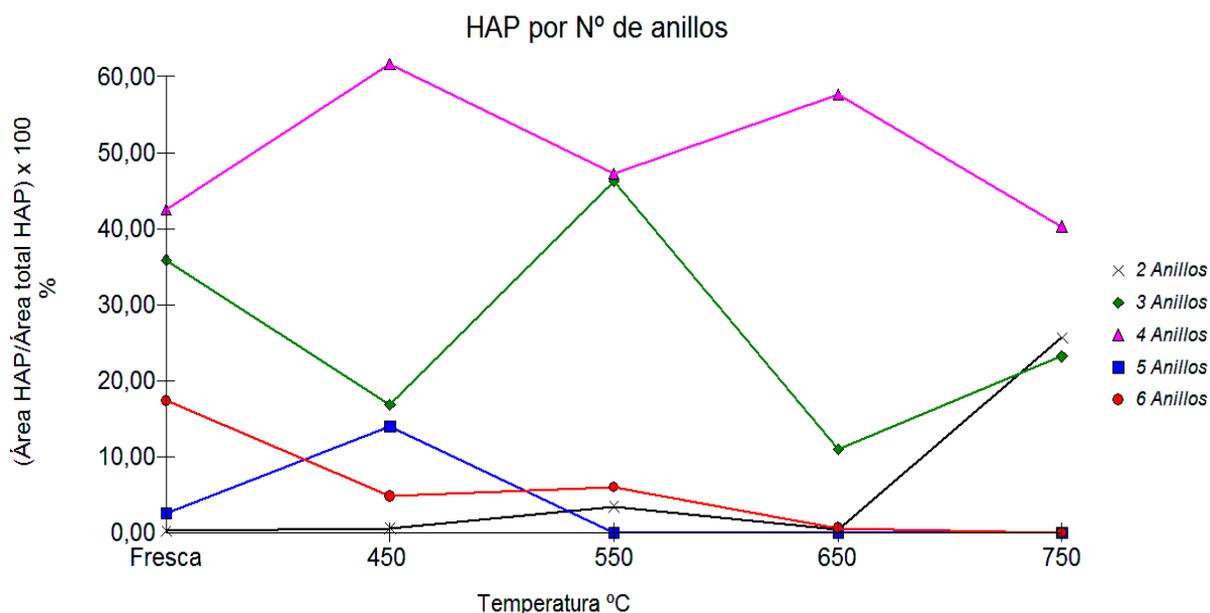


Figura 27. Evolución de los HAP por número de anillos en las diferentes temperaturas.

Según se ha visto, los dos mecanismos responsables de la formación de HAP actúan de manera simultánea en el proceso de combustión del carbón, solo que uno siempre será el dominante a una temperatura dada y esto ocasiona que tengan un comportamiento cíclico. En adición, como la pirosíntesis se evidencia a los 450 °C y ésta se origina a partir de los radicales libres productos de la pirólisis, se propone que este último proceso, bajo las condiciones de combustión realizadas en

esta investigación comienza a temperaturas inferiores de los 450 °C. Es importante señalar que aún existe discrepancia en la opinión de varios autores sobre el rango de temperatura de la pirosíntesis y la pirólisis debido a la complejidad de los mecanismos.

Es importante resaltar el aporte de la existencia de este proceso cíclico entre la pirólisis y la pirosíntesis, ya que este comportamiento no ha sido mencionado en los respectivos estudios que antecedieron esta investigación, considerando además, que estos mecanismos están presentes, no solo en la quema de carbón, sino también en la combustión incompleta de cualquier sustancia que contenga carbono e hidrógeno.

Por otra parte, cabe agregar que las temperaturas de trabajo en esta investigación fueron insuficientes para estudiar la polimerización de radicales libres (mayor de 800°C), ya que de acuerdo a Liu *et al.* (2012), éste es otro mecanismo que permite la formación de los hidrocarburos poliaromáticos de mayor complejidad, como los de 5 y 6 anillos. No obstante, llama la atención que a 750 °C hay un pulso alto del rendimiento de los HAP de dos anillos lo que podría indicar una mayor fuente también de radicales libres, lo que daría inicio a este proceso de polimerización, estando ya cerca de esta temperatura.

Para concluir, los resultados obtenidos se adaptan muy bien al sistema el cual se está estudiando, ya que el comportamiento de algunos HAP, especialmente los de 2 anillos, fueron muy similares a los obtenidos por Liu *et al.* (2011), los cuales realizaron el estudio de los HAP en fase gaseosa mediante pirólisis bajo una atmósfera de nitrógeno (en ausencia de oxígeno). Esto sugiere que, al enfocar el estudio al residuo sólido producto de la combustión, permitió estudiar más fielmente las reacciones involucradas, no solo la oxidación presente en las capas externas del carbón, sino también las reacciones de pirólisis en el interior de la estructura carbonácea, donde la cantidad de oxígeno es mínima. Por lo tanto, la presente investigación también proporciona información de cómo se desarrolla la etapa de autoinflamación (en el cual se desarrolla la pirólisis) y la etapa de combustión en un mismo proceso de calentamiento, como se observó en la figura 7.

6.8 Otros compuestos detectados

En la CG-EM realizada a la fracción aromática, además de detectarse los 13 HAP del grupo de los 16 hidrocarburos poliaromáticos contaminantes prioritarios, también se lograron reconocer, mediante el análisis por el método de SCAN, las señales correspondientes a dos compuestos de naturaleza aromática, ellos son el 1-bencil pireno y el quaterfenil (en diferentes arreglos) con una mínima probabilidad de detección de 76,3 y 60 %, respectivamente.

Estos compuestos solo se detectaron en la muestra de carbón fresco, en la muestra de 450 °C y en la de 650 °C, cuyos cromatogramas se muestran en la figuras 28, 29 y 30, respectivamente.

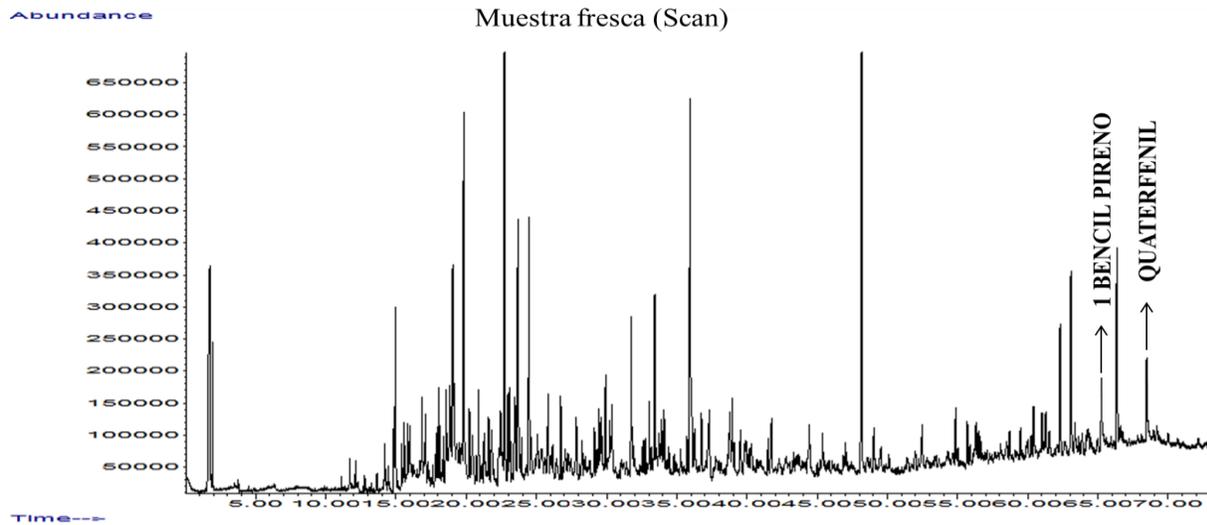


Figura 28. Cromatograma en scan de la muestra fresca.

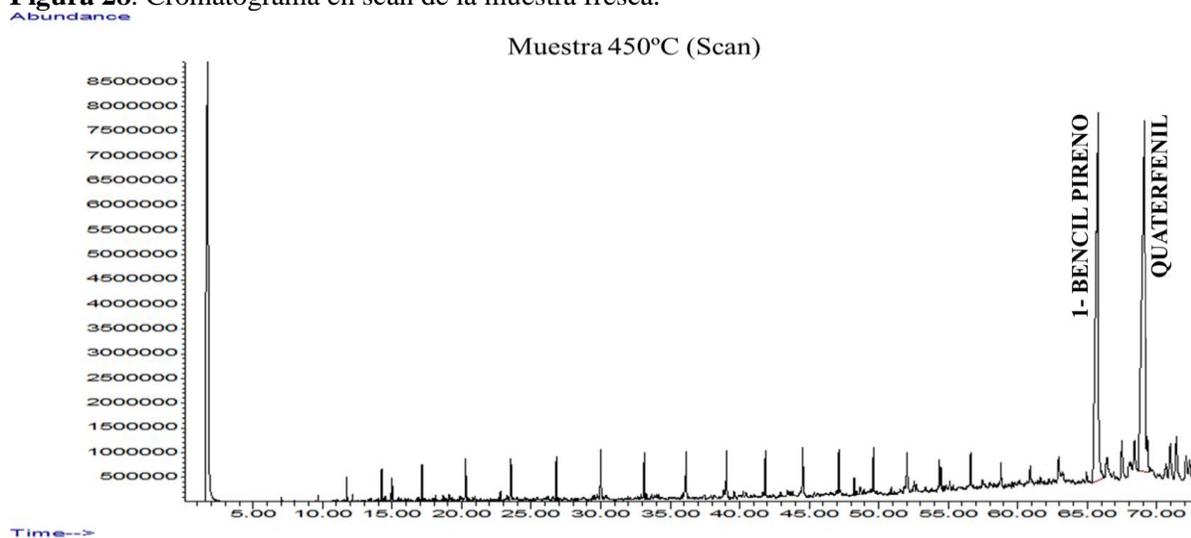


Figura 29. Cromatograma en scan de la muestra 450 °C.

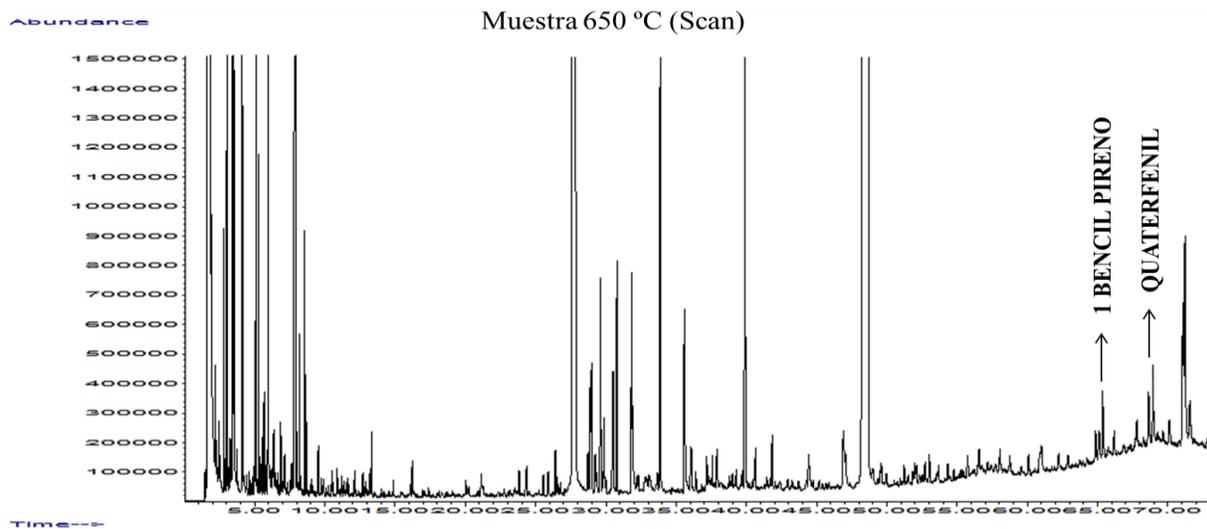


Figura 30. Cromatograma en scan de la muestra 650 °C.

La manera de explicar el por qué el 1-bencil pireno y el quaterfenil fueron detectados a ciertas temperaturas y a otras no, es que durante la simulación de la combustión incompleta no solo se origina el craqueo térmico de los compuestos, sino que también se están dando reacciones de formación de nuevos compuestos como los HAP, tal como se mencionó con anterioridad.

Adicionalmente, tanto el quaterfenil como el 1-bencil pireno son hidrocarburos aromáticos complejos de alto peso molecular constituidos por 4 y 5 anillos cuyas estructuras se pueden observar en la figura 31. En tal sentido, solo podrían formarse a partir de reacciones de condensación de radicales libre, ya que, a pesar de haberse detectado en el carbón fresco, no se identificaron a 550 °C y 750 °C pero si a 450 °C y 650 °C. Significa entonces, que en los primeros casos fueron influenciados por la pirólisis, mientras que en los segundos son productos de la pirosíntesis. Por lo tanto, se confirma la interpretación realizada en el apartado anterior (6.8) de acuerdo a los procesos de formación de los HAP presentes en el residuo sólido de carbón durante la simulación de la combustión incompleta.

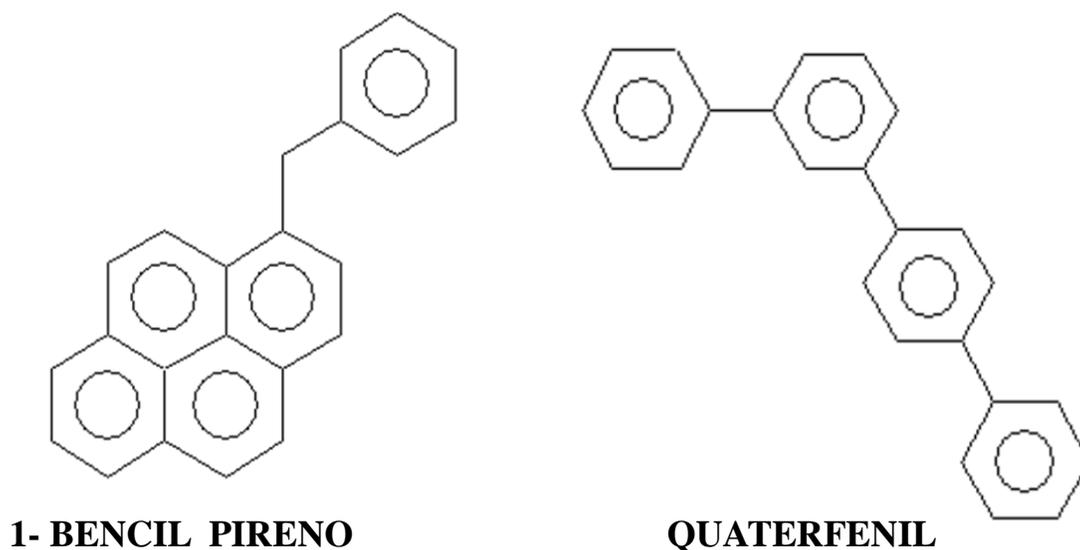


Figura 31. Estructura del 1-bencil pireno y del quaterfenil.

6.9 Estudios complementarios

En este apartado se interpretarán otros resultados obtenidos en esta investigación. Primero, se analizará la asociación entre compuestos de HAP detectados en función a su comportamiento durante la combustión. En segundo lugar, se conocerá si de alguna manera el uso del NMP afecta los HAP y la interpretación de los resultados. Por último, se discutirá acerca del origen de los HAP extraíbles con diclorometano (sin NMP) en las muestras de 550 °C, 650 °C y 750 °C.

6.9.1 Asociación de HAP según su distribución y número de anillos

Las figuras 32, 33, 34, 35 y 36 muestran el comportamiento de los HAP según su distribución durante la combustión incompleta del carbón en función al número de anillos. En general, como ya se ha dicho, se comportan parabólicamente y su tendencia tiene relación con el número de anillos de cada uno. Sin embargo, se puede observar ciertas excepciones en donde el comportamiento puede ser independiente del número de anillos como se evidencia principalmente en los HAP de 3 y 4 anillos.

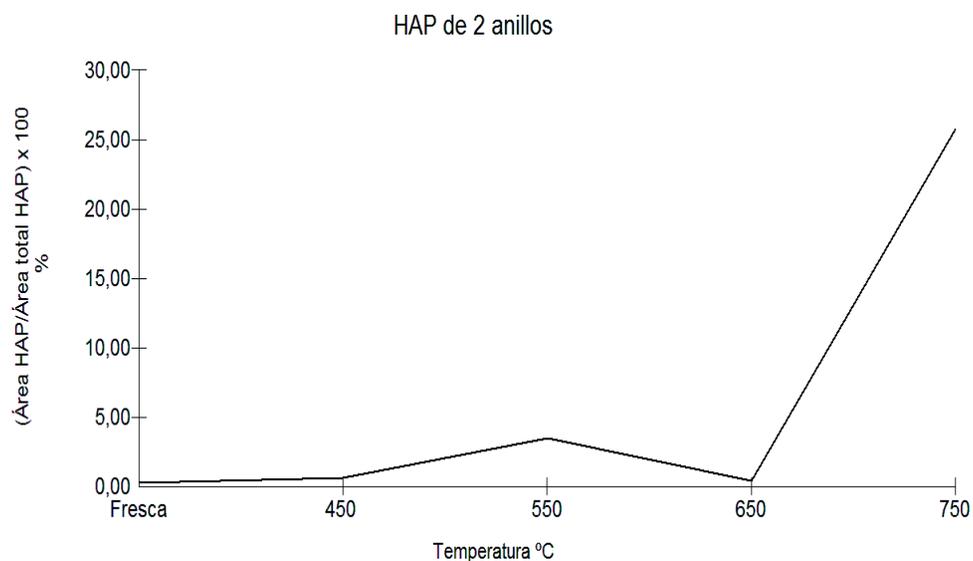


Figura 32. Comportamiento de los HAP de 2 anillos.

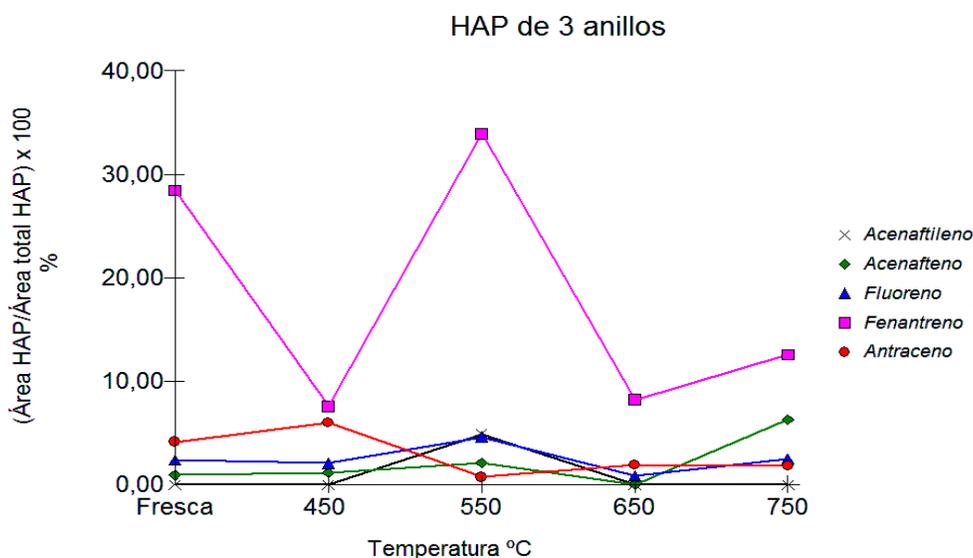


Figura 33. Comportamiento de los HAP de 3 anillos.

