

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA

PROYECTO GEOQUÍMICO



**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICICLICOS (HAP) EN CARBONES VENEZOLANOS DE
DISTINTO RANGO Y ORIGEN**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Johan
Alberto Escobar Tarazona para
optar al título de Licenciado en
Geoquímica

Caracas, Octubre de 2018

*Dedicado a:
La Memoria de mi Padre*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

A la ilustre **Universidad Central de Venezuela**, institución que me ha formado y brindado las condiciones necesarias para crecer no solo académica sino personalmente. Gracias por tantos años de continuos aprendizajes y momentos que quedarán grabados para siempre en mi memoria.

A mis tutores, la profesora **Katya Reategui** y el profesor **Carlos Barrios**, por su confianza y asesoría durante la realización de este proyecto, sin duda alguna las palabras se quedan cortas para describir la inmensa admiración que siento hacia ustedes no solo como profesionales sino también como personas, Muchas gracias por su apoyo incondicional.

A los profesores **Williams Meléndez, Laura Torres, Alessia Bastianoni, Luis Feo, Elisa Ochoa Santiago Marrero, Patricia Lugo y Bernardo Leal** por su apoyo a lo largo de la carrera y por contribuir enormemente en mi aprendizaje y en la formación de muchos valores durante todo el tiempo vivido en la Universidad.

Al personal de los laboratorios de Geoquímica Orgánica 201, Plasma, Ambiental, Suelos e Hidrogeoquímica, profesores, técnicos, pasantes, tesistas muy en especial a **Erika, Jenifer, Robert** el señor **Fernando** y **Arturo** por todo el tiempo invertido en mí no solo en la ejecución de este proyecto sino como verdaderas amistades.

A los nuevos profesores y grandes amigos **Ronald Cuenca, Génesis Chacón y Fernanda Casanova**, por estar siempre al pendiente de mí y por pasar tan buenos momentos juntos, sin duda alguna son personas con las que me gusta mucho convivir y demás está decirles el gran afecto y respeto que siento hacia ustedes.

A mis amigos de la carrera **Fabio, Jorge, María José, Anguielen, Miguelangel, Sabrina, Madaly, Viviana, Ana, Reiwil, Aury y Maria Alejandra**, por tantos momentos gratos, por mantenerse a mi lado y por sus grandes consejos que de alguna u otra forma han permitido mi crecimiento personal y profesional. Un especial agradecimiento a **Kleismar**, por su apoyo durante tantos momentos de

angustia, por soportarme y ser para mí una persona en la que siempre he podido confiar, a ti un millón de gracias.

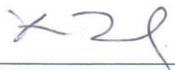
A **Anthony, Anderson y Ronny** por ser tan buenos amigos y hacer que las cosas malas no lo parezcan tanto.

A mis Padres **Nubia y Carlos**, así como a mi tío **Yovani** por el apoyo incondicional brindado no solo durante la carrera sino a lo largo de mi vida, gracias por darme tantos valores y la oportunidad de seguir mis sueños, han sido y serán por siempre el motivo de mis logros, Muchas gracias.

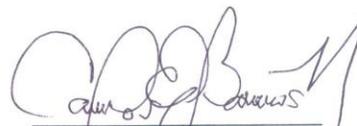
Por último, quiero dar el mayor de los agradecimientos a **Dios** por permitirme vivir esta etapa al lado de personas maravillosas y por la experiencia que he obtenido a lo largo de estos años de carrera.

Acta

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado. "**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS (HAP) EN CARBONES VENEZOLANOS DE DISTINTO RANGO Y ORIGEN**". Presentado por el Br. Johan Escobar, 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. Carlos Barrios
(Tutor)



Prof. Alessia Bastianoni
(Jurado)



Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)

RESUMEN

Con la finalidad de evaluar la concentración y el comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), listados como contaminantes prioritarios por la agencia de protección ambiental de los Estados unidos (US EPA) en muestras de carbón con diferente grado de madurez, ambiente de depositación y edad, se estudiaron 13 muestras de carbón provenientes de las cuencas carboníferas de Venezuela en su región occidental y oriental correspondientes a las formaciones Urumaco, Marcelina, Matatere, Cerro Pelado, El Paraíso, Quebradón y Naricual además de una muestra proveniente de la zona carbonífera de Cundinamarca, Colombia. Para ello se pulverizaron las muestras y se sometieron a extracción mediante el sistema Randall utilizando diclorometano como solvente extractor para obtener la fracción de hidrocarburos totales extraíbles (HTE). Posterior a ello se separó la fracción de hidrocarburos aromáticos extraíble de los extractos a través de la técnica de cromatografía líquida de columna y los EPA-HAP fueron analizados mediante la técnica de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM). Por último, para la identificación de estos compuestos se empleó una comparación de los tiempos de retención de los EPA-HAP en las muestras de carbón con respecto a los tiempos de retención de un patrón certificado NIST 1647e para posteriormente cuantificar estas especies a través de una curva de calibración en el rango de concentraciones de 0,004 a 11,5 mg/Kg

A partir de los resultados, se obtuvo que el total de EPA-HAP varió con el rango del carbón entre 1 mg/Kg a 52 mg/Kg con una media aritmética de 18,3 mg/Kg describiendo una tendencia hacia una curva en forma de campana (distribución unimodal) y con un máximo rendimiento hacia el rango de carbón bituminoso alto volátil. A su vez las distribuciones de estas especies también sufrieron variaciones en función de la madurez del carbón, las cuales pueden verse afectadas a su vez por variables como el origen y edad del mismo sobre todo para carbones de menor grado de madurez, en este sentido se encontró una mayor abundancia de HAP de alto peso molecular (4-6 anillos) para carbones en el rango de bituminoso bajo volátil hasta antracita, mientras que para bituminoso alto volátil predominaron los HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos) por su parte para lignitos y sub-bituminosos no hay una tendencia de abundancia con respecto a un grupo de HAP en particular.

Palabras clave: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), carbón, rango, origen, edad.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. CARBÓN MINERAL: DEFINICIÓN	5
2.1.1. PROCESOS DE FORMACIÓN DEL CARBÓN	5
2.1.3. CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN.....	8
2.1.4. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CARBÓN.....	12
2.1.4.1. ESTRUCTURAS AROMÁTICAS EN EL CARBÓN	14
2.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP).....	16
2.2.1 RELACIÓN DE LOS HAP CON RESPECTO A LA COMPOSICIÓN Y MADUREZ DEL CARBÓN.....	17
2.3. ANTECEDENTES	20
2.5. MARCO GEOLÓGICO.....	24
2.5.1. Formación Urumaco (Mioceno superior)	26
2.5.2. Formación Cerro Pelado (Mioceno Medio).....	26
2.5.3. Formación El Paraíso (Oligoceno Medio)	27
2.5.4. Formación Marcelina (Paleoceno).....	28
2.5.5. Formación Matatere (Paleoceno).....	29
2.5.6. Formación Naricual (Oligoceno-Mioceno).....	30
2.5.7. Formación Quebradón (Mioceno).....	31
3. MARCO METODOLÓGICO.....	34
3.1. SELECCIÓN DE MUESTRAS	35
3.1.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y ANÁLISIS INMEDIATOS	37
3.2. ANÁLISIS DE LOS HAP	38
3.2.1. EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA O HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES.....	38
3.2.2. SEPARACIÓN DE FRACCIONES DEL EXTRACTO ORGÁNICO	40
3.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS HAP	42
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4.1 ANÁLISIS INMEDIATOS.....	45
4.2 FRACCIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES (HTE) E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EXTRAÍBLES (HAE).....	48
4.3 CUANTIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS.....	52
4.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN	52
4.4 COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS EPA-HAP TOTALES CON LAS REFERENCIAS INTERNACIONALES	57
4.4 CONCENTRACIÓN DE HAP EN LAS MUESTRAS DE CARBÓN ESTUDIADAS	60