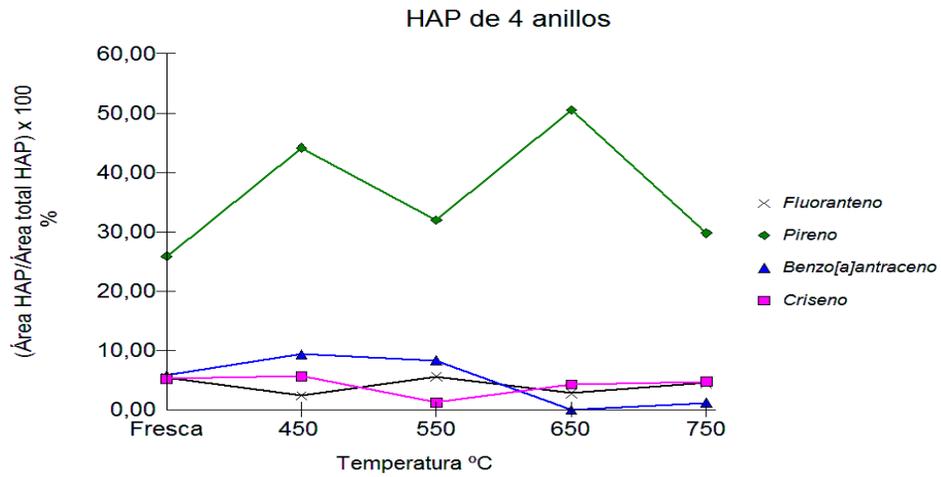


Figura 34. Comportamiento de los HAP de 4 anillos.

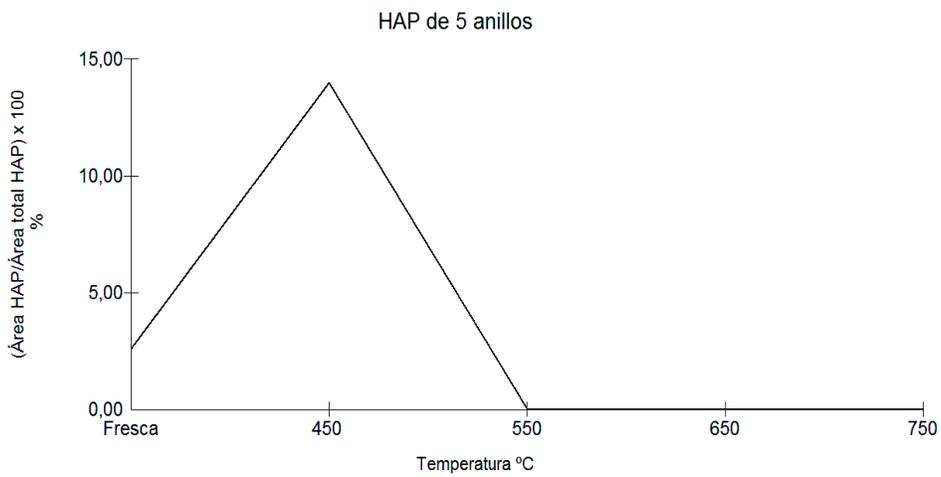


Figura 35. Comportamiento de los HAP de 5 anillos.

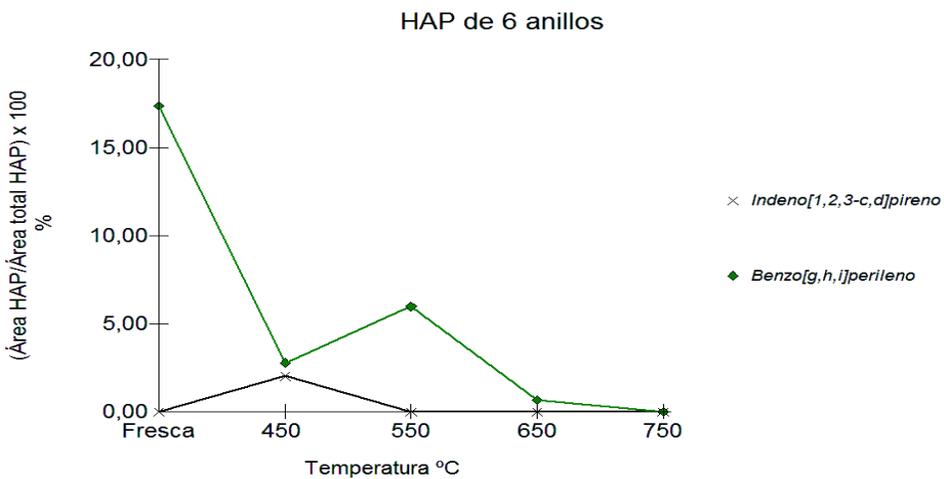


Figura 36. Comportamiento de los HAP de 6 anillos.

En los HAP de 3 anillos, el acenaftileno, acenafteno, fluoreno y fenantreno tienen una distribución muy similar. A pesar de que el primero solo se detecta a 550 °C todos tienen un pico en común a los 550 °C y 750 °C (mismo comportamiento del naftaleno). No obstante, en este mismo grupo también se encuentra el antraceno, el cual tiene una tendencia totalmente distinta, ya que a estas temperaturas tiene mínimos de abundancia. Respecto a los HAP de 4 anillos, el pireno y el criseno tienen una distribución similar, ya que ambos tienen máximos en 450 °C y 650 °C (similares al antraceno) a diferencia del fluoranteno que tiene un comportamiento contrario, evidenciando mínimos de abundancia a estas mismas temperaturas. Con respecto al benzo[a]antraceno, tiene un comportamiento parecido al pireno, solo que éste cambia a los 650 °C.

En resumen: el naftaleno, el acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y el fluoranteno tienen el mismo comportamiento, pero contrario al antraceno, pireno, criseno y benzo[a]antraceno, cuyas tendencia es la misma. Por lo tanto, de manera general, se observa una asociación de grupos de HAP que es independiente del número de anillos, más bien se muestra una dependencia al peso molecular de los compuestos ya que se observa que los de mayor masa molecular tienen un comportamiento distinto a los de menor peso. No obstante, esto no ocurre con el antraceno y el fluoranteno, los cuales tienen comportamientos diferentes a los esperados.

Según Seyhan (1998), el fluoranteno es un HAP de 4 anillos pero tiene una aromaticidad relativamente baja respecto al pireno y al criseno, debido a la presencia de un anillo central de cinco carbonos, otorgándole una reactividad mucho más alta originando un comportamiento parecido a los HAP de 3 anillos. Por otro lado, el antraceno es un compuesto de 3 anillos con una reactividad en particular debido a que el anillo central es especialmente reactivo, ya que cuando éste reacciona los anillos laterales mantienen su carácter aromático, lo que lo hace energéticamente más favorable, es decir, más estable y menos reactivo que sus comunes de 3 anillos, originando un comportamiento similar al pireno y criseno.

En conclusión, el comportamiento de los HAP durante a la combustión incompleta del carbón no solo es influenciado por el número de anillos y el peso molecular, también depende de otras características como la aromaticidad, alternancia de anillos aromáticos y estructura química, los cuales influyen en la reactividad del compuesto y por ende en su estabilidad a medida que aumenta la temperatura, y claro está, serán influenciados por los mecanismos de pirólisis y pirosíntesis.

6.9.2 Influencia del NMP sobre los resultados

Para conocer si el NMP afecta de alguna manera los HAP y la interpretación realizada, se llevó a cabo la comparación de los resultados obtenidos de la muestra fresca y la de 450 °C extraídas con diclorometano entre aquellas obtenidas con la despolimerización con NMP. Para ello, a las áreas

de los picos de los HAP detectados en las muestras con NMP mostradas en la tabla 12, se les realizó la normalización y el tratamiento estadístico previamente descritos, cuyos datos se expresan en el apéndice 13 y 14. En las figuras 37 y 38 se observa el comportamiento de los HAP en las muestras en cuestión para ambas metodologías.

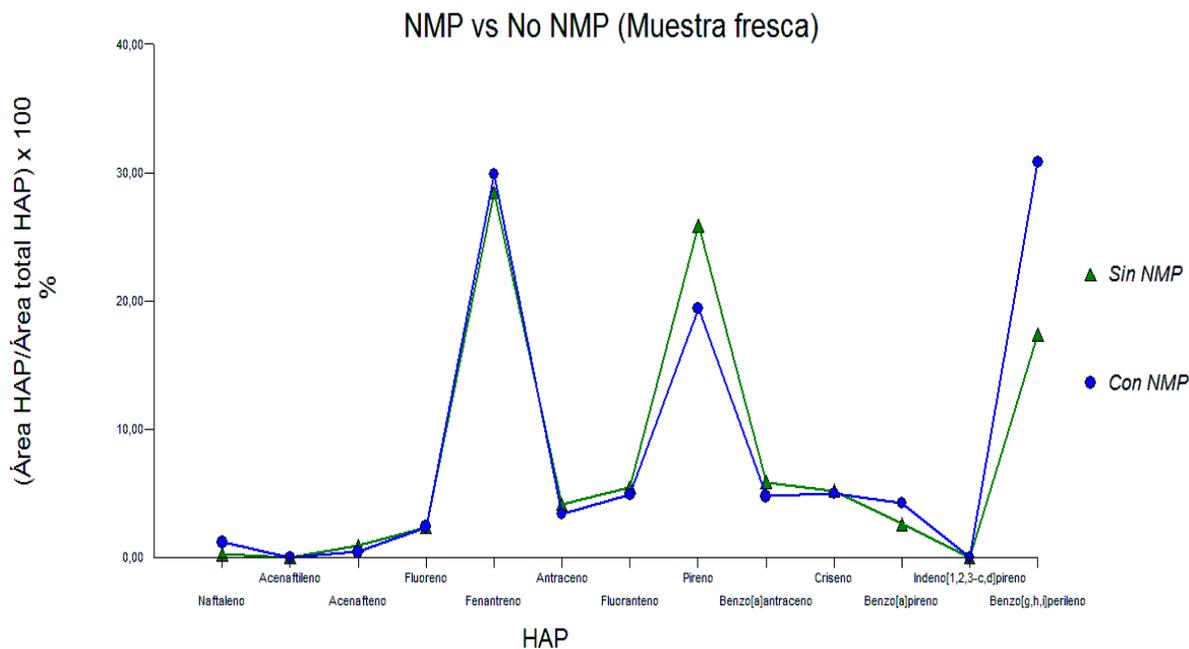


Figura 37. NMP vs No NMP en la muestra fresca.

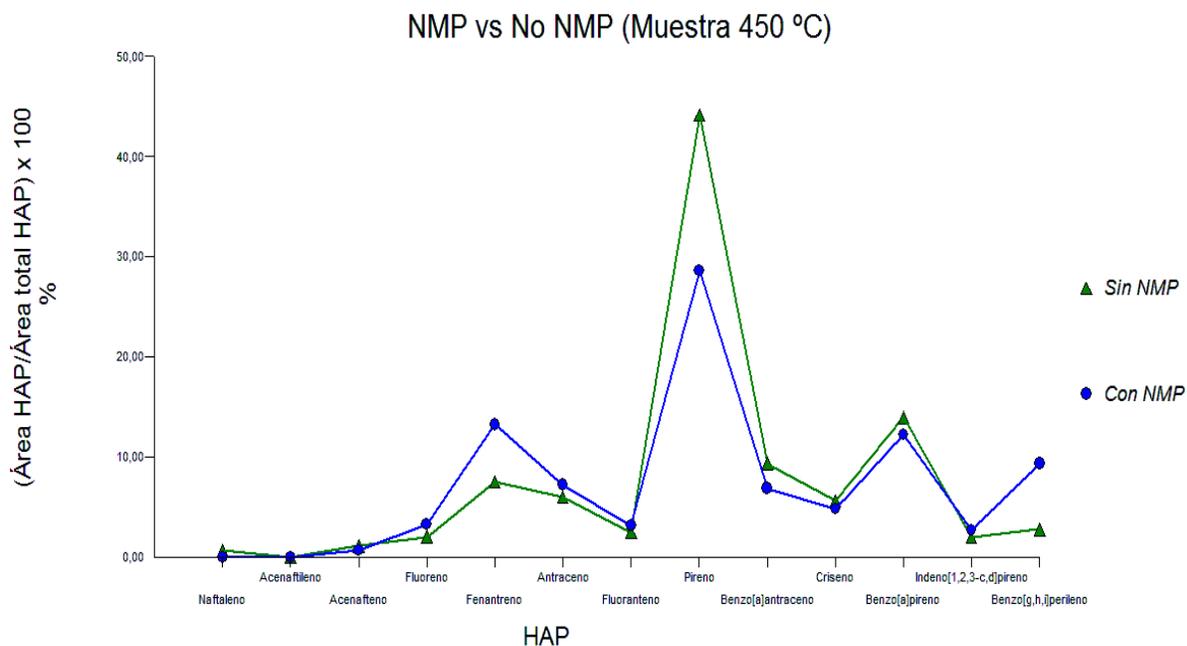


Figura 38. NMP vs No NMP en la muestra 450 °C

En la muestra fresca se observa que, tanto con diclorometano como con NMP, se llegaron a detectar los mismos HAP, además el comportamiento relativo de estos compuestos es muy parecido en ambos casos. Respecto a la magnitud, generalmente los HAP sin NMP tienen un rendimiento mayor en comparación a los de NMP. No obstante, este rendimiento relativo se invierte en las especies de menor peso molecular como el naftaleno y en aquellas de mayor masa como el benzo[a]pireno y el benzo[g,h,i]perileno. De la misma manera sucede en la muestra de 450 °C, solo que a esta temperatura no se detecta el naftaleno con NMP.

En primer lugar, la mayor abundancia de los HAP de alto peso molecular en las muestras con NMP se debe, consecuentemente, a la característica despolimerizante del NMP, ya que como se explicó en la sección 6.3, este compuesto tiene la capacidad de abrir la estructura del carbón y extraer con mayor rendimiento los hidrocarburos poliaromáticos de estructura más compleja caracterizados por tener una baja volatilidad.

En segundo lugar, es importante mencionar que durante la etapa experimental se efectuó la recuperación del NMP a 120 °C a presión reducida y esto podría causar la pérdida de los HAP de menor peso molecular de alta volatilidad. Sin embargo, según los resultados, este procedimiento solo afectó al acenafteno por su baja abundancia en la muestra fresca y al naftaleno por no haber sido detectado en la muestra de 450 °C.

Hechas las consideraciones anteriores, se afirma que el NMP no afecta la distribución de los HAP, lo cual otorga veracidad en los resultados obtenidos en las muestras sometidas a las temperaturas de combustión de 550 °C, 650 °C y 750 °C y permitiendo, de tal manera, el cumplimiento del objetivo de esta investigación.

6.9.3 HAP extraíbles con diclorometano en muestras de 550 °C - 750 °C

Como se había mencionado anteriormente, hubo un muy bajo rendimiento de extracción de la fracción orgánica en los residuos sólidos obtenidos de 550 °C a 750 °C con diclorometano (sin NMP). A pesar de este bajo rendimiento, se logró el análisis de ciertos HAP y por esta razón se realizó la comparación de aquellos extraídos con la despolimerización con NMP, ya que en ambos casos los HAP detectados son producto del mismo proceso de combustión. Para ello, a las áreas de los picos de los HAP detectados a estas temperaturas tratadas solo con diclorometano (tabla 11), se les realizó la normalización y el tratamiento estadístico correspondiente, cuyos datos se expresan en el apéndice 15 y 16. Con estos datos se construyó la tabla mostrada en el apéndice 17 que permitió originar la figura 39 mostrada a continuación.

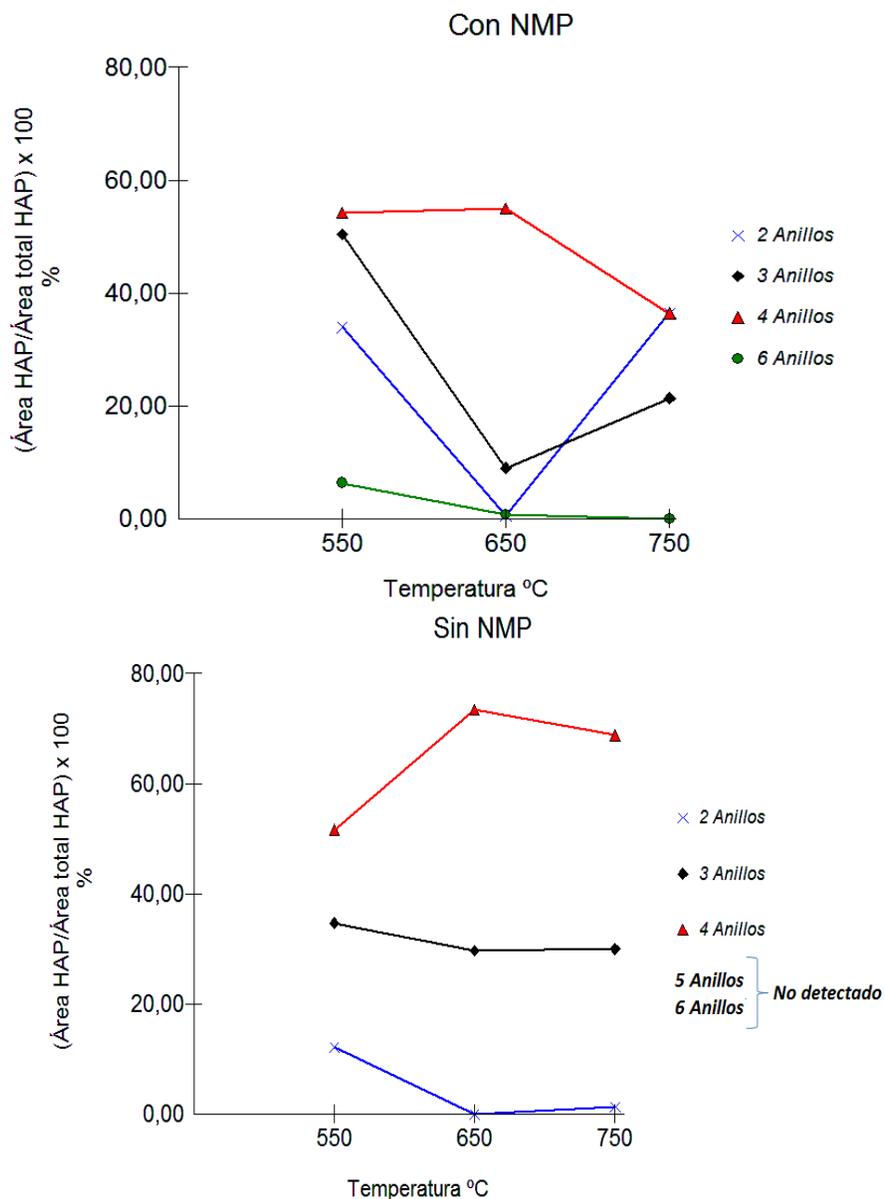


Figura 39. NMP vs sin NMP de 550 °C a 750 °C.

En esta figura se evidencia que los HAP para ambas metodologías están relacionados y todos se comportan conforme a los procesos de pirólisis y pirosíntesis, con la diferencia de que para el caso con NMP se extrae un mayor rendimiento de los compuestos afectados por estos procesos y que se encuentran ocluidos en el interior de la estructura carbonácea, ya que fueron detectados los HAP de 5 y 6 anillos, a diferencia de la extracción con diclorometano, la cual no se llegó a identificar estos compuestos.

Por otro lado, respecto a la abundancia relativa, en las dos metodologías se observa una mayor abundancia de los de 4 anillos, seguido de los de 3 y 2, y generalmente la magnitud es mayor en los HAP extraídos con diclorometano.