4.6 FACTORES QUE AFECTAN LA DISTRIBUCIÓN DE LOS HAP	71
5. CONCLUSIONES	76
RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	79
APENDICES	86
APÉNDICE 1	86
APÉNDICE 2	88
APÉNDICE 3.	88
APÉNDICE 4.	90
APÉNDICE 5.	92
APÉNDICE 6.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de los cambios estructurales y composicionales que sufre la turba al transformarse en los distintos rangos del carbón.....	7
Figura 2. Etapas involucradas en la generación de carbón	8
Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para carbones.	11
Figura 4. Modelo parcial de las estructuras involucradas en el paso de lignina al rango de carbón sub-bituminoso	13
Figura 5. Estructura química de algunos HAP	15
Figura 6. Contenido de EPA-HAP, Σ 40- HAP y HAP total, para muestras de carbón en el rango de lignito a antracita.....	18
Figura 7. Ubicación de las zonas de estudio. carbones de las formaciones ubicadas al oriente y occidente de Venezuela.....	25
Figura 8. Ubicación de los puntos muestreados en las formaciones Urumaco, Cerro Pelado y El Paraiso.	28
Figura 9. Ubicación de la zona de estudio. carbones de la Formación Marcelina.....	29
Figura 10. Ubicación de la zona de estudio. carbones de la Formación Matatere.....	30
Figura 11. Ubicación de los puntos muestreados en las formaciones Naricual y Quebradón.....	32
Figura 12. Mapa de la región carbonífera de Cundinamarca.....	33
Figura 13. Esquema experimental general para la presente investigación.....	35
Figura 14. Esquema para la determinación experimental de los análisis inmediatos. h: humedad; cz: cenizas; mv: materia volátil; cf: carbono fijo.....	38
Figura 15. Fases involucradas en el sistema de extracción Randall	39
Figura 16. Esquema general del método de extracción Randall: método 3541 USA-EPA.....	40
Figura 17. Empacado de la columna cromatografía	41
Figura 18. Comportamiento de la fracción de hidrocarburos totales extraíbles (HTE) en función del rango del carbón.....	50
Figura 19. Comportamiento de la fracción de hidrocarburos aromáticos extraíbles (HAE) en función del rango del carbón.....	52
Figura 20. Cromatograma del patrón NIST 1647e.....	53
Figura 21. Cromatograma del blanco (extracción con diclorometano).....	56
Figura 22. Relación entre la madurez del carbón y la concentración de los EPA-HAP extraíble para las muestras de carbón.....	59

Figura 23. Concentración de HAP en las muestras de carbón.....61

Figura 24. Distribución de los EPA-HAP para el primer grupo.....62

Figura 25. Distribución de los EPA-HAP para el segundo grupo.....64

Figura 26. Distribución de los EPA-HAP para el tercer grupo.....65

Figura 27. Diagrama ternario para los patrones de distribución de dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos.....69

Figura 28. Dependencia de la relación entre HAP de bajo y alto peso molecular con respecto al rango del carbón.....71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferencias en términos de origen y petrografía en carbones húmicos y sapropélicos.....	9
Tabla 2. Composición en relación a las variaciones inmediatas para distintos rangos de carbón.....	12
Tabla 3. Composición maceralica promedio de la Fm. Marcelina.....	29
Tabla 4. Condiciones para la inyección de la muestra.....	43
Tabla 5. Resultados obtenidos en la ejecución de los análisis inmediatos para las muestras de carbón bajo estudio (reportados en base libre de humedad).....	46
Tabla.6. Referencias de los análisis inmediatos efectuados sobre las muestras.....	48
Tabla 7. Extracción con diclorometano y separación de la fracción aromática.....	50
Tabla 8. Tiempos de retención del patrón NIST 1647e.....	54
Tabla 9. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada HAP en el patrón.....	55
Tabla 10. Estudios realizados sobre la fracción extraíble del carbón.....	58
Tabla 11. Contenido maceral de las muestras pertenecientes a la Formación Marcelina.....	74

INTRODUCCIÓN

El carbón ha sido un componente indispensable para la civilización durante siglos, contribuyendo con el desarrollo industrial y económico de muchos países ricos en este recurso (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008). Es utilizado como combustible para la generación de electricidad y calor a través de la combustión en procesos industriales, estimándose una producción mundial de hasta seis billones de toneladas por año (Laumann et al., 2011).

Sin embargo el proceso de aprovechamiento del carbón genera efectos negativos sobre el ambiente. Entre estos destaca la emisión de contaminantes como el dióxido de azufre, Óxidos de Nitrógeno y productos de la combustión incompleta como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) (Laumann et al., 2011). Los HAP son conocidos como un grupo de contaminantes orgánicos nocivos tanto para el ambiente como para la salud. Es por ello que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha definido 16 de estos compuestos como contaminantes prioritarios, debido a su toxicidad y propiedades cancerígenas (Ribeiro et al., 2012).

La mayoría de los procesos industriales donde se emplea el carbón sufren combustión incompleta, por lo que una gran cantidad de HAP son emitidos a través de la quema de carbón (Xue et al., 2007). Una vez dispersos en el ambiente los HAP tienen la propiedad de inducir cáncer, mutagenicidad y efectos teratogénicos sobre los seres humanos. Adicionalmente, por sus propiedades fisicoquímicas, pueden movilizarse grandes distancias y estar presentes en diversos sistemas del medio ambiente como por ejemplo el aire, los sedimentos y el agua (Kim et al., 2013).

Los HAP, al ser liberados a partir de la combustión incompleta del carbón pueden ser divididos en dos categorías dependiendo de su mecanismo de formación. Una por la formación a partir de reacciones químicas complejas y otra derivada de los HAP presentes en la fase móvil de la estructura del carbón *Per Se* (Liu et al., 2012). Sin embargo no está claro cuál es el aporte del carbón original en la cantidad de HAP emitidos a la atmósfera por combustión ya que se piensa que depende del rango del carbón y la temperatura de ignición pero no ha sido posible establecer una tendencia o correlación (Chen et al., 2004; Laumann et al., 2011)

Diversas investigaciones (internacionales) se han centrado en estudiar los factores que influyen en la concentración de HAP en carbones de distinto rango incluyendo lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso y antracita (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008; Wang et al., 2010; Laumann et al., 2011; Meyer et al., 2013; Wang y Liu, 2015). Estas investigaciones encontraron una tendencia variable de acuerdo al porcentaje de HAP extraíble en función del rango del carbón, la cual describe una curva en forma de campana (distribución unimodal) con máximos hacia carbones bituminosos. Es importante destacar que esta tendencia no siempre ha sido observada, tal es el caso que se presenta en la investigación de Chen et al., (2004). Estos autores encontraron una concentración mucho más prominente en el porcentaje de HAP extraíble en muestras de antracitas que en carbones de rango bituminoso pertenecientes a otras cuencas de China. Entre otros factores que afectan esta distribución, se han propuesto, el contenido maceral, la edad, el ambiente depositacional, la cantidad de cenizas y madurez. Sin embargo, la poca evidencia en el estudio de cada uno de ellos no ha permitido establecer una tendencia de distribución que relacione sistemáticamente el porcentaje de HAP extraíble (Wang et al., 2010; Laumann, et al., 2011). Ante esta dispersión en las investigaciones, resulta válido pensar que el porcentaje de HAP extraíble no es solo función del rango del carbón, sino también del origen, lo que conlleva a pensar que hacen falta más estudios sobre el tema (Reategui, 2017).

Venezuela posee reservas probadas de este combustible y grandes cuencas en el Oriente y el Occidente del País, sin embargo, no se cuenta con datos de concentraciones de HAP en cada una de ellas, por lo tanto, es importante realizar un estudio orientado hacia la determinación de los HAP presentes en la fase móvil de la estructura carbonosa, en carbones venezolanos, a fin de evaluar los posibles factores que están afectando su comportamiento, además, de brindar un mayor soporte estadístico a nivel internacional para esclarecer la existencia o no de una relación entre el rango y origen del carbón con los tipos de HAP formados y la cantidad total de HAP emitidos.

La importancia de los estudios acerca de la distribución y concentración de estos contaminantes orgánicos en el carbón se encuentra en el hecho de que al ocurrir los procesos de combustión, los HAP presentes en la fase móvil son liberados inicialmente al ambiente, representando los puntos de partida para reacciones subsecuentes por lo que estas investigaciones pueden servir para establecer el grado de afectación al ambiente así como una base para la reducción de las emisiones de estos compuestos. De esta forma resultan de particular interés aquellos HAP que se encuentran en la fase

móvil de la estructura del carbón debido a que estos pueden ser liberados al ambiente con mayor facilidad que aquellos presentes en la red macromolecular del carbón (Reátegui, 2017).

Sumado a esto, resulta importante destacar que en Venezuela no existen datos reportados, incluso en Latinoamérica existe poca bibliografía. Es por ello que resulta conveniente realizar ensayos avocados al estudio de carbones de orígenes y edades diferentes con el fin de aportar un mayor soporte estadístico ante cualquier afirmación.