A partir de estos resultados, se infiere que la extracción con diclorometano a las temperaturas de 550 °C a 750 °C permitió el análisis de ciertos HAP que fueron emitidos desde el interior de la estructura del carbón durante el proceso de combustión incompleta, pero que quedaron ocluidos en la capa superficial del mismo. Adicionalmente, los HAP son los mismos en ambos casos (a excepción de los de 6 anillos), la tendencia es la misma y la abundancia es mayor para NMP (como se observa en los cromatogramas de la figura 23). Esto hace pensar en que el diclorometano sigue extrayendo casi todos los compuestos pero el NMP mejora la sensibilidad y la detección de otros. Esto justifica la extracción secuencial.

Mastral *et al.* (1996); Mastral *et al.* (2000); Liu *et al.* (2001); Lu *et al.* (2009) y Liu *et al.* (2012) indican que se emiten a la atmósfera gran cantidad de HAP durante la simulación de la combustión incompleta del carbón. No obstante, estos resultados también aseveran que una gran cantidad de estos compuestos permanecen ocluidos en los poros del residuo carbonáceo.

6.10 Integración de resultados

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación, se puede hacer un análisis del comportamiento de los HAP en el medio ambiente y las implicaciones ambientales que estos conllevarían.

Como fue descrito en los fundamentos teóricos, los HAP son compuestos orgánicos considerados peligrosos para la salud humana debido a que son carcinógenos y mutágenos. La absorción de estos tiene lugar principalmente por inhalación, ingestión y por vía cutánea aumentando el riesgo de cáncer de pulmón, de estómago y de piel. Además de su actividad carcinogénica, hay que destacar que los HAP pueden actuar como disruptores endocrinos, originando efectos adversos en la reproducción (Pena, 2010; Song y Kuenzer, 2014). Dentro de estos compuestos existen 16 contaminantes prioritarios para la EPA USA, de menor a mayor complejidad y peso molecular ellos son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno. El grado de toxicidad de estos hidrocarburos poliaromáticos no depende de la cantidad sino de su presencia o no dentro del sistema y generalmente, mientras más complejo es, mayor serán sus propiedades carcinogénicas y mutanogénicas (Nisbet y Lagoy, 1992).

A razón de lo anteriormente expuesto, los estudios de Mastral *et al.* (1996); Mastral *et al.* (2000); Liu *et al.* (2001); Lu *et al.* (2009) y Liu *et al.* (2012) comprobaron que a partir de la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón se forman y se emiten en fase gaseosa gran cantidad de estos HAP, principalmente los de bajo peso molecular, incluso mucho más de lo que aportaría el carbón fresco por lixiviación. Sin embargo, solo hacen énfasis en los HAP que pudieran estar formándose en la fase gaseosa, no obstante, la presente investigación

demuestra que no solo ocurre la emisión de los HAP, sino que también se encuentran en el residuo sólido producto del mismo proceso de calentamiento. Adicionalmente, no solo se observó la presencia de los de bajo peso molecular, también se evidenciaron los HAP más complejos y pesados.

Asimismo, se evidencia que el tiempo de reacción elegido fue suficiente para detectar 13 de los HAP más contaminantes, sobre todo a las temperaturas de 450 °C y 650 °C donde ocurre la formación de los de mayor toxicidad, en especial el benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno y el indeno[1,2,3-c,d]pireno. En relación a esto, se destaca la importancia que tiene entender la generación de los HAP durante los procesos de combustión espontánea que se dan en los mantos de carbón alrededor del mundo, y en esta investigación en el carbón de la Formación Cerro Pelado, ya que es un proceso difícil de disipar prolongándose en el tiempo, incluso puede durar meses y años. Además, Speight (2013) y Deng *et al.* (2015) afirman que la baja velocidad de calentamiento en este proceso natural propicia una óptima cinética de reacción para permitir en mayor rendimiento la formación de estos compuestos.

Sobre la base de las consideraciones anteriores, se avala el gran impacto ambiental que conllevan los procesos de quema espontánea de carbón porque, aparte de contribuir a la contaminación atmosférica debido a la emisión de HAP, puede causar la contaminación de otros sistemas naturales. Por ejemplo, un manto de carbón afectado por combustión puede sufrir procesos de lixiviación permitiendo que estos hidrocarburos presentes en la fase sólida sean incorporados a las aguas subterráneas y a los suelos, originando la alteración o contaminación de los mismos.

Del mismo modo pasa cuando el carbón alterado por combustión se expone a la superficie, en donde los procesos exógenos como la meteorización y la erosión permiten la movilización superficial de estos compuestos a través de los distintos medios de transporte como el aire, el agua y la gravedad, originando el deterioro de los distintos sistemas superficiales incluyendo la atmósfera. Debido a que los HAP se hallan en mezclas sólidas complejas y partículas fácilmente transportables, movilizándose grandes distancias antes de sedimentarse, ya que tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas del suelo, de aquellas suspendidas en el aire (fácilmente respirables) y en el agua (Borrajo *et al.*, 2008).

Según se ha visto, existe un factor de riesgo ambiental para las poblaciones cercanas a las combustiones espontáneas de carbón. Por lo tanto, es importante realizar algún tipo de seguimiento a estos incendios y ejecutar campañas informativas sobre los efectos negativos que estos conllevan, dirigidas a aquellas personas que podrían verse afectadas, no solo por la quema de carbón, sino también por la combustión de material orgánico en general.

Una vez culminada la presentación y discusión de resultados, se indica a continuación las conclusiones obtenidas en la presente investigación.

7. CONCLUSIONES

- ↪ Para las condiciones experimentales dadas en este proyecto, el tiempo óptimo en la simulación experimental de la combustión incompleta del carbón es 1 hora. A este tiempo se obtiene un residuo lo suficientemente alterado y no es demasiado tiempo para que se complete dicha degradación.
- ↪ Mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se identificaron 13 de los 16 HAP, definidos contaminantes prioritarios, en las muestras estudiadas. Los compuestos detectados corresponden a: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno y benzo[g,h,i]perileno.
- ↪ Los HAP de 4 anillos, seguido de los de 3, son las especies poliaromáticas más abundantes en el carbón subbituminoso de la Formación Cerro Pelado, edo. Falcón.
- ↪ Los HAP de 4 anillos, especialmente el pireno, son las especies dominantes de HAP en el residuo sólido producto de la combustión incompleta del carbón de la Formación Cerro Pelado bajo las condiciones estudiadas. También el fenantreno de 3 anillos es una de las especies principales en conjunto con el naftaleno de 2 anillos que tiene una abundancia importante a las mayores temperaturas (750 °C).
- ↪ El mecanismo predominante en la formación de HAP para 550 °C y 750 °C es la pirólisis, mientras que la pirosíntesis lo es a 450 °C y 650 °C. Por lo tanto, actúan de manera simultánea en el proceso de combustión del carbón, solo que uno siempre será el dominante a una temperatura dada y esto ocasiona que tengan un comportamiento cíclico.
- ↪ Durante la combustión la cinética de reacción depende marcadamente de la temperatura, ya que el tiempo no influye en la alteración del residuo sólido a bajas temperaturas, a diferencia de las altas temperaturas en donde la cinética se convierte en factor fundamental.
- ↪ La expulsión de bitumen y las reacciones que se originan durante la combustión afectan los cambios físicos del residuo carbonáceo a medida que aumenta la temperatura, ya que la transformación del residuo fue mucho más marcada cuando se pasó de una temperatura de 450 °C a las de 550 °C - 750 °C
- ↪ El uso del NMP aumenta el rendimiento de la extracción orgánica en los carbones degradados a las mayores temperaturas, por lo cual se puede realizar el proceso de extracción empleando únicamente este solvente sin la extracción secuencial.

- ↪ La variabilidad de los datos, obtenida a los 450 °C, es mayor que la observada a los 750 °C, debido a que a menor temperatura las reacciones son menos reproducibles. A diferencia de la mayor temperatura, donde las heterogeneidades disminuyen y todo tiende a reaccionar por igual. Por lo tanto, la reproducibilidad del proceso de combustión si está condicionada con la temperatura.

- ↪ Además de los HAP detectados, se identificó el 1-bencil pireno y el quaterfenil (en diferentes arreglos) en la muestra fresca, a 450 °C y a 650 °C. La formación de estos compuestos durante la combustión se debe al mecanismo de pirosíntesis.

- ↪ Durante el proceso de combustión, el comportamiento del fluoranteno y del antraceno es diferente al esperado. Esto se debe a que el primero tiene una aromaticidad relativamente baja en comparación a sus pares de 4 anillos, originando una reactividad parecida a los de 3 anillos. Por el contrario, el antraceno tiene una reactividad en particular que permite mantener su carácter aromático y esto lo hace más estable que sus comunes de 3 anillos, originando un comportamiento parecido a los de 4 anillos.

Se presenta a continuación las recomendaciones generadas del presente estudio para que sean útiles para un futuro trabajo de investigación.

8. RECOMENDACIONES

- ↪ Si se quiere analizar los HAP más volátiles, disminuir las temperaturas de la extracción orgánica o verificar las fugas del equipo. Por ejemplo con el naftaleno, esto podría mejorar la reproducibilidad con respecto a él.
- ↪ Complementar el estudio con el análisis, de manera simultánea, de los HAP presentes en el residuo sólido de carbón y aquellos emitidos en fase gaseosa.
- ↪ Efectuar la combustión incompleta del carbón a temperaturas de hasta 1000 °C, con el fin de evaluar el proceso de polimerización de radicales libres en la formación de los hidrocarburos poliaromáticos de alto peso molecular. Adicionalmente, efectuar la combustión por debajo de los 450 °C (a partir de los 350 °C) con el fin de determinar el inicio de la pirólisis o craqueo térmico.
- ↪ Realizar la combustión incompleta empleando rampas de calentamiento, con el fin de evaluar la cinética de formación de los HAP.
- ↪ Variar y cuantificar el oxígeno presente durante la combustión del carbón, con la finalidad de determinar la influencia del mismo sobre la formación de los HAP en el residuo sólido.
- ↪ Determinar el porcentaje de azufre en la muestra de carbón en estudio, ya que se sabe que este elemento es un factor intrínseco en el proceso de combustión incompleta.
- ↪ Optimizar el procedimiento de despolimerización asistida del carbón para la extracción de material orgánico haciendo uso de solventes de bajo punto de ebullición para garantizar su recuperación.
- ↪ Aplicar la presente investigación a otros mantos de carbón que presenten combustión espontánea, especialmente en aquellos cercanos a poblaciones.
- ↪ Monitorear los HAP presentes en sedimentos, suelos y agua en zonas donde se evidencie la combustión espontánea de mantos de carbón, a fin de conocer la influencia que tienen estos últimos sobre la posible contaminación de los distintos sistemas naturales.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, A., Brack, W. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Niger Delta soil: contamination sources and profiles. *Environmental Science Technology* 2 (4), 343-352.

Agudo, A. (2009). *Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral*. UGT Comisión Ejecutiva Confederal. España.

Aisha, H. (2001). *Estudio geoquímico de productos asociados con la oxidación espontánea del carbón de la Formación Cerro Pelado, estado Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Angola, K. (2005). *Evaluación de autocombustión de carbón en mina Paso Diablo con fines de mitigación de impacto ambiental. Carbones del Guasare S.A., municipio Mara, estado Zulia*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela.

Baek, S., Field, A., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Critical Review. Water, Air, and Soil Pollution* 60, 279-300.

Banerjee, S. (1985). *Spontaneous combustion of coal and mine fires*. A.A. Balkema. Netherlands.

Borrajo, F., Canoira, L., Garcia, M., Ortega, M., Llamas, A., Díaz, M. (2008). *Compuestos orgánicos presentes en aguas de escombreras de carbón. Departamento de Ingeniería Química y Combustibles*. Universidad Politécnica de Madrid [Documento En Línea]. Disponible en <http://oa.upm.es/4619/> [Consulta: 2015, Mayo 25].

Deng, J., Xiao, Y., Li, Q., Lu, J., Wen, H. (2015). Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal. *Fuel* 157, 261-269.

Díaz De Gamero, M. (1989). El Mioceno Temprano y Medio de Falcón septentrional. *GEOS* 29, 25-35.

EPA, U.S.A. Environmental Protection Agency. *SW-846 online Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods*. [Documento en Línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm>. [Consulta: 2015, Julio 22].

Escobar, M., Martínez, M., Alciaturi, C. (1997). Investigaciones sobre el carbón mineral en Venezuela: calidad, uso y proyección futura. *Interciencia* 22 (1), 10-23.

Escobar, N., Martínez, M. (1993). Los depósitos de carbón en Venezuela. *Interciencia* 18 (5), 224-229.

Fetzer, J. (2000). The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27 (2), 143-162.

González de Juana, C., Piccard, X., Pimentel, N. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Tomo II. Ediciones Foninves. Venezuela.

González, E., Nieves, G., Torrealba, N. (1985). Características geológicas de la cuenca carbonífera de Cerro Pelado. *Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano*, Tomo VI, 3966 - 3998.

GoogleMaps. (2015). [Página Web en Línea]. Disponible: <https://www.google.co.ve/maps> [Consulta: 2015, Junio 18].

Graterol, M., Orihuela, M. (2004). *Estudio de facies sedimentarias y análisis de secuencias estratigráficas en los depósitos miocénicos aflorantes en las quebradas Agua Viva y el Paují, estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela.

Guerra, J. (2013). *Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Gürdal, G., Hosgörmez, H., Özcan, D., Li, X., Liu, H., Song, W. (2014). The properties of Can basin Coals (Canakkale-Turkey): spontaneous combustion and combustion by-Products. *International Journal of Coal Geology* 14, 2410- 2160.

Iino, M., Takanohashi, T., Oshuga, H., Toda, K. (1988). Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. *Fuel* 67, 1639-1647.

Killops S., Killops. V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing. USA.

Lacosta, M. (1999). Aproximación al fenómeno de las combustiones espontáneas. *Mapfre Seguridad* 76, 37-47.

Léxico Estratigráfico de Venezuela. (2015). *Formación Cerro Pelado* [Documento en línea]. Disponible: <http://www.pdv.com/lexico/c93w.htm>. [Consulta: 2015, Junio 8].

- Liu, G., Niu, Z., Van Niekerk, D., Xue, J., Zheng, L. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Coal Combustion: Emissions, Analysis, and Toxicology. *Environmental Contamination Toxicology* 192, 1–28.
- Liu, K., Han, W., Pan, W., Riley, J. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system. *Journal of Hazardous Materials* B84, 175–188.
- Liu, S., Wang, C., Zhang, S., Liang, J., Chen, F., Zhao, K. (2012). Formation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derived from coal seam combustion: A case study of the Ulanqab lignite from Inner Mongolia, northern China. *International Journal of Coal Geology* 90–91, 126–134.
- Liu, S., Wang, Y., Wang, C., Bao, P., Dang, J. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbon formation under simulated coal seam pyrolysis conditions. *Mining Science and Technology China* 21, 605–610.
- Lu, H., Zhu, L., Zhu, N. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters. *Atmospheric Environment* 43, 978–983.
- Martínez, M. (1992). Efectos de la meteorización del carbón sobre algunos parámetros geoquímicos. Trabajo de ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Martínez, M. (2001). *Geología y geoquímica del carbón mineral*. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Mastral, A., Callén, M. (2000). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH). Emissions from Energy Generation. Critical Review. *Environmental Science & Technology* 34 (15), 3051- 3057.
- Mastral, A., Callén, M., García, T. (2000). Toxic organic emissions from coal combustion. *Fuel Processing Technology* 67, 1–10.
- Mastral, A., Callén, M., Murillo, R. (1996). Assessment of PAH emissions of coal combustion variables as a function. *Fuel* 75 (13), 1533-1536.
- Miller, N. J., Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Pearson Educación S.A. España.
- Misra, B., Singh, B. (1994). Susceptibility to spontaneous combustion of Indian coals and lignites: an organic petrographic autopsys. *International Journal of Coal Geology* 25, 265-286.

Moticksca, P. (1977). Generación de magmas y autometamorfismo por combustión subterránea de carbones y limolitas carbonosas de la Formación Marcelina, Perijá. *Memorias del V Congreso Geológico Venezolano* 3, 119-1127.

Muñoz, N. (2013). *Despolimerización de mezcla de carbones venezolanos de distinto rango con residuos plásticos en proporciones variables asistida por mezclas de solventes orgánicos*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Nisbet, I., Lagoy, P. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290–300.

Pascual, L. (1992). *Minas de Fuego de Carbón*. Gardela S. A. España.

Pena, M. (2010). *Desarrollo de nuevas metodologías de preparación de muestra para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en matrices medioambientales y alimentarias*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Santiago de Compostela. España.

Phillips, H., Uludag, S., Chabedi, K. (2003). *Prevention and control of spontaneous combustion: Best Practice Guidelines for Surface Coal Mines in South Africa*. Coaltech. Sudáfrica.

Pino, V. (2002). *Extracción y preconcentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de La Laguna. España.

Pone, D., Hein K., Stracher, G., Annegarn, H., Finkleman, R., Blake, D., McCormack, J., Schroeder, P. (2007). The spontaneous combustion of coal and its by-products in the Witbank and Sasolburg coalfields of South Africa. *International Journal of Coal Geology* 72, 124–140.

Querol, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Alvarez, E., Font, O., Moreno, T., Alastuey, A., Zhuang, X., Lu, W., Wang, Y. (2008). Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology* 75, 93–104.

Querol, X., Zhuang, X., Font, O., Izquierdo, M., Alastuey, A., Castro, I., Van Drooge, B., Moreno, T., Grimalt, J., Elvira, J., Cabañas, M., Bartroli, R., Hower, J., Ayora, C., Plana, F., López, A. (2011). Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal waste gobs: A review and new experimental data. Critical Review. *International Journal of Coal Geology* 85, 2–22.

Rhead, T., Wheeler, R. (1913). The mode of combustion of carbon. *Journal of the Chemical Society* 103, 461-489.

Richter, H., Howard, J. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot. A review of chemical reaction pathways. Critical Review. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 565–608.

Rincón, J. (2002). El carbón y su problemática ambiental. *Revista Academia Colombiana de Ciencia*. 26 (99), 271-278.

Rodríguez, M. (2009). *Evaluación de la capacidad de sorción de metano y otros hidrocarburos, por los carbones de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano)*, Edo. Falcón. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Venezuela.

Rubinson, K., Rubinson J. (2001). *Análisis Instrumental*. Pearson Educación S.A. España.

Sabaté, J., Viñas, M., Solanas, A. (2006). Bioavailability assessment and environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in biostimulated creosote-contaminated soil. *Chemosphere* 63, 1648-1659.

Schopf, J. (1956). A definition of coal. *Economic geology*, 51 (6), 521-527.

Seyhan, E. (1998). *Organic Chemistry. Structure and Reactivity*. D.C. Heath and Company. USA.

Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Thomson. México.

Song, Z., Kuenzer, C. (2014). Coal fires in China over the last decade: A comprehensive review. *International Journal of Coal Geology* 133, 72–99.

Speight, J. (2013). *The Chemistry and Technology of Coal*. CRC Press Taylor & Francis Group. USA.

Stracher, G., Prakash, A., Sokol, E. (2010). *Coal and Peat Fires: A Global Perspective: Volume 1: Coal - Geology and combustion*. Elsevier. Netherlands.

Tissot, B., Welte, H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag. Germany.

Tobiszewski, M., Namiesnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.

Velp Científica. Manual de operación SER 148. [Página Web en Línea]. Disponible <http://www.velp.com>. [Consulta: 2015, Julio 22].

Vives, I., Grimalt, J., Guitart, R. (2001). *Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana*. Departamento de Química Ambiental. Universidad Autónoma de Barcelona. *Apuntes de Ciencias y Tecnología* 3, 45-51.

Wang, R., Liu, G. (2015). Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. *Organic Geochemistry*, 83-84, 202-214.

World Coal Institute, (2005). *The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal* [Documento en línea]. Disponible: <http://www.worldcoal.org>. [Consulta: 2015, Mayo 27].

10. APÉNDICE

Apéndice 1. Concentración original del patrón NIST 1674.