Por tal motivo en la presente investigación surgen las siguientes interrogantes:

¿Existe relación entre el avance del proceso de carbonificación y el porcentaje de HAP extraíble, con lo cual se pueda establecer una tendencia para cada rango de carbón?

¿Los distintos ambientes de sedimentación en las cuencas pueden marcar diferencias composicionales entre mismos rangos de carbón y afectar el contenido de HAP?

A partir de estas preguntas se establecen los siguientes objetivos en el estudio de carbones venezolanos:

1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar el contenido de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) presentes en la fracción extraíble de la estructura carbonosa en muestras de carbones venezolanos de distinto rango y origen.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Cuantificar los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) extraíbles de muestras de carbón de distinto rango y origen.
- Evaluar la relación que existe entre la cantidad y tipo de HAP extraíble en función del rango y origen del carbón para las muestras de estudio.

2. MARCO TEÓRICO

Las páginas siguientes destacan una serie de aspectos teóricos de interés para el entendimiento de los fenómenos planteados en este trabajo. Por tanto, se presentará una revisión de la literatura asociada a los aspectos básicos del proceso de carbonificación, con enfoque hacia los cambios que sufre la materia orgánica en términos estructurales y químicos a causa del aumento de la temperatura y progreso de la madurez. Posteriormente, se tratarán los aspectos relacionados a las características de los HAP, como sus propiedades fisicoquímicas y reacciones a las que son sometidos al encontrarse en ambiente superficial una vez son liberados a través del empleo del carbón.

2.1. CARBÓN MINERAL: DEFINICIÓN

Según el World Coal Institute, (1997), el carbón es una roca sedimentaria, formada a partir de restos vegetales preservados entre otros estratos sedimentarios. Estos restos vegetales sufren importantes transformaciones físicas y químicas por acción de la presión, la temperatura y la acción microbiana, generando mantos de carbón, cuando las variables antes mencionadas actúan durante un considerable período de tiempo. Está compuesto principalmente de carbono con proporciones variables de hidrógeno, nitrógeno y azufre. (Speight, 2013). Hoy en día, la definición operativa presentada por Schopf (1956) es la más utilizada, la cual contempla al carbón como una roca sedimentaria fácilmente combustible que contiene más de 50% en peso y 70% en volumen de material carbonáceo.

Los ambientes sedimentarios en los que se forman los carbones deben reunir una serie de condiciones especiales que propicien su generación, tales como baja energía del medio, condiciones reductoras o euxínicas, aporte mínimo de sedimentos clásticos, abundante desarrollo de vegetación, entre los principales, por lo tanto, estos ambientes van a definir sus características geométricas y morfológicas en cuanto a espesor, continuidad, bifurcaciones, así como también su calidad: niveles de concentración de azufre, cenizas y tipo de material predominante (Martínez, 2001).

2.1.1. PROCESOS DE FORMACIÓN DEL CARBÓN

La formación del carbón ocurre a partir de la acumulación y posterior litificación de restos orgánicos con baja tasa en el aporte de sedimentos detríticos. Por lo cual resulta necesaria una gran eficiencia del proceso de fotosíntesis y de una alta productividad primaria (plantas superiores). Estas condiciones especiales se presentan en algunas marismas, pantanos, llanuras deltaicas bajas y altas, canales fluviales y, más escasamente en lagos, bahías lagunas restringidas y llanuras de mareas (Tissot y Welte, 1984; Martínez, 2001).

La transformación de restos de plantas a material carbonificado, se inicia a partir del estado de turba. La turba es un material orgánico friable o poco consolidado que posee menos del 60% de material carbonáceo y una alta concentración de agua; (Eglinton y Murphy, 1969; Speight, 2013). La turbificación se desarrolla en los primeros 10 centímetros del suelo con la desintegración mecánica del material vegetal a causa de los invertebrados. Los productos de la turbificación son las sustancias húmicas (Killops y Killops, 2005).

En la turbificación la celulosa es preferencialmente degradada y removida del material vegetal mientras la lignina, un biopolímero aromático presente en el material leñoso, es selectivamente preservada. A pesar de la pérdida de celulosa, el material leñoso turbificado retiene marcadamente su morfología. (Hatcher y Clifford, 1997). Durante el proceso 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 CH_4 , NH_3 , N_2O , N_2 , H_2S y CO_2 , junto con agua (Killops y Killops, 2005).