Componente	Concentración (mg/L) (a 23 ± 2 °C)
Naftaleno	$19,9 \pm 0,5$
Acenaftileno	$15,3 \pm 0,4$
Acenafteno	$20,5 \pm 0,5$
Fluoreno	$4,7 \pm 0,1$
Fenantreno	$3,52 \pm 0,06$
Antraceno	$0,79 \pm 0,09$
Fluoranteno	$7,58 \pm 0,02$
Pireno	$8,5 \pm 0,2$
Benzo[a]antraceno	$4,1 \pm 0,1$
Criseno	$3,60 \pm 0,09$
Benzo[b]fluoranteno	$4,19 \pm 0,08$
Benzo[k]fluoranteno	$4,7 \pm 0,1$
Benzo[a]pireno	$4,9 \pm 0,1$
Dibenzo[a,h]antraceno	$3,5 \pm 0,2$
Benzo[g,h,i]perileno	$3,7 \pm 0,1$
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	$4,3 \pm 0,1$

Apéndice 2. Fórmulas modelo de la propagación de error (tomado de Skoog *et al.*, 2005).

- Suma y resta

$$Y = a + b - c$$

S: Desviación estándar

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$$

Por ejemplo:

$$Y = \text{Masa de fragmento de carbón} - \text{Masa de residuo sólido} = \text{Masa perdida por combustión}$$

$$Y = 13,99145 \text{ g} - 10,99769 \text{ g} = 2,993760 \text{ g}$$

$$S_y = \sqrt{0,00001^2 + 0,00001^2} = 0,000014$$

$$2,993760 \pm 0,000014 \text{ g}$$

- Producto y división

$$Y = \frac{ab}{c}$$

$$Sy = \sqrt{\left(\frac{Sa}{a}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2 + \left(\frac{Sc}{c}\right)^2} \times Y$$

Por ejemplo:

$$Y = \frac{\text{Masa de partículas a flote} \times 100}{\text{Masa del tamizado}} = \text{Flotabilidad \%}$$

$$Y = \frac{0,2271 \text{ g} \times 100}{0,2527 \text{ g}} = 89,87 \%$$

$$Sy = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,2271}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,2527}\right)^2} \times 89,87 = 0,07$$

$$89,87 \pm 0,07 \%$$

Apéndice 3. Ecuación del número de flotabilidad.

$$Nf = \frac{(Fm \times 100) - 100}{Ff}$$

En donde: Nf es el número de flotabilidad

Fm es el porcentaje de flotabilidad del carbón alterado por combustión

Ff es el porcentaje de flotabilidad del carbón fresco

Apéndice 4. Variación del peso de la muestra de carbón durante la combustión incompleta del carbón.

Muestra	Masa fragmento de carbón (± 0,0001 g)	Masa de residuo sólido (± 0,0001 g)	Masa perdida (%)
450 °C (A)	19,7042	14,6413	25,69 ± 0,07
450 °C (B)	25,9913	18,2564	29,76 ± 0,06
450 °C (C)	25,0112	16,9877	32,08 ± 0,06
450 °C (D)	23,9691	18,2216	23,98 ± 0,06
450 °C (E)	23,0290	16,5970	27,93 ± 0,06
550 °C (A)	24,3793	13,4441	44,85 ± 0,06
550 °C (B)	24,0218	12,6191	47,47 ± 0,06
550 °C (C)	23,3103	13,5588	41,83 ± 0,06
650 °C (A)	23,4017	12,6997	45,73 ± 0,06
650 °C (B)	23,3381	11,9628	48,74 ± 0,06
650 °C (C)	24,3202	12,4424	48,84 ± 0,06
750 °C (A)	28,7601	15,8576	44,86 ± 0,05
750 °C (B)	26,9429	13,6464	49,35 ± 0,06
750 °C (C)	24,7894	12,1754	50,88 ± 0,06

(A), (B), (C), (D), (E): Réplicas

Apéndice 5. Resultados de la extracción y separación orgánica (extracción con diclorometano).

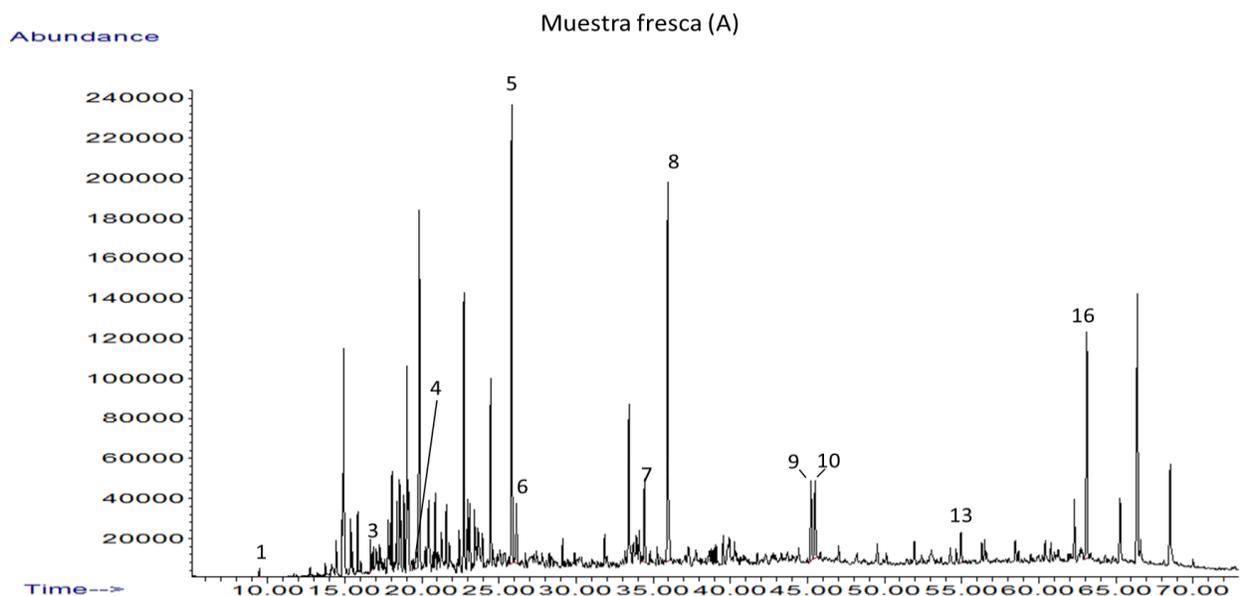
Muestra	Masa de la muestra (± 0,001 g)	Masa de extracto orgánico (± 0,0001 g)	Masa de fracción alifática (± 0,0001 g)	Fracción alifática (base a extracto orgánico) (%)
Fresca (A)	10,013	0,0714	0,0006	0,8 ± 0,1
Fresca (B)	10,094	0,0340	0,0004	1,2 ± 0,3
Fresca (C)	10,063	0,0697	0,0032	4,6 ± 0,1
450 °C (A)	10,046	0,0194	0,0003	1,6 ± 0,5
450 °C (B)	10,060	0,0375	0,0044	11,7 ± 0,3
450 °C (C)	10,080	0,1708	0,0012	0,70 ± 0,06
450 °C (D)	10,084	0,0278	0,0003	1,1 ± 0,4
450 °C (E)	10,072	0,0129	0,0003	2,3 ± 0,8
550 °C (A)	10,068	0,0045		
550 °C (B)	10,041	0,0022		
550 °C (C)	10,030	0,0045		
650 °C (A)	10,050	0,0028		
650 °C (B)	10,031	0,0025		
650 °C (C)	10,049	0,0046		
750 °C (A)	10,081	0,0028		
750 °C (B)	10,044	0,0038		
750 °C (C)	10,088	0,0043		

Apéndice 6. Resultados de la extracción y separación orgánica (despolimerización con NMP).

Muestra	Masa de la muestra ($\pm 0,001$ g)	Masa de extracto orgánico ($\pm 0,0001$ g)	Masa de fracción alifática ($\pm 0,0001$ g)	Fracción alifática (base a extracto orgánico) (%)
Fresca (A)	3,935	1,7868	0,0020	$0,112 \pm 0,005$
Fresca (B)	3,242	1,7980	0,0052	$0,289 \pm 0,005$
Fresca (C)	2,299	0,1635	0,0009	$0,55 \pm 0,06$
450 °C (A)	4,520	1,0379	0,0033	$0,32 \pm 0,01$
450 °C (B)	4,419	0,5089	0,0003	$0,06 \pm 0,02$
450 °C (C)	4,518	1,2148	0,0013	$0,107 \pm 0,008$
550 °C (A)	10,068	0,1882	0,0004	$0,21 \pm 0,05$
550 °C (B)	10,041	0,0679	0,0001	$0,1 \pm 0,1$
550 °C (C)	10,030	0,1343	0,0019	$1,41 \pm 0,07$
650 °C (A)	10,050	0,0912	0,0003	$0,3 \pm 0,1$
650 °C (B)	10,031	0,0169	0,0022	$13,0 \pm 0,6$
650 °C (C)	10,049	0,0639	0,0008	$1,3 \pm 0,2$
750 °C (A)	10,081	0,0506	0,0011	$2,2 \pm 0,2$
750 °C (B)	10,044	0,1197	0,0001	$0,08 \pm 0,08$
750 °C (C)	10,088	0,0907	0,0027	$3,0 \pm 0,1$

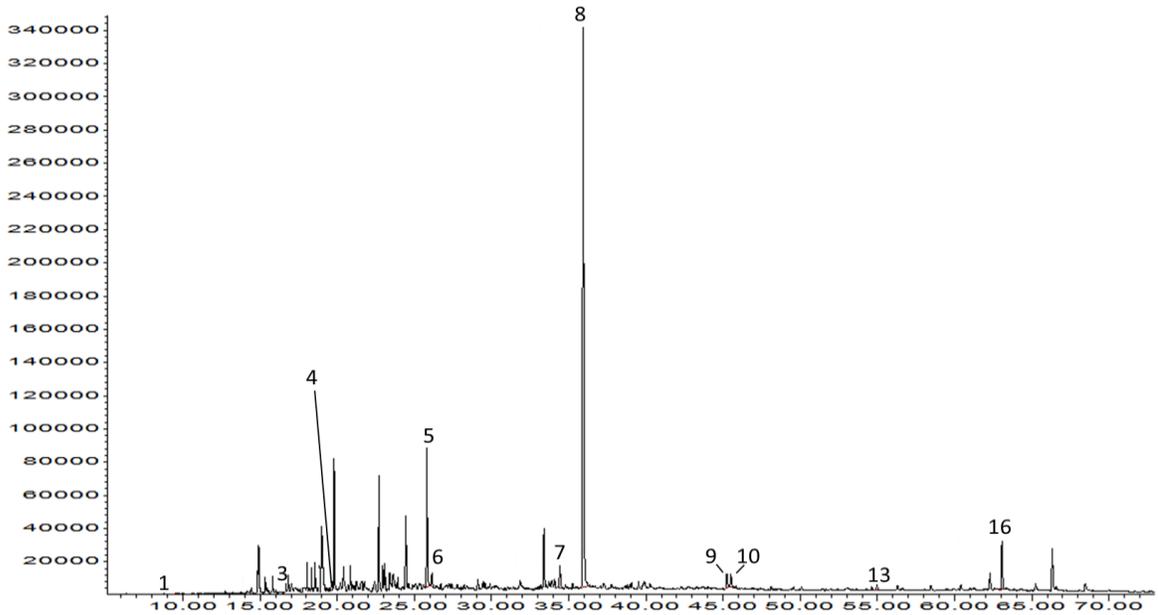
Apéndice 7. Cromatogramas de las muestras extraídas con diclorometano.

1: Naftaleno; 2: Acenaftileno; 3: Acenafteno; 4: Fluoreno; 5: Fenantreno; 6: Antraceno; 7: Fluoranteno; 8: Pireno; 9: Benzo[a]antraceno; 10: Criseno; 11: Benzo[b]fluoranteno; 12: Benzo[k]fluoranteno; 13: Benzo[a]pireno; 14: Indeno[1,2,3-c,d]pireno; 15: Dibenzo[a,h]antraceno; 16: Benzo[g,h,i]perileno.



Abundance

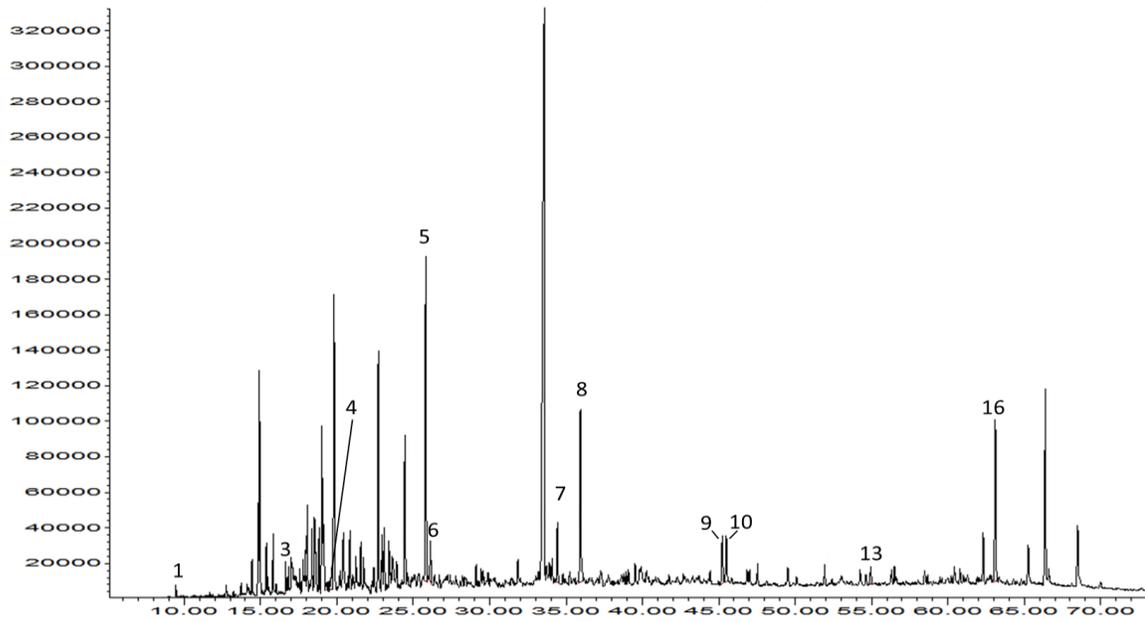
Muestra fresca (B)



Time-->

Abundance

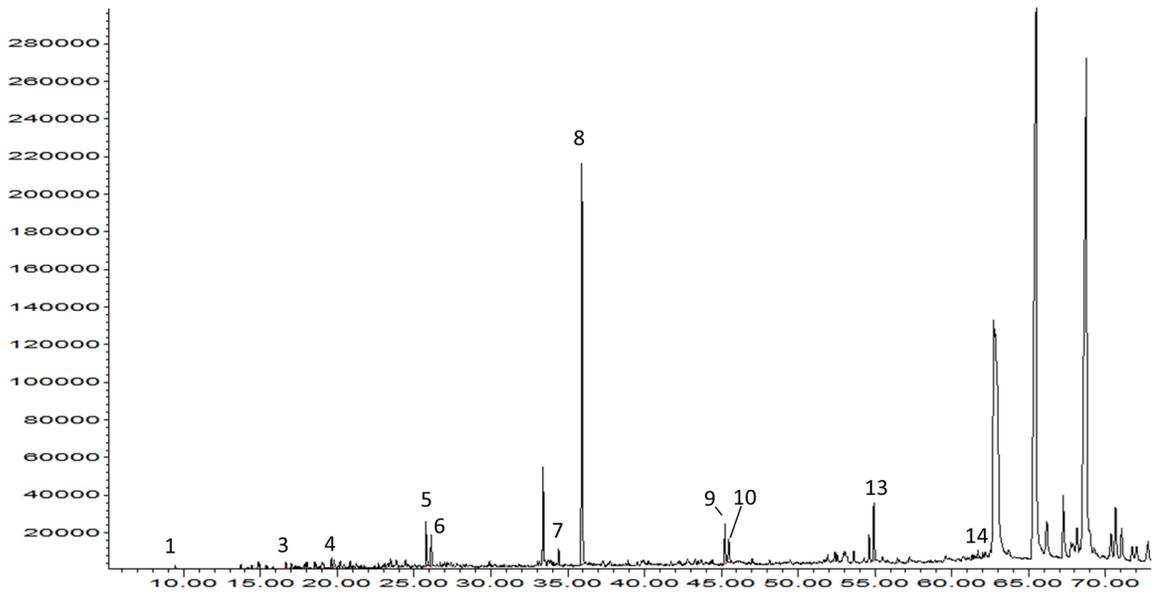
Muestra fresca (C)



Time-->

Abundance

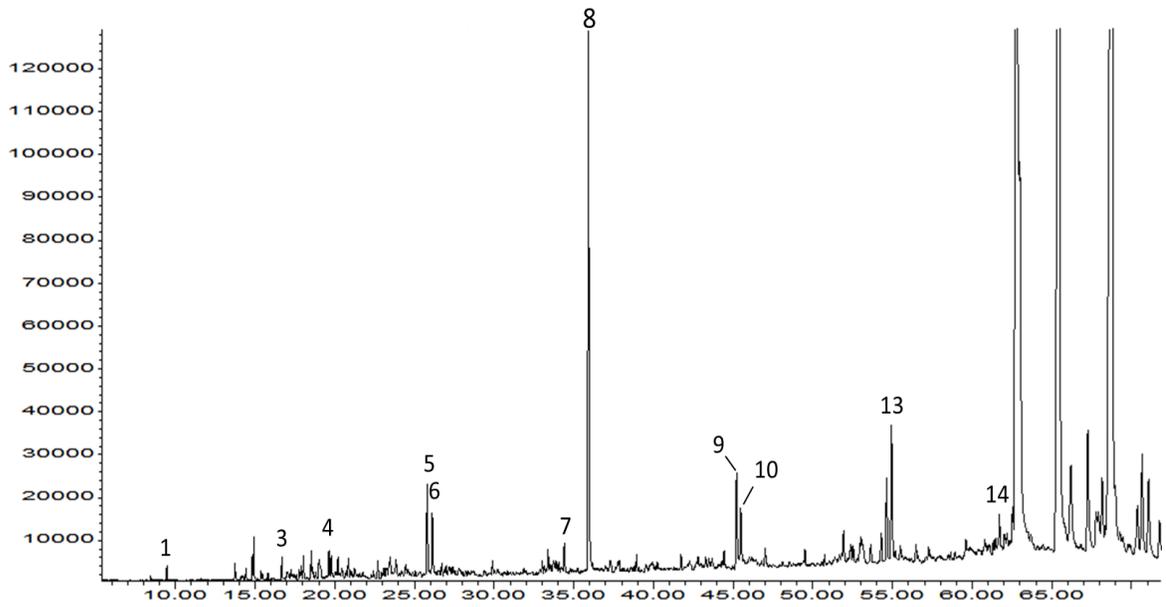
Muestra 450 °C (A)



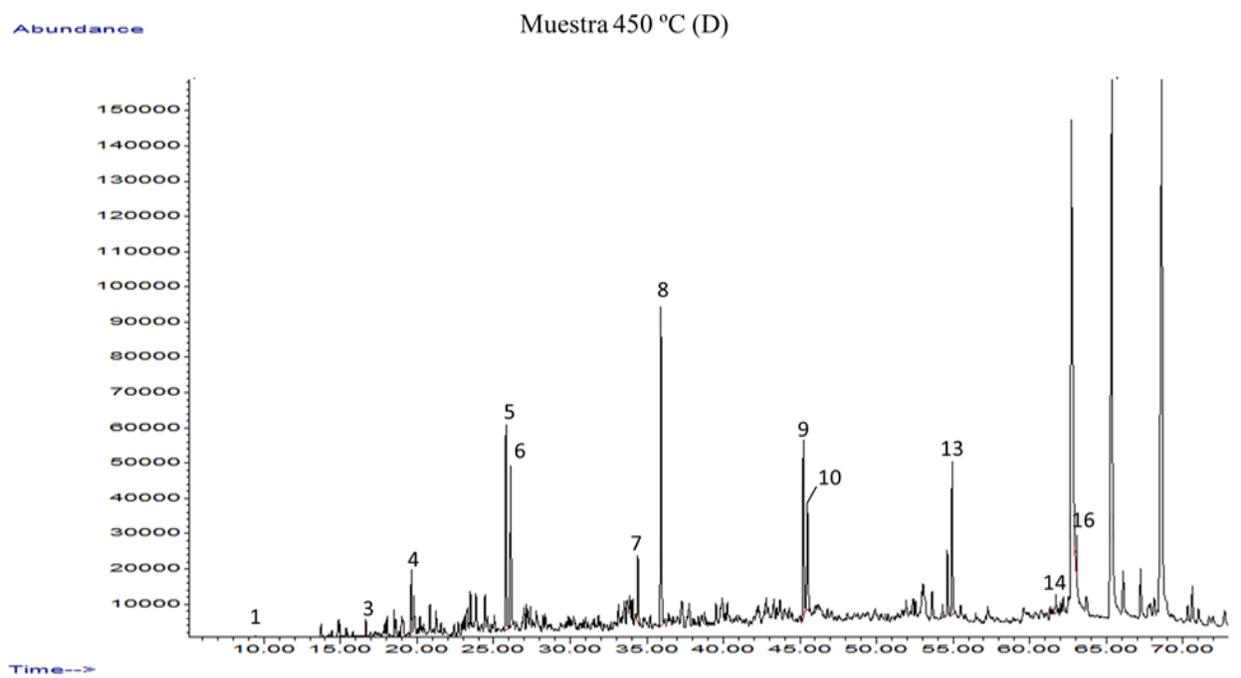
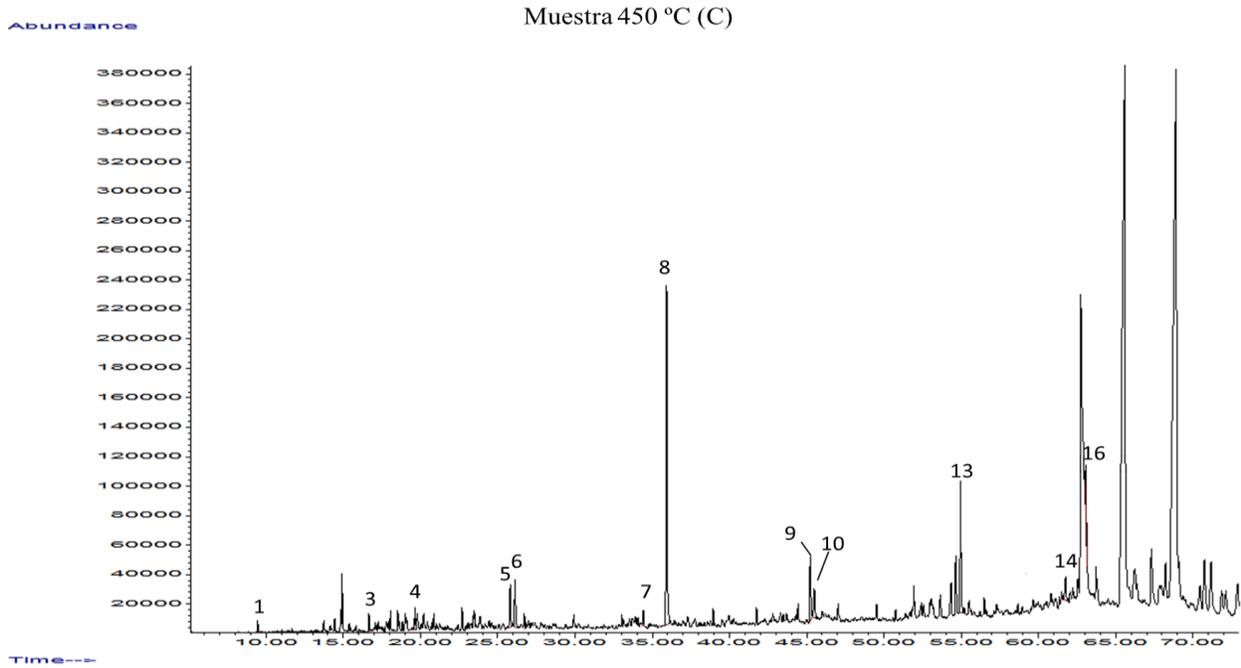
Time-->

Abundance

Muestra 450 °C (B)

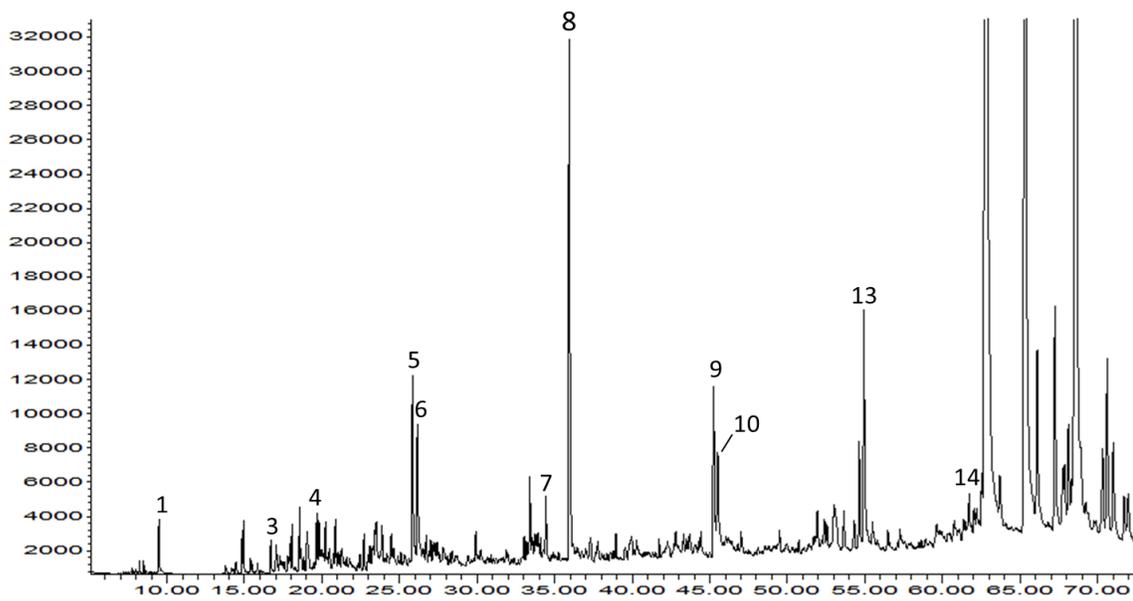


Time-->



Abundance

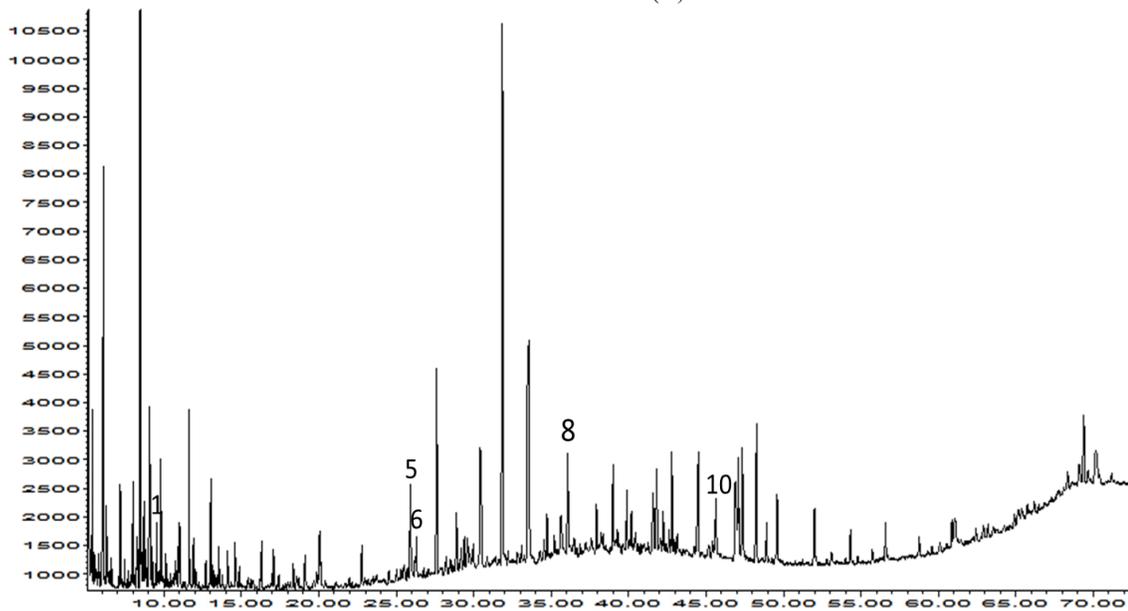
Muestra 450 °C (E)



Time-->

Abundance

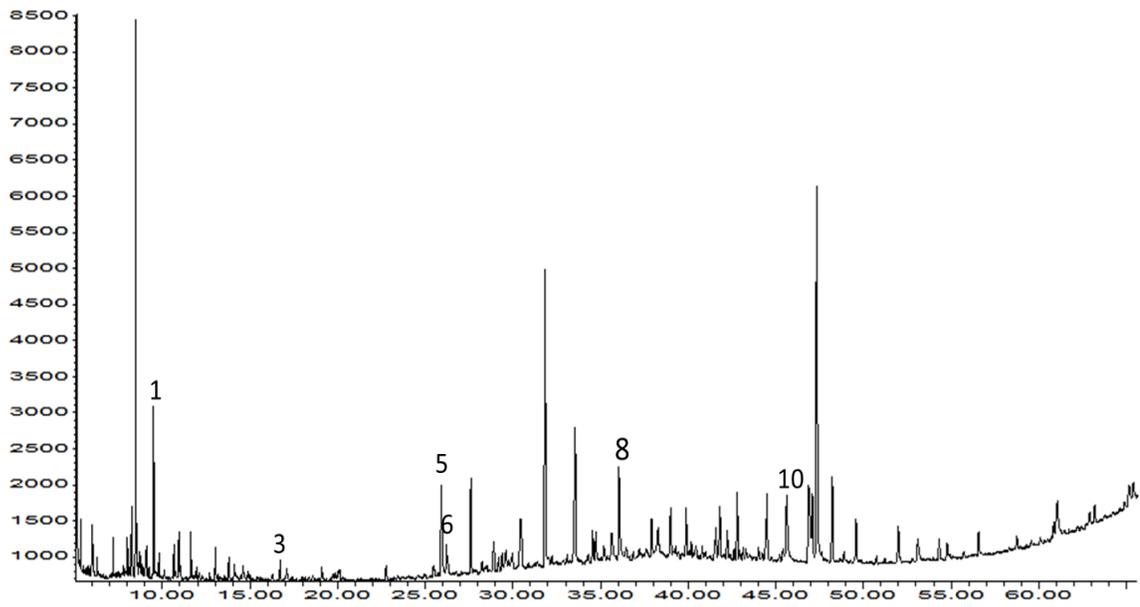
Muestra 550 °C (A)



Time-->

Abundance

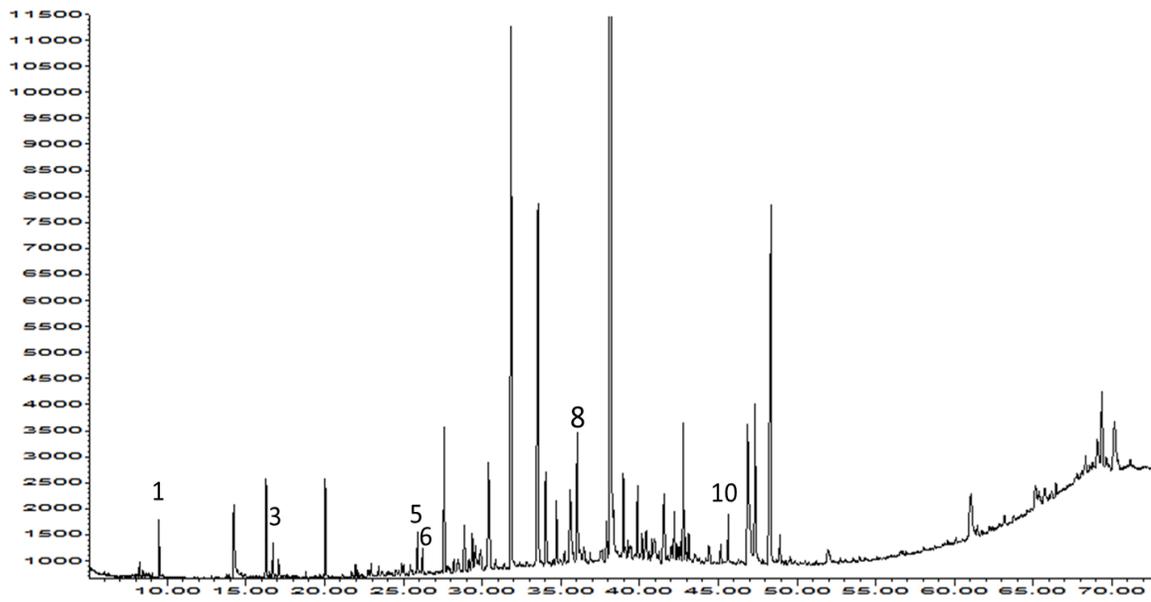
Muestra 550 °C (B)



Time-->

Abundance

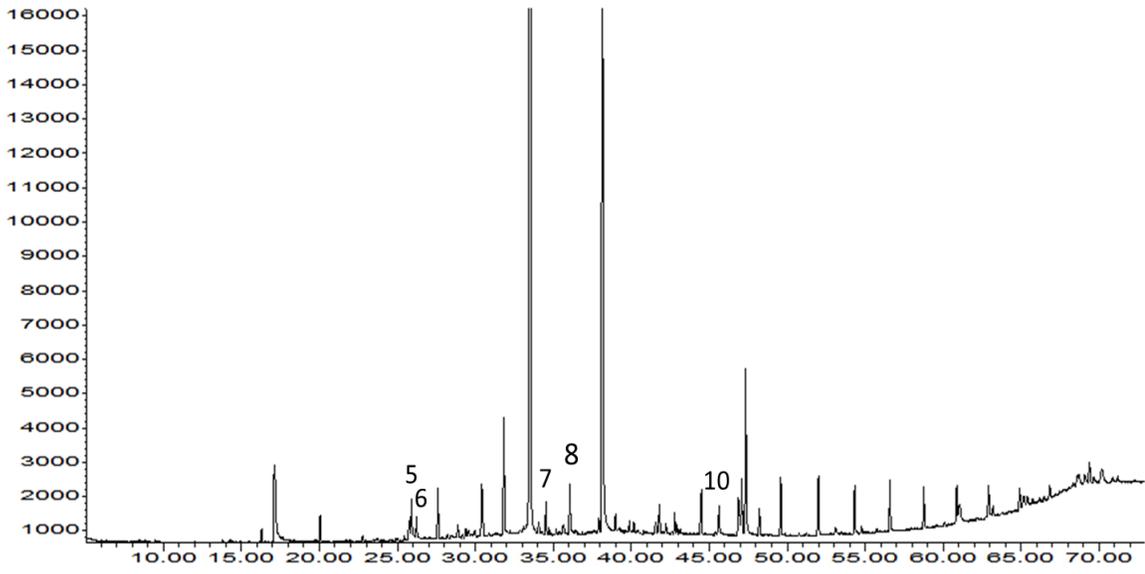
Muestra 550 °C (C)



Time-->

Abundance

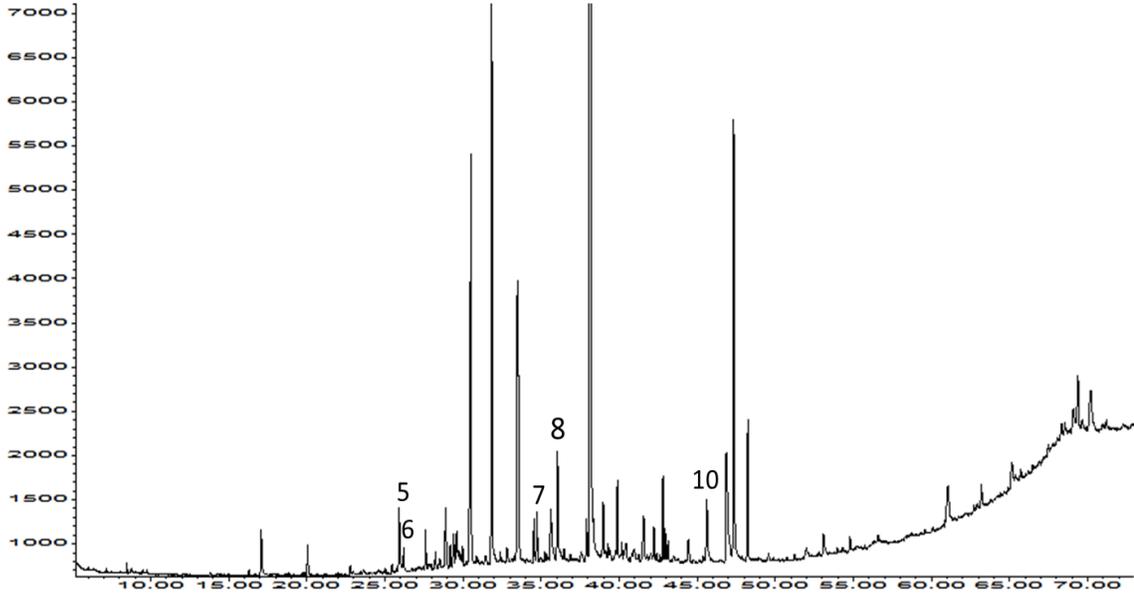
Muestra 650 °C (A)



Time-->

Abundance

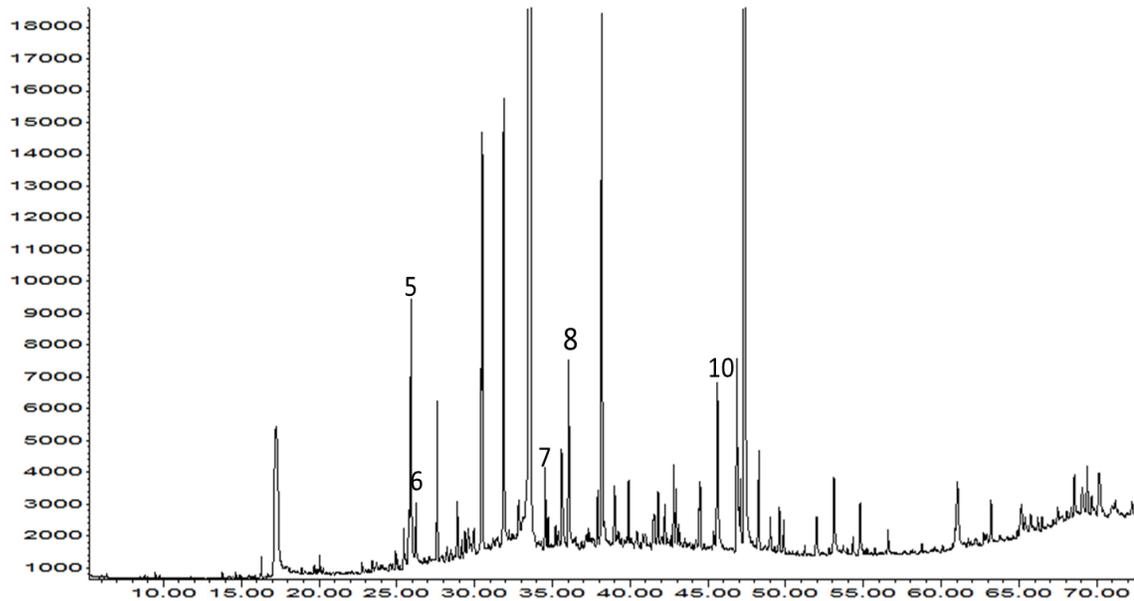
Muestra 650 °C (B)