Como proceso bioquímico la turbificación involucra hidrólisis, oxidación y reducción casi instantáneamente, luego de que el material vegetal muere, sus restos son acumulados en la superficie y los procesos bioquímicos se inician seguidos por compactación (Kural, 1994). En la superficie los cambios bioquímicos toman lugar bajo condiciones oxidantes, pero luego se acumulan más restos de plantas y son cubiertos por una columna de agua, prevaleciendo condiciones reductoras (Kural, 1994).

Una vez terminado el proceso de turbificación se da inicio a la etapa bioquímica de la carbonificación, en esta continúan las transformaciones físicas y químicas que ocurren con el soterramiento del material generado en la turbificación, en donde factores como la temperatura, la presión y el tiempo juegan un rol principal. (Taylor et al., 1998; Hower y Gayer, 2002). La alteración y condensación de los residuos orgánicos continúa durante un estado temprano de carbonificación con la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno, enriqueciendo al material resultante en carbono e hidrógeno. Las unidades aromáticas son una parte importante de la estructura (Killops y Killops, 2005).

La etapa geoquímica de la carbonificación se comprende de periodos más extensos de tiempo y de mayores profundidades de soterramiento lo que lleva a la consolidación de la turba (Tissot y Welte, 1984). Esto se relaciona con un incremento en la temperatura y una disminución en el contenido de agua. Este incremento de la temperatura restringe la actividad biológica, pero la energía térmica se hace suficiente para romper enlaces químicos y alcanzar la fase de catagénesis (Killops y Killops, 2005). Las transformaciones llevan a la generación de estructuras aromáticas cada vez más policíclicas como resultado de reacciones de polimerización, policondensación y de craqueo térmico que se incorporan al sistema (Tissot y Welte, 1984) (figura 1).

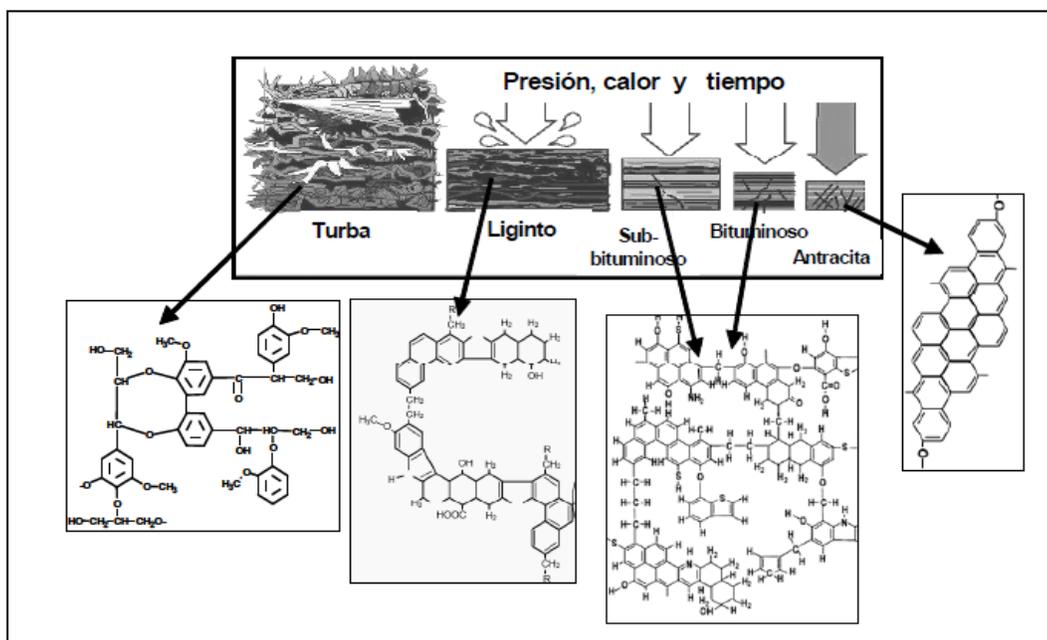


Figura 1. Esquema general de los cambios estructurales y composicionales que sufre la turba al transformarse en los distintos rangos del carbón (Tomado de Reategui, 2008)