Time-->

Abundance

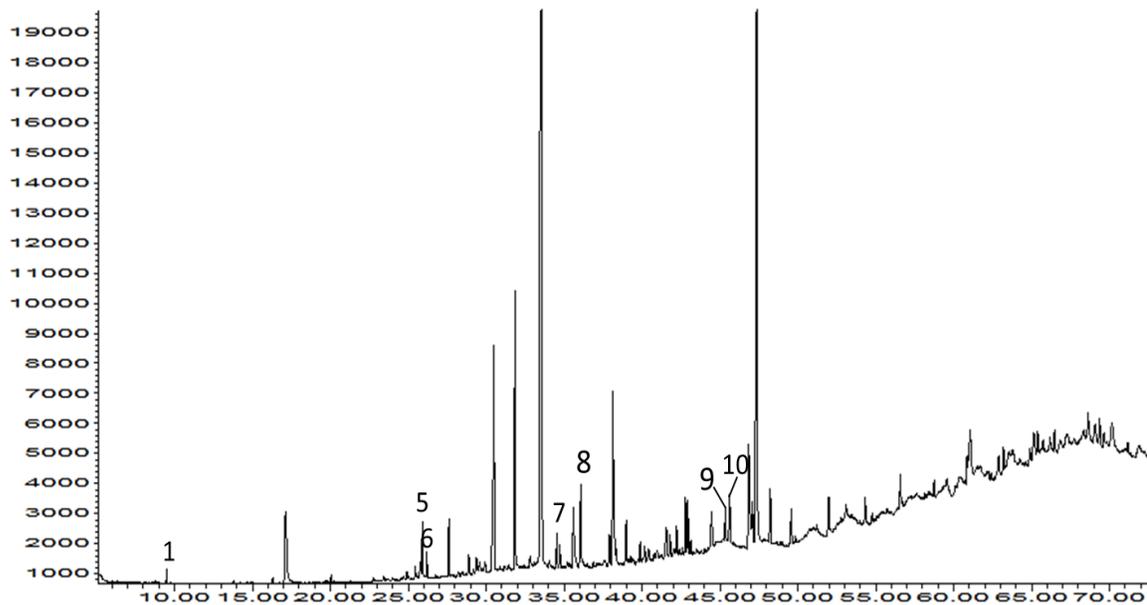
Muestra 650 °C (C)



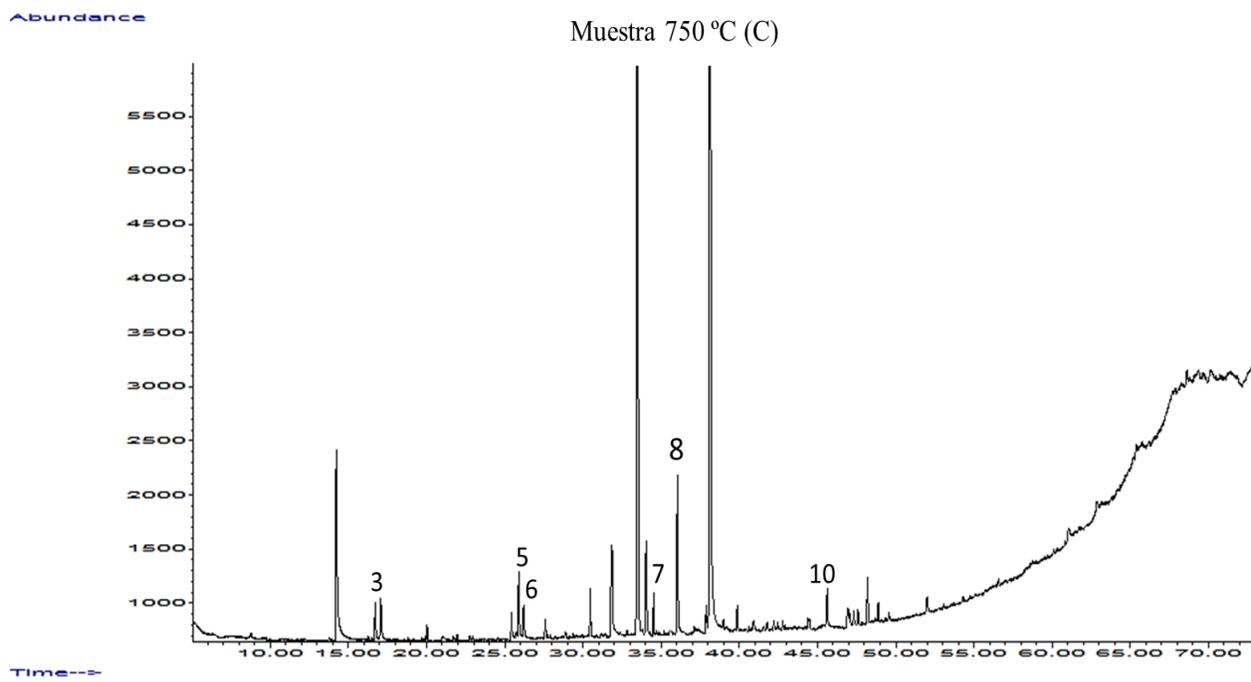
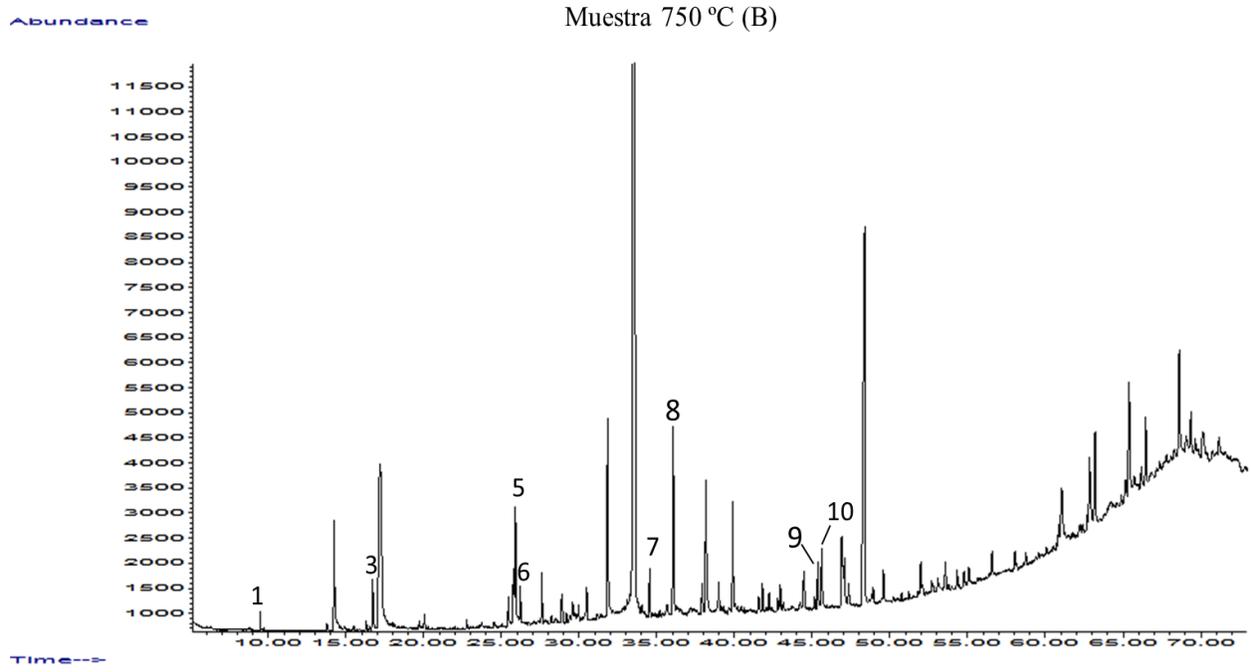
Time-->

Abundance

Muestra 750 °C (A)



Time-->

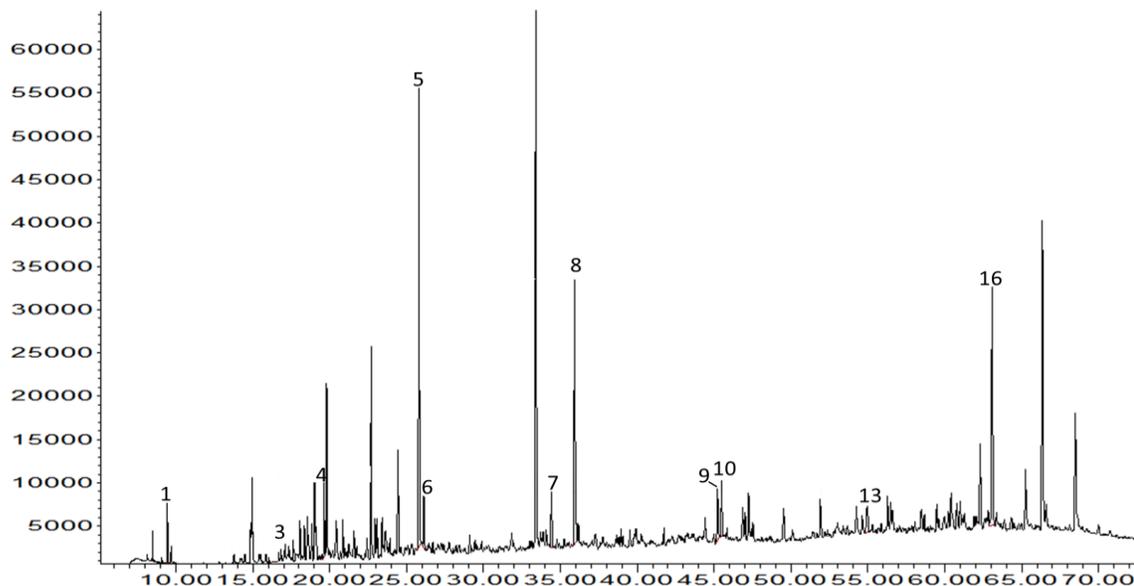


Apéndice 8. Cromatogramas de las muestras despolimerizadas con NMP.

1: Naftaleno; 2: Acenaftileno; 3: Acenafteno; 4: Fluoreno; 5: Fenantreno; 6: Antraceno; 7: Fluoranteno; 8: Pireno; 9: Benzo[a]antraceno; 10: Criseno; 11: Benzo[b]fluoranteno; 12: Benzo[k]fluoranteno; 13: Benzo[a]pireno; 14: Indeno[1,2,3-c,d]pireno; 15: Dibenzo[a,h]antraceno; 16: Benzo[g,h,i]perileno.

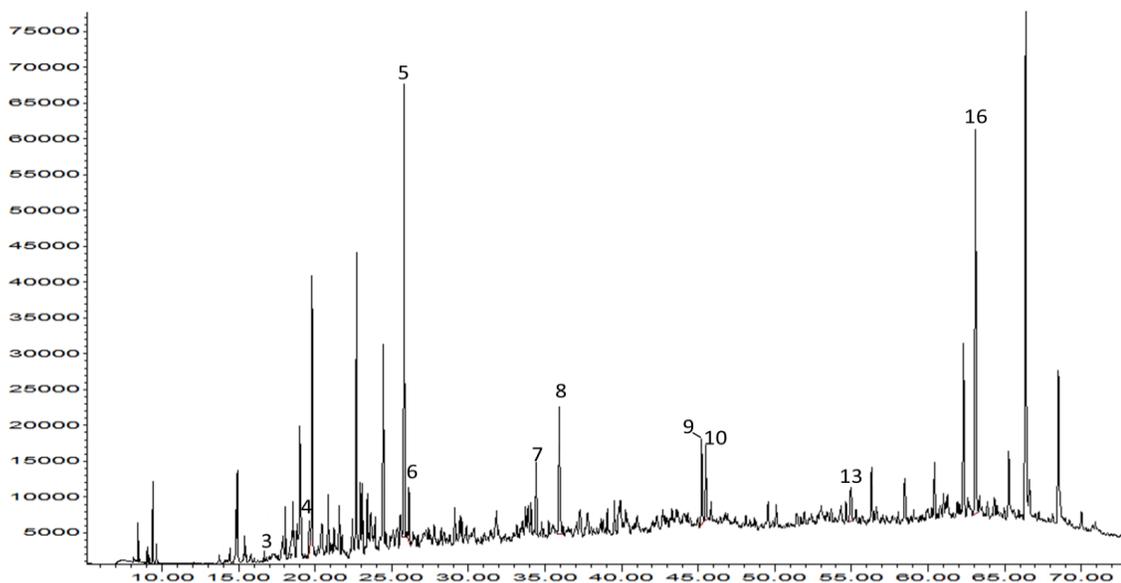
Abundance

Muestra fresca (A) (NMP)



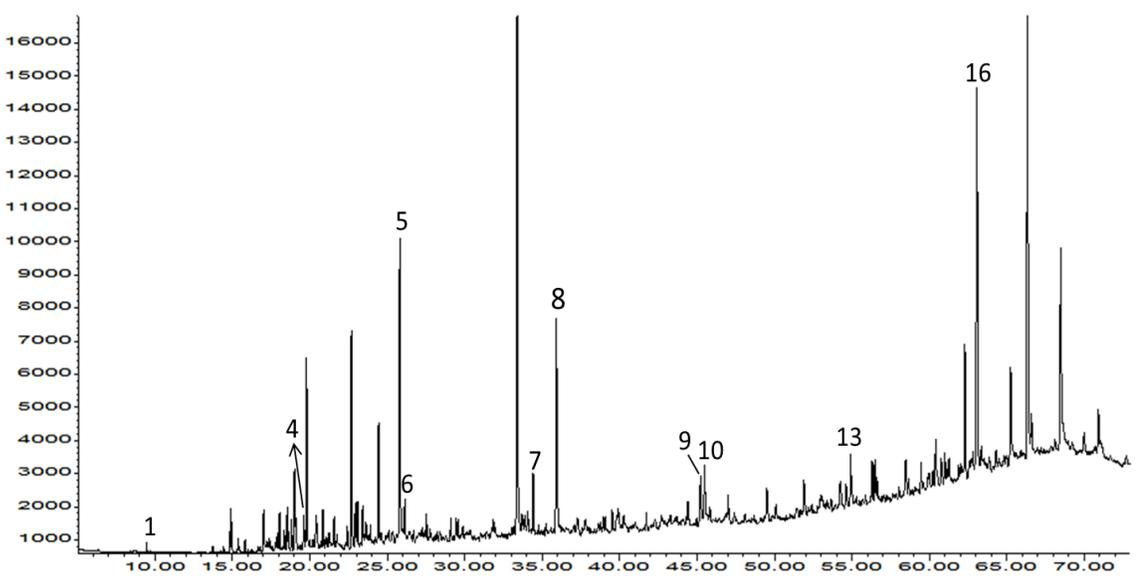
Abundance

Muestra fresca (B) (NMP)



Abundance

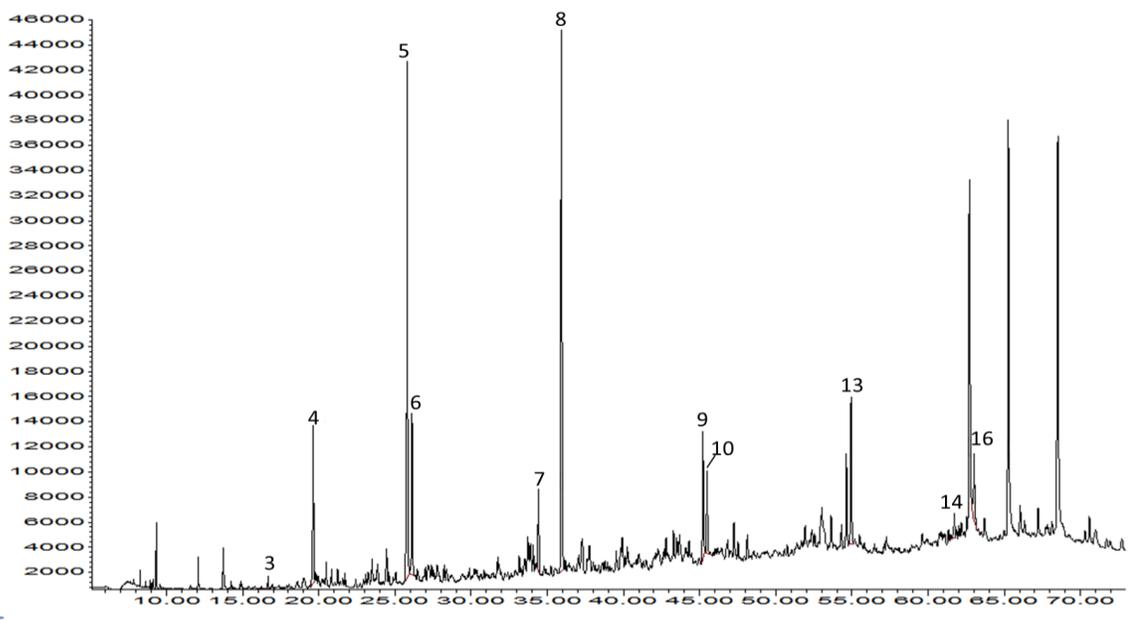
Muestra fresca (C) (NMP)



Time-->

Abundance

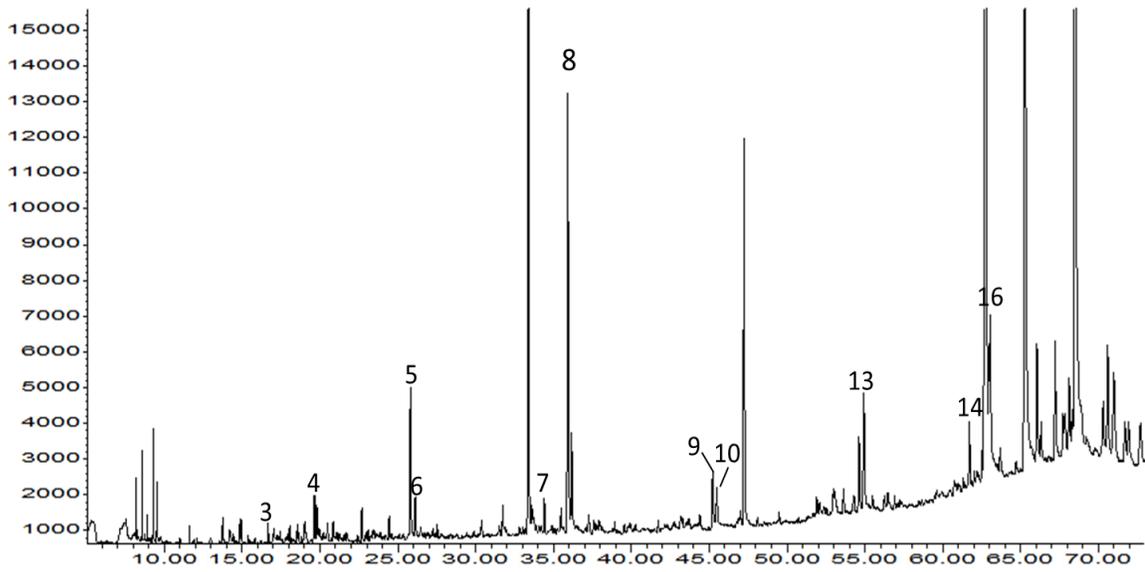
Muestra 450 °C (A) (NMP)