En resumen, la formación de turba es considerada la etapa bioquímica en el desarrollo del carbón, durante la cual los residuos de las plantas son parcialmente descompuestos y ocurre la depolimerización de polisacáridos: los componentes de la hemicelulosa son rápidamente removidos, seguido por la conversión de la celulosa a glucosa. En términos generales estos biopolímeros son fácilmente hidrolizables para ser transformados en aminoácidos y azúcares sencillos (Estéves y Martínez, 1997). La lignina es más resistente a la descomposición, pero una porción es degradada bajo condiciones aeróbicas, a compuestos fenólicos y unidades de ácido carboxílico (COOH) produciendo grandes cantidades de compuestos aromáticos (Killops y Killops, 2005). La actividad microbiana actúa de manera diferencial al degradar en primer lugar los biopolímeros menos complejos y fácilmente hidrolizables. Los residuos de la degradación, los productos metabólicos de las bacterias y el material inalterado, sufre reacciones de polimerización y condensación generando nuevas estructuras complejas llamadas sustancias húmicas o geopolímeros (figura 2) (Estéves y Martínez, 1997).

Por su parte la etapa geoquímica en el proceso de carbonificación, resulta en un proceso continuo e irreversible que produce una roca a partir de sedimento con gran cantidad de material orgánico. En términos generales, el proceso de carbonificación genera progresivamente carbones de mayor rango.

La temperatura y presión son los principales agentes involucrados en conjunto con el tiempo (Stracher et al., 2010).

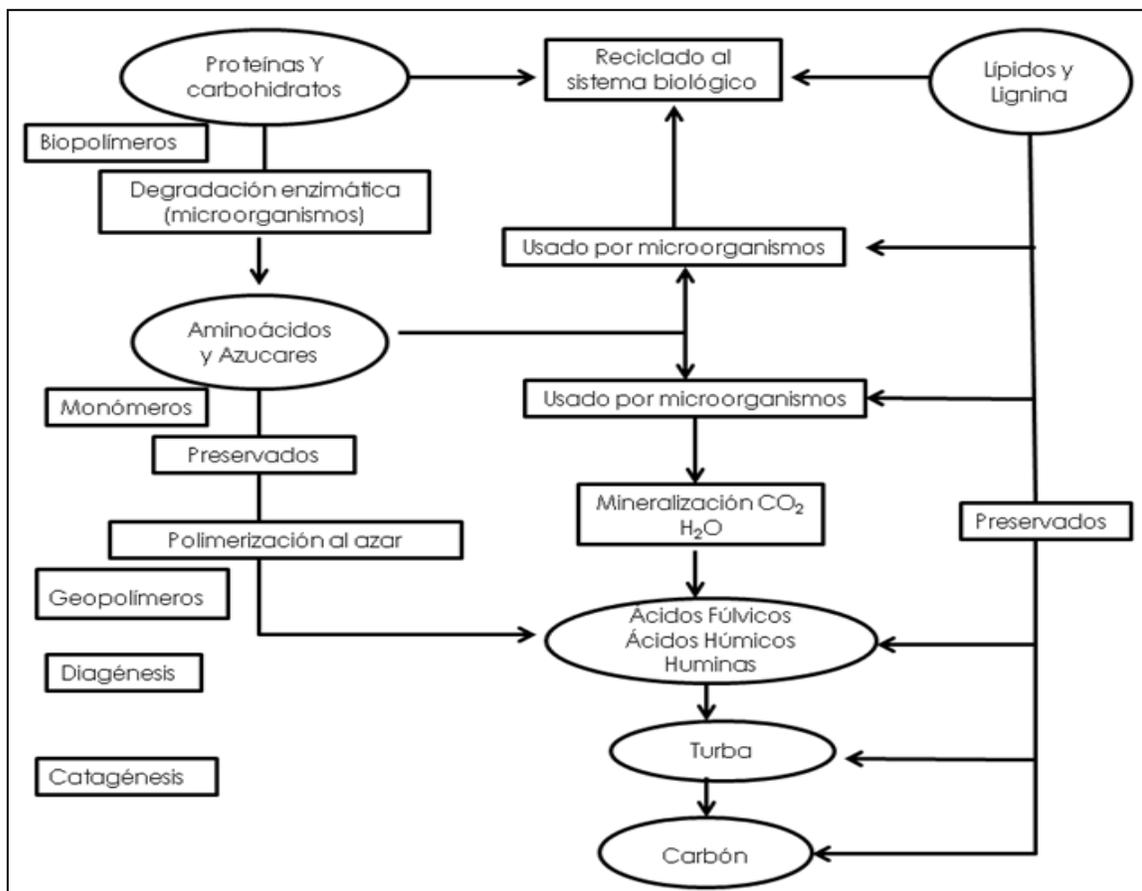


Figura 2. Etapas involucradas en la generación de carbón (Modificado de: Tissot y Welte, 1984).