Time-->

Abundance

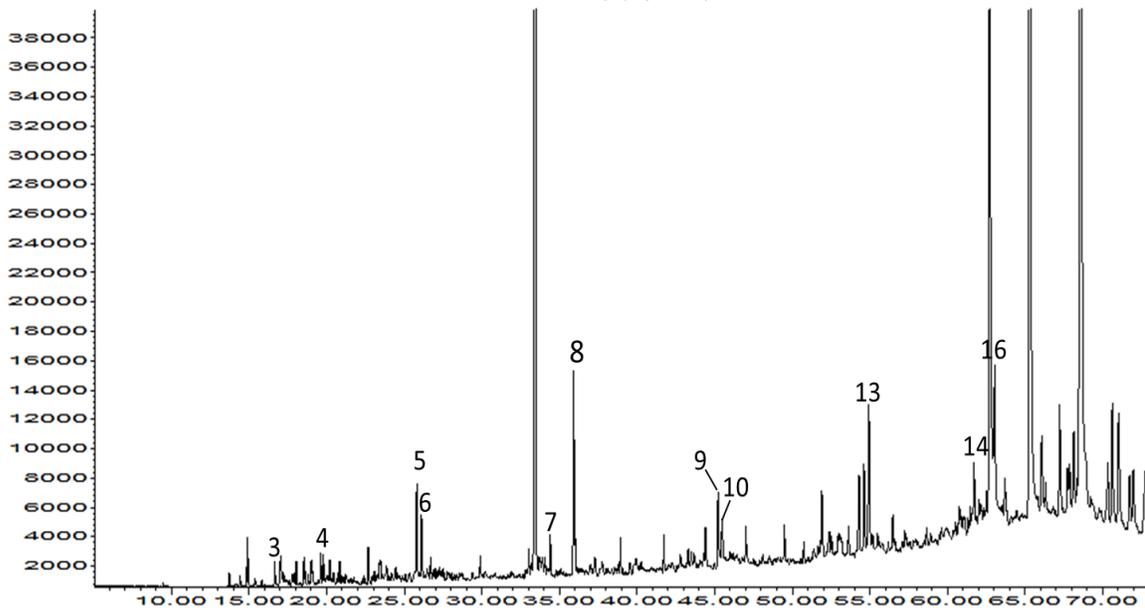
Muestra 450 °C (B) (NMP)



Time-->

Abundance

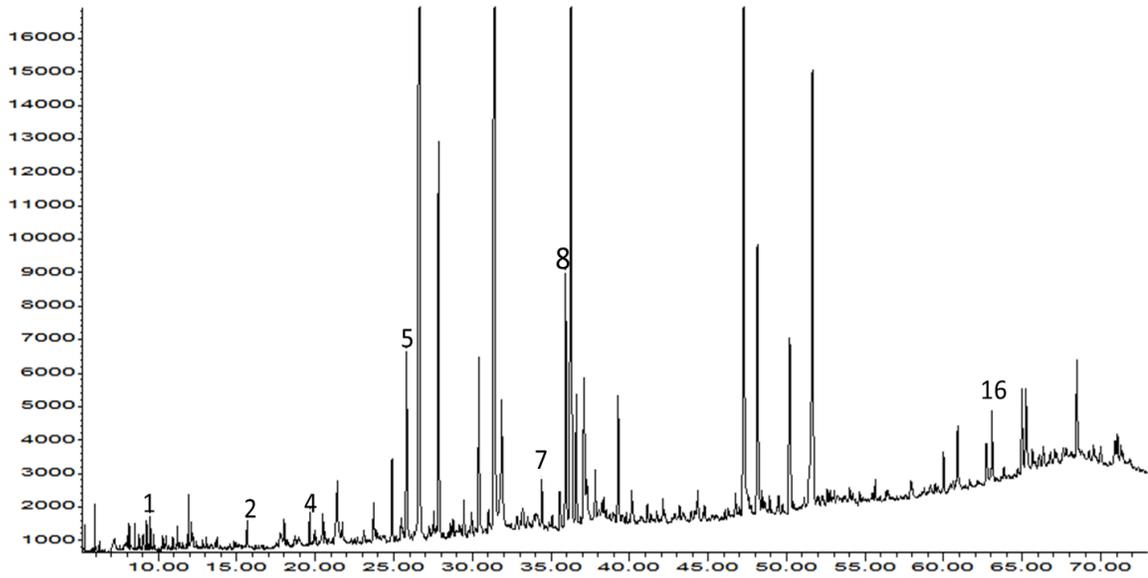
Muestra 450 °C (C) (NMP)



Time-->

Abundance

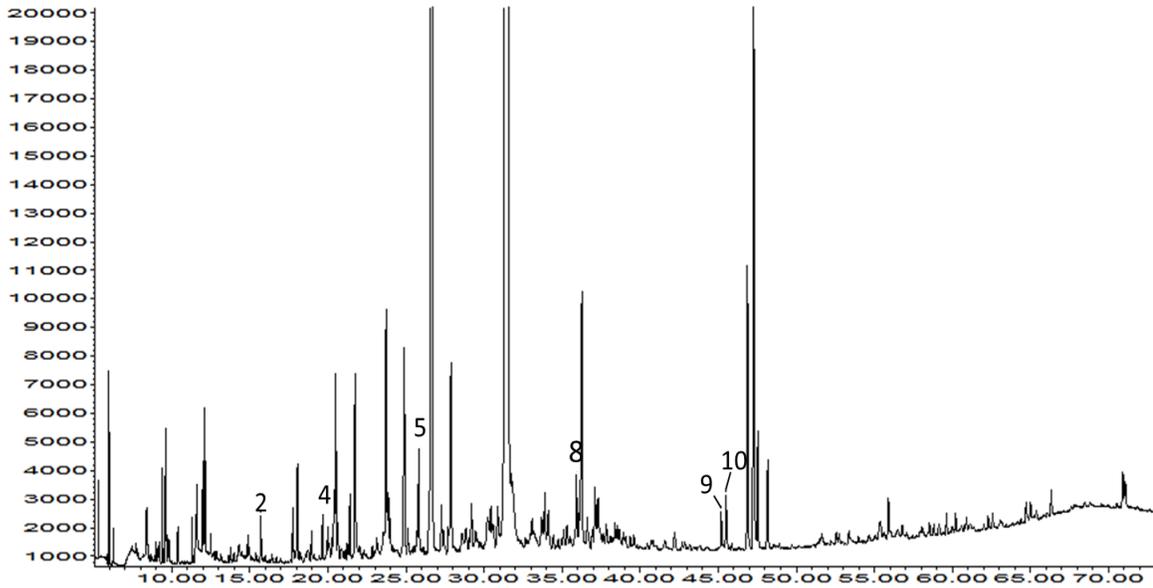
Muestra 550 °C (A) (NMP)



Time-->

Abundance

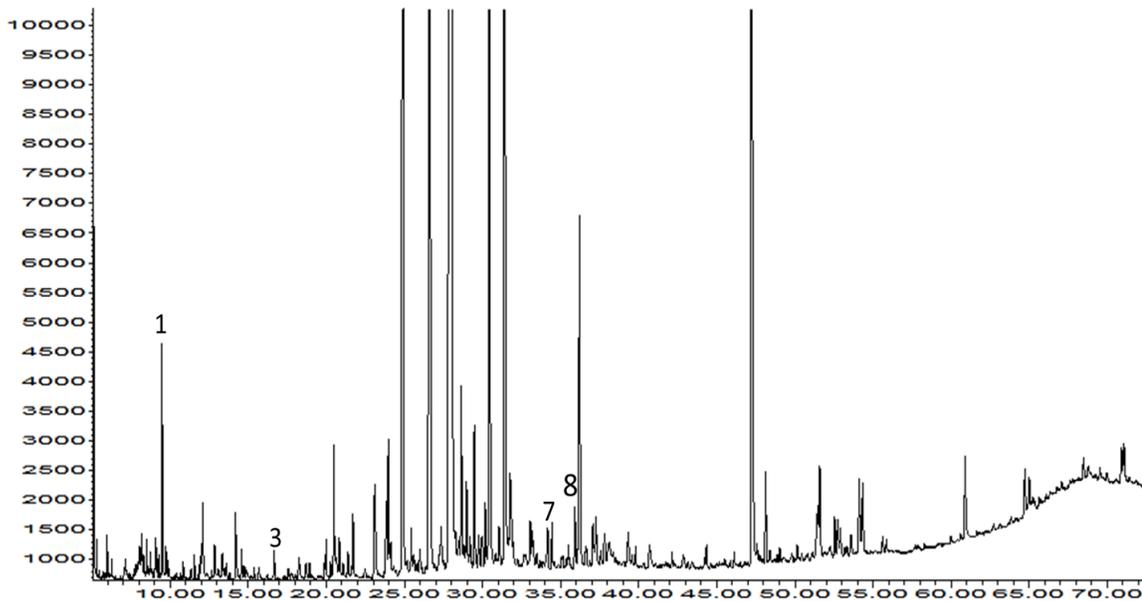
Muestra 550 °C (B) (NMP)



Time-->

Abundance

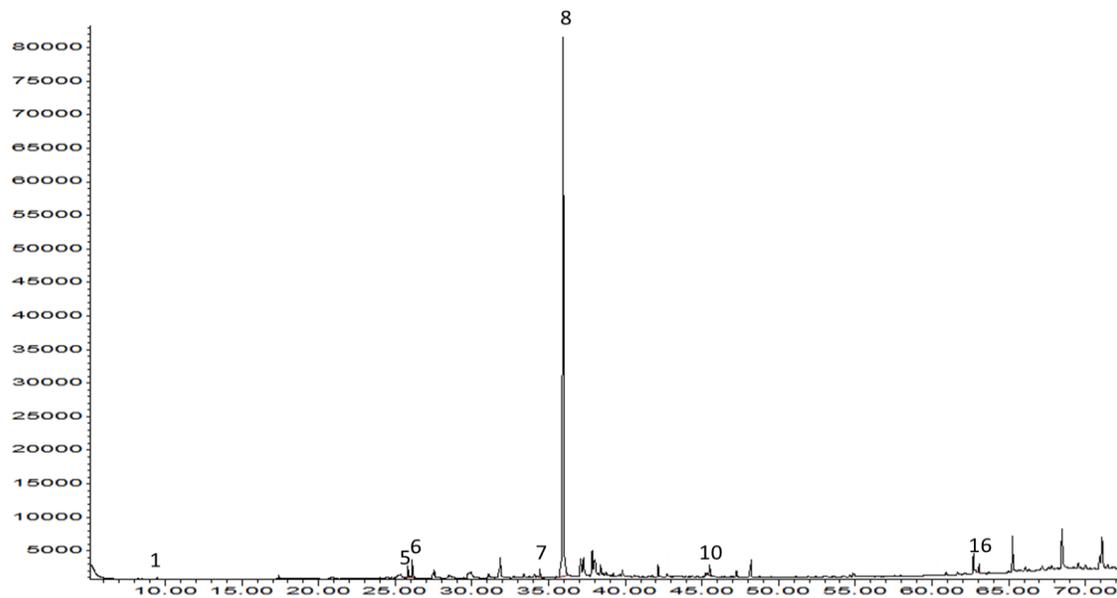
Muestra 550 °C (C) (NMP)



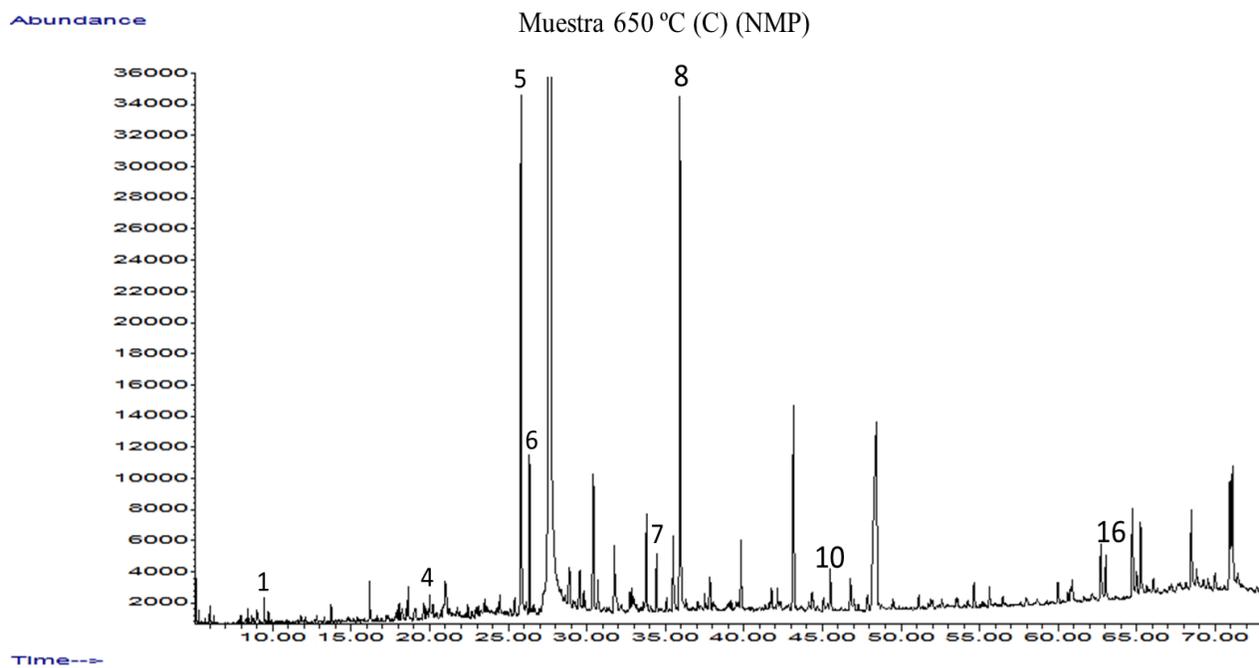
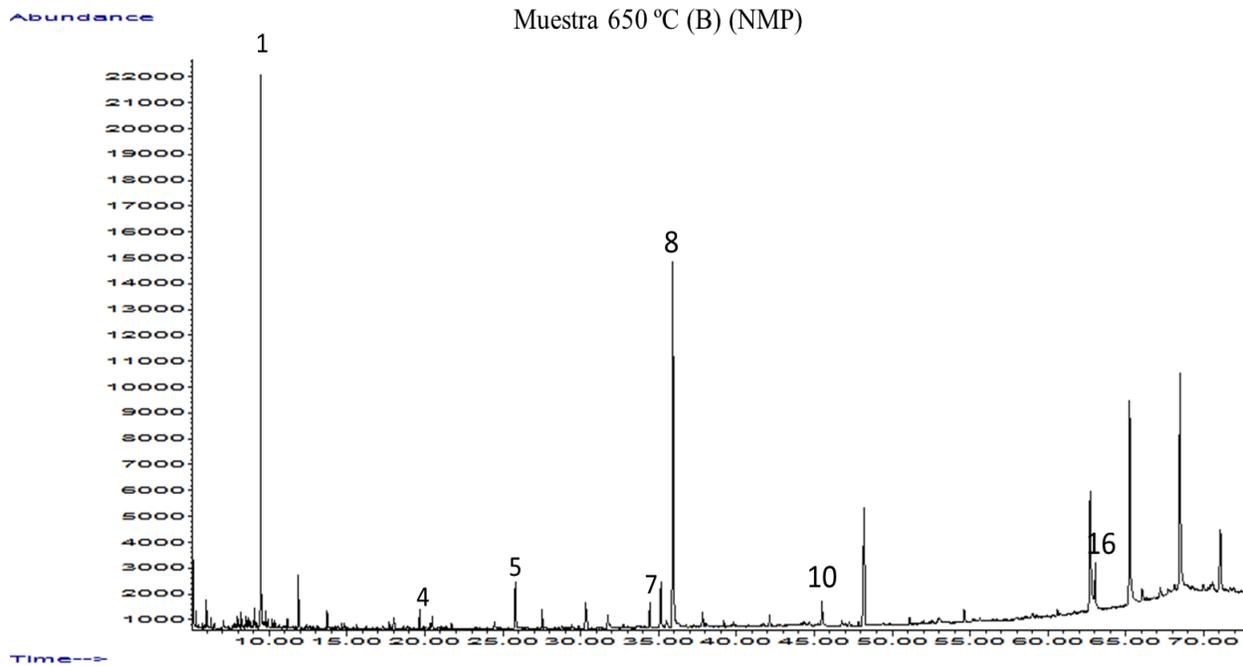
Time-->

Abundance

Muestra 650 °C (A) (NMP)

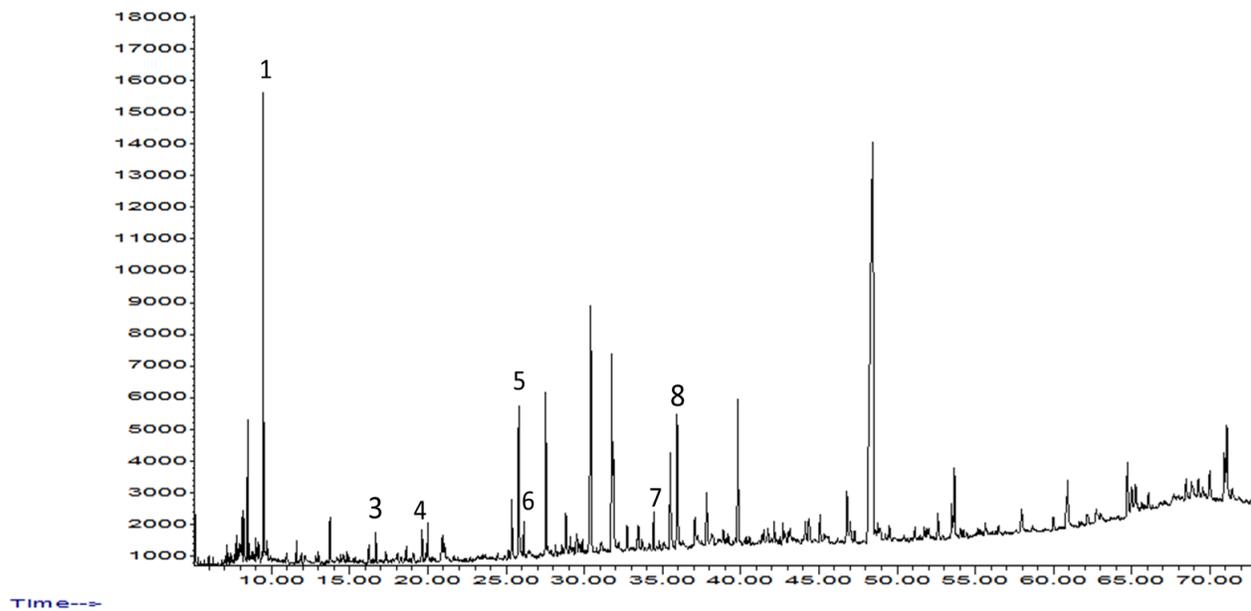


Time-->



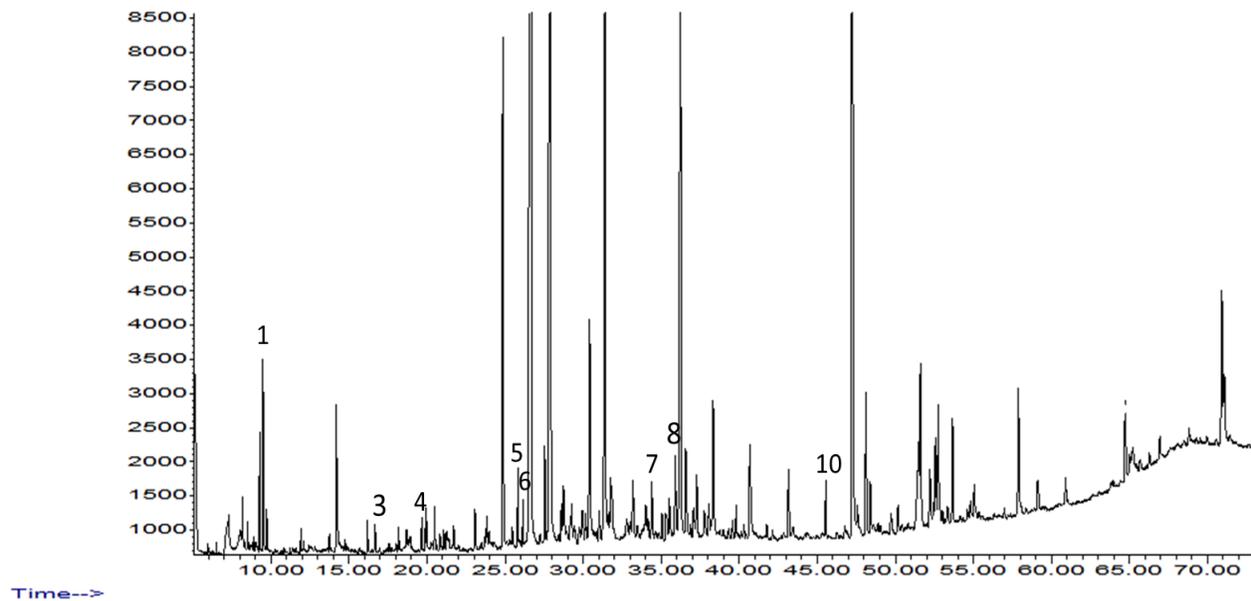
Abundance

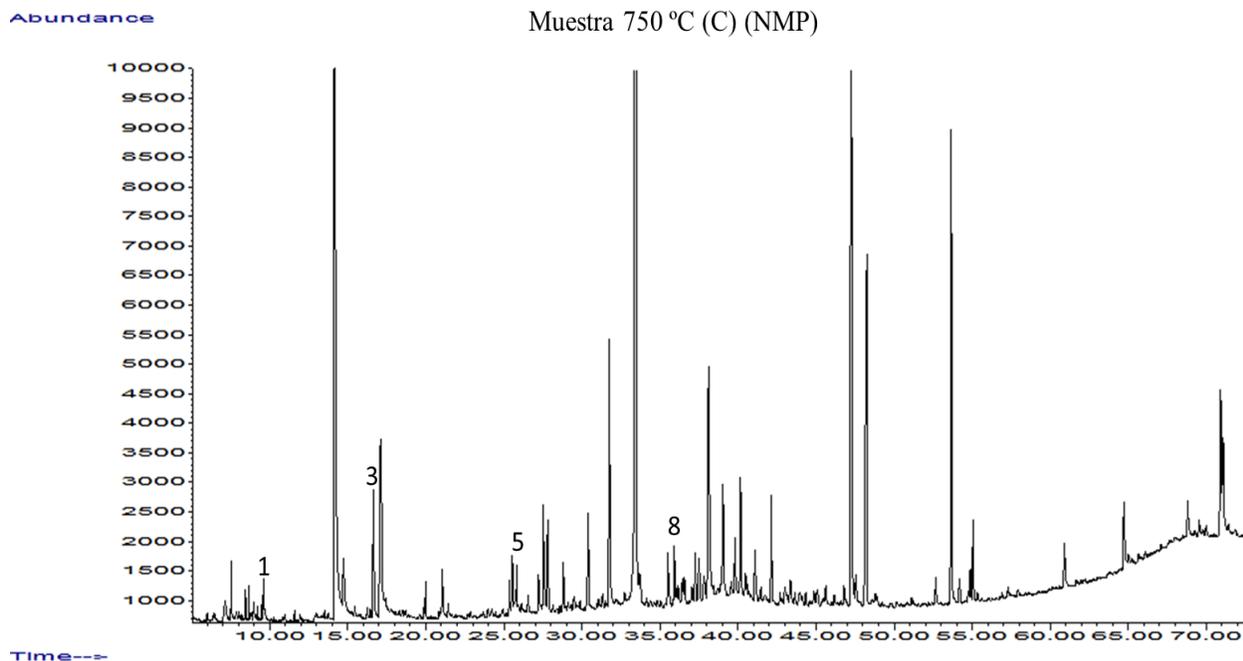
Muestra 750 °C (A) (NMP)



Abundance

Muestra 750 °C (B) (NMP)





Apéndice 9. Dilución de las muestras, sometidas a extracción secuencial, al ser inyectadas al cromatógrafo de gases.

Muestra	Sin NMP	Con NMP
	Dilución en diclorometano (± 0.001 mL)	
550 °C (A)	0,2	1
550 °C (B)	0,2	1
550 °C (C)	0,2	1
650 °C (A)	0,2	0,2
650 °C (B)	0,2	0,2
650 °C (C)	0,2	0,2
750 °C (A)	0,2	0,2
750 °C (B)	0,2	1
750 °C (C)	0,2	1

Apéndice 10. Corrección por dilución.

Muestra	Área de los 16 HAP (SIN NMP)							
	Naftaleno	Acenafteno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno
550 °C A	463	----	1509	301	----	1737	----	689
550 °C B	1115	42,8	1293	35	----	1245	----	913
550 °C C	531	161,2	411	21	----	2802	----	226
650 °C A	----	----	829	266	308	1342	----	573
650 °C B	----	----	735	24,4	315	1464	----	783
650 °C C	----	----	568	983	2119	6029	----	5866
750 °C A	66,6	----	1119	104,8	453	1938	219	1046
750 °C B	114,8	714	1515	128,6	454	3779	370	874
750 °C C	----	235	513	217	66,4	1479	----	182,2

---- No detectado

Muestra	Área de los 16 HAP (CON NMP)										
	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[g,h,i]perileno
550 °C A	2259	1052	----	1501	24911	----	3279	35503	----	----	4657
550 °C B	----	4120	----	3554	16362	----	----	8482	4076	7173	----
550 °C C	8879	----	572	----	----	----	1278	2956	----	----	----
650 °C A	124,4	----	----	----	1504	1829	633	80068	----	1866	590
650 °C B	9199	----	----	147	1594	----	483	12806	----	441	285
650 °C C	377	----	----	1042	27806	673	2446	32019	----	1032	551
750 °C A	6373	----	138,0	479	4549	292	538	4585	----	----	----
750 °C B	6531	----	914	734	1739	807	1858	4746	----	556	----
750 °C C	678	----	9635	----	669	----	----	288	----	----	----

---- No detectado

Apéndice 11. Prueba Q de Dixon de valores atípicos.

Prueba de valores atípicos: Muestra fresca

Acenafteno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C4	3	0,341	0,932	0,932	1,175	0,71	0,274

Variable	Fila	Valor atípico
C4	2	0,340959

Fluoreno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C5	3	1,060	2,370	2,370	2,780	0,76	0,220

Variable	Fila	Valor atípico
C5	2	1,06

Fenantreno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C3	3	15,39	28,45	28,45	32,14	0,78	0,202

Variable	Fila	Valor atípico
C3	2	15,3883

Antraceno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C4	3	1,579	4,137	4,137	4,229	0,97	0,029

Variable	Fila	Valor atípico
C4	2	1,57915

Fluoranteno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	3	2,60	5,49	5,49	5,82	0,90	0,089

Variable	Fila	Valor atípico
C2	2	2,59619

Pireno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	3	20,4	25,9	25,9	68,5	0,89	0,100

Variable	Fila	Valor atípico
C2	2	68,4878

Benzo[a]antraceno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	3	1,98	5,89	5,89	6,42	0,88	0,105

Variable	Fila	Valor atípico
C2	2	1,98364

Criseno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	3	2,08	5,24	5,24	5,94	0,82	0,163

Variable	Fila	Valor atípico
C2	2	2,08042

Benzo[a]pireno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C3	3	0,677	2,615	2,615	2,654	0,98	0,017

Variable	Fila	Valor atípico
C3	2	0,676524

Benzo[g,h,i]perileno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C3	3	5,76	17,37	17,37	19,12	0,87	0,115

Variable	Fila	Valor atípico
C3	2	5,76342

Prueba de valores atípicos: Muestra 450 °C

Naftaleno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más pequeño o más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	5	0,024	0,225	0,790	2,036	0,62	0,123

Variable	Fila	Valor atípico
C2	5	2,03618

Fluoreno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	5	1,480	1,773	2,522	4,194	0,62	0,063

Variable	Fila	Valor atípico
C2	4	4,19382

Antraceno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C2	5	4,88	5,51	8,92	11,75	0,41	0,247

Variable	Fila	Valor atípico
C2	4	11,7545

Fluoranteno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C3	5	1,787	2,388	3,416	4,659	0,43	0,221

Variable	Fila	Valor atípico
C3	4	4,65894

Benzo[a]antraceno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna atípico El valor más pequeño o más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C5	5	6,62	8,88	11,27	14,37	0,40	0,262

Variable	Fila	Valor atípico
C5	4	14,3748

Criseno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal

Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico

Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
C3	5	4,120	4,220	6,669	8,988	0,48	0,172

Variable	Fila	Valor atípico
C3	4	8,98764

Prueba de valores atípicos: Muestra 750 °C

Naftaleno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	4,86	25,72	25,72	29,40	0,85	0,133

Variable	Fila	Valor atípico
750	3	4,85583

Acenafteno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	0,6	6,3	6,3	70,7	0,92	0,070

Variable	Fila	Valor atípico
750	3	70,6903

Fenantreno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	8,46	12,59	12,59	25,88	0,76	0,219

Variable	Fila	Valor atípico
750	1	25,8771

Antraceno

Hipótesis nula normal Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más grande de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Mín.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	1,554	1,813	1,813	3,622	0,87	0,110

Variable	Fila	Valor atípico
750	2	3,62156

Pireno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Min.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	12,66	29,79	29,79	33,00	0,84	0,141

Variable	Fila	Valor atípico
750	3	12,6567

Criseno

Hipótesis nula Todos los valores de los datos provienen de la misma población normal
Hipótesis alterna El valor más pequeño de los datos es un valor atípico
Nivel de significancia $\alpha = 0,3$

Variable	N	Min.	x[2]	x[N-1]	Máx.	r10	P
750	3	1,30	4,78	4,78	5,54	0,82	0,161

Variable	Fila	Valor atípico
750	3	1,30491

Apéndice 12. Rango intercuartil de los datos normalizados.

HAP	Rango intercuartil (Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				
	Fresca	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	(0,17 - 0,49)	(0,22 - 0,79)	(2,89 - 27,85)	(0,29 - 16,48)	(15,31 - 27,56)
Acenaftileno	-----	-----	(2,45 - 6,68)	-----	-----
Acenafteno	(0,64 - 1,05)	(1,00 - 1,19)	(1,08 - 3,07)	-----	(3,47 - 38,50)
Fluoreno	(1,72 - 2,57)	(1,77 - 2,52)	(2,31 - 5,95)	(0,69 - 1,03)	(2,35 - 2,68)
Fenantreno	(21,29 - 30,29)	(6,22 - 12,25)	(18,11 - 35,08)	(5,42 - 23,45)	(10,53 - 19,25)
Antraceno	(2,89 - 4,19)	(5,51 - 8,92)	(0,56 - 0,95)	(1,00 - 2,12)	(1,68 - 2,72)
Fluoranteno	(4,05 - 5,66)	(2,39 - 3,42)	(2,83 - 6,37)	(1,94 - 4,05)	(2,50 - 6,74)
Pireno	(23,13 - 47,18)	(32,97 - 48,61)	(25,95 - 39,88)	(47,19 - 70,49)	(21,22 - 31,39)
Benzo[a]antraceno	(3,93 - 6,15)	(8,88 - 11,27)	--	-----	(1,11 - 1,32)
Criseno	(3,66 - 5,59)	(4,22 - 6,67)	(1,07 - 8,92)	(3,52 - 6,14)	(3,04 - 5,16)
Benzo[a]pireno	(1,65 - 2,64)	(13,60 - 16,73)	-----	-----	-----
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	-----	(1,52 - 2,89)	-----	-----	-----
Benzo[g,h,i]perileno	(11,55 - 18,24)	(2,20 - 3,38)	--	(0,65 - 0,83)	-----

----- No detectado

-- Indeterminado

Apéndice 13. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados en las muestras estudiadas con NMP.

Muestra	(Área HAP /Área total HAP)x100 (%)												
	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a] antraceno	Criseno	Benzo[a] pireno	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Benzo[g,h,i] perileno
Fresca A	2,01	----	0,44	4,99	31,61	3,77	4,15	20,23	4,60	5,02	3,39	----	19,79
Fresca B	----	----	0,50	2,40	29,87	3,43	4,92	10,64	6,52	6,39	4,51	----	30,80
Fresca C	0,37	----	----	1,69	23,09	2,38	5,07	19,44	4,79	4,97	4,25	----	33,94
450 °C A	----	----	0,50	7,29	25,32	8,42	3,92	28,63	6,89	4,82	8,54	1,26	4,41
450 °C B	----	----	0,74	3,31	13,27	3,74	2,86	41,96	5,76	3,98	12,27	2,73	9,38
450 °C C	----	----	1,36	1,97	9,01	7,26	3,19	25,51	8,90	5,87	18,95	4,73	13,26
550 °C A	3,09	1,44	----	2,05	34,05	----	4,48	48,53	----	----	----	----	6,36
550 °C B	----	9,41	----	8,12	37,38	----	----	19,38	9,31	16,39	----	----	----
550 °C C	64,88	----	4,18	----	----	----	9,34	21,60	----	----	----	----	----
650 °C A	0,14	----	----	----	1,74	2,11	0,73	92,44	----	2,15	----	----	0,68
650 °C B	36,86	----	----	0,59	6,39	----	1,94	51,31	----	1,77	----	----	1,14
650 °C C	0,57	----	----	1,58	42,16	1,02	3,71	48,55	----	1,56	----	----	0,83
750 °C A	37,59	----	0,81	2,82	26,8	1,72	3,18	27,04	----	----	----	----	----
750 °C B	36,51	----	5,11	4,10	9,72	4,51	10,39	26,53	----	3,11	----	----	----
750 °C C	6,02	----	85,49	----	5,94	----	----	2,56	----	----	----	----	----

---- No detectado

Apéndice 14. Mediana y rango intercuartílico de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras estudiadas con NMP.

Mediana

HAP	(Área HAP /Área total HAP)x100 (%)				
	Fresca	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	1,19	----	33,98	0,57	36,52
Acenaftileno	----	----	5,43	----	----
Acenafteno	0,47	0,74	4,18	----	5,11
Fluoreno	2,40	3,31	5,09	1,08	3,46
Fenantreno	29,87	13,27	35,72	6,39	9,72
Antraceno	3,43	7,26	----	1,57	3,12
Fluoranteno	4,92	3,19	6,91	1,94	6,78
Pireno	19,44	28,63	21,60	51,31	26,54
Benzo[a]antraceno	4,79	6,89	9,31	----	----
Criseno	5,02	4,82	16,39	1,77	3,11
Benzo[a]pireno	4,25	12,27	----	----	----
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	----	2,73	----	----	----
Benzo[g,h,i]perileno	30,80	9,38	6,37	0,83	----

---- No detectado

RIQ: Rango intercuartil

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)				
	Fresca	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	(0,78 - 1,60)	----	(18,54 - 49,43)	(0,36 - 18,72)	(21,27 - 3705)
Acenaftileno	----	----	(3,43 - 7,42)	----	----
Acenafteno	(0,46 - 0,49)	(0,62 - 1,05)	--	----	(2,96 - 45,30)
Fluoreno	(2,05 - 3,70)	(2,64 - 5,30)	(3,57 - 6,60)	(0,84 - 1,33)	(3,14 - 3,78)
Fenantreno	(26,48 - 30,74)	(11,14 - 19,29)	(34,88 - 36,55)	(4,06 - 24,28)	(7,83 - 18,28)
Antraceno	(2,91 - 3,60)	(5,50 - 7,84)	----	(1,29 - 1,84)	(2,42 - 3,81)
Fluoranteno	(4,53 - 4,99)	(3,02 - 3,55)	(5,70 - 8,12)	1,33 - 2,82)	(4,98 - 8,59)
Pireno	(15,04 - 19,84)	(27,07 - 35,30)	(20,49 - 35,06)	(49,93 - 71,88)	(14,55 - 26,79)
Benzo[a]antraceno	(4,70 - 5,66)	(6,32 - 7,89)	--	----	----
Criseno	(5,00 - 5,71)	(4,40 - 5,34)	--	(1,67 - 1,96)	--
Benzo[a]pireno	(3,82 - 4,39)	(10,41 - 15,61)	----	----	----
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	----	(2,00 - 3,73)	----	----	----
Benzo[g,h,i]perileno	(25,29 - 32,37)	(6,90 - 11,32)	--	(0,76 - 0,99)	----

---- No detectado

-- Indeterminado

Apéndice 15. Resultados normalizados del área de los picos de los HAP detectados en las muestras de 550 °C - 750 °C sin NMP.

Muestra	(Área HAP /Área total HAP)x100 (%)							
	Naftaleno	Acenafteno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno
550 °C A	9,85	-----	32,12	6,40	-----	36,97	-----	14,67
550 °C B	22,50	0,86	26,04	7,19	-----	25,08	-----	18,37
550 °C C	12,23	3,71	9,47	4,85	-----	64,53	-----	5,20
650 °C A	-----	-----	25,00	8,02	9,28	40,44	-----	17,26
650 °C B	-----	-----	22,14	0,73	9,48	44,08	-----	23,56
650 °C C	-----	-----	27,49	4,75	10,24	29,15	-----	28,36
750 °C A	1,35	-----	22,62	2,12	9,16	39,18	4,43	21,15
750 °C B	1,44	8,98	19,06	1,62	5,71	47,54	4,65	11,00
750 °C C	-----	8,73	19,04	8,06	2,47	54,94	-----	6,77

----- No detectado

Apéndice 16. Mediana y rango intercuartílico de las áreas normalizadas de los HAP en las muestras de 550 °C - 750 °C sin NMP.

Mediana

HAP	(Área HAP /Área total HAP)x100 (%)		
	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	12,23	-----	1,40
Acenafteno	2,29	-----	8,86
Fenantreno	26,04	25,00	19,06
Antraceno	6,40	4,75	2,12
Fluoranteno	-----	9,48	5,71
Pireno	36,97	40,44	47,54
Benzo[a]antraceno	-----	-----	4,54
Criseno	14,67	23,56	11,00

----- No detectado

RIQ: Rango intercuartil

HAP	(Área HAP/Área total HAP)x100 (%)		
	550 °C	650 °C	750 °C
Naftaleno	(11,04 - 17,34)	----	(1,37 - 1,42)
Acenafteno	(1,57 - 3,00)	----	(8,80 - 8,92)
Fenantreno	(17,76 - 29,08)	(23,57 - 26,25)	(19,05 - 20,84)
Antraceno	(5,63 - 6,79)	(2,74 - 6,38)	(1,87 - 5,09)
Fluoranteno	----	(9,38 - 9,86)	(4,09 - 7,43)
Pireno	(31,02 - 50,75)	(34,80 - 42,26)	(43,36 - 51,24)
Benzo[a]antraceno	----	----	(4,49 - 4,60)
Criseno	(9,93 - 16,52)	(20,41 - 25,96)	(8,88 - 16,08)

---- No detectado

Apéndice 17. Mediana de las áreas normalizadas de los HAP según el número de anillos en las muestras de 550 °C - 750 °C sin y con NMP.

Temp (°C)	Mediana (Área HAP /Área total HAP)x100 (%)									
	Sin NMP					Con NMP				
	2 anillos	3 anillos	4 anillos	5 anillos	6 anillos	2 anillos	3 anillos	4 anillos	5 anillos	6 anillos
550	12,23	34,72	51,63	----	----	33,98	50,41	54,21	----	6,37
650	----	29,75	73,49	----	----	0,57	9,04	55,02	----	0,83
750	1,40	30,03	68,79	----	----	36,52	21,42	36,43	----	----

---- No detectado