2.1.3. CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN

Existen diversas formas de clasificar al carbón, una de ellas es a partir de la materia orgánica que le dio origen:

De esta forma, los carbones son usualmente clasificados como húmicos o sapropélicos. Los carbones húmicos son formados en su mayoría de restos de plantas vasculares. Tienen a ser brillantes, exhibiendo estratificación y su proceso de formación va a través del estado de turba involucrando humificación. (Killops y Killops, 2005)

Los carbones sapropélicos por su parte poseen un origen distinto a los carbones húmicos, ellos se desarrollan por la acumulación preferencial de material alóctono de tipo vegetal no vascular como

algas, esporas, polen, cutículas, entre otros, en ambientes pantanosos de poca profundidad y carentes de oxígeno. Normalmente no pasan por el estado de turba sino que siguen el camino diagenético de querógenos ricos en hidrógeno. Entre sus características destaca la ausencia de estratificación a nivel macroscópico, su opacidad y fractura concoidea (Killops y Killops, 2005; O'Keefe et al., 2013).

A su vez según el rango los carbones sapropélicos y húmicos tienen una sub-clasificación. En lugar de madurez se utiliza el término de rango, en orden creciente, las principales etapas en la formación de carbones húmicos se llaman: turba, lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso y antracita (Killops y Killops, 2005). De manera general los carbones sapropélicos poseen diferencias marcadas de origen con respecto a los carbones húmicos y basado en la abundancia relativa de los componentes petrográficos presentes en este tipo de carbón se pueden distinguir dos miembros finales, el carbón cannel y el carbón bogheads o torbanita (tabla 1) (O'Keefe et al., 2013).

Los componentes petrográficos del carbón representados predominantemente por restos de material vegetal, son conocidos por el nombre de macerales. Estos últimos son reconocidos a través de luz transmitida o reflejada al utilizar un microscopio petrográfico y se distribuyen en tres grupos principales el de la vitrinita, liptinita e inertinita (Killops y Killops, 2005).

Tabla 1. Diferencias en términos de origen y petrografía en carbones húmicos y sapropélicos (Tomado de O'Keefe et al., 2013).

Tipo	Sub- clasificación	Material precursor	Proceso Depositacional	Proceso de transformación	Sedimento	Macérales dominantes	
Carbón Húmico		Restos de material vegetal, en menor medida componentes acuáticos/subacuáticos	Sedimentario	Turbificación	Turba	Vitrinita, liptinita e inertinita	
Carbón Sapro pélico	Canneloid	restos de material acuático/subacuático	Sedimentario	Putrefacción	Lodos orgánicos	Cutinita y Esporinita	
	Espora Cannel					Esporas/polen y material leñoso	Esporinita y Vitrinita
	Cannel					Esporas/polen	Esporinita
	Cannel Boghead					Algas y productos de su decaimiento	Alginita y Vitrinita
	Boghead Cannel					Algas y material leñoso	Alginita y en algunos casos Bituminita
	Boghead/Torbanita					Algas	Alginita y en algunos casos Bituminita

Otra manera de caracterizar la materia orgánica madurada presente en el carbón, la cual se conoce colectivamente como querógeno es en base a su composición química y su origen, el querógeno puede clasificarse en los tipos I, II, III y IV según el diagrama de Van Krevelen (Singh et al., 2015). El diagrama de Van Krevelen indica variaciones químicas elementales a través de las relaciones H/C y O/C. Lo que permite identificar carbones húmicos y sapropélicos (Killops y Killops, 2005). Por su parte los distintos tipos de querógenos pueden caracterizarse petrográficamente al utilizar la terminología maceral; por ejemplo, el grupo de la liptinita se encuentra predominantemente en querógenos tipo I el cual tiene un camino diagenético similar a los carbones sapropélicos (figura 3) (Singh et al., 2015).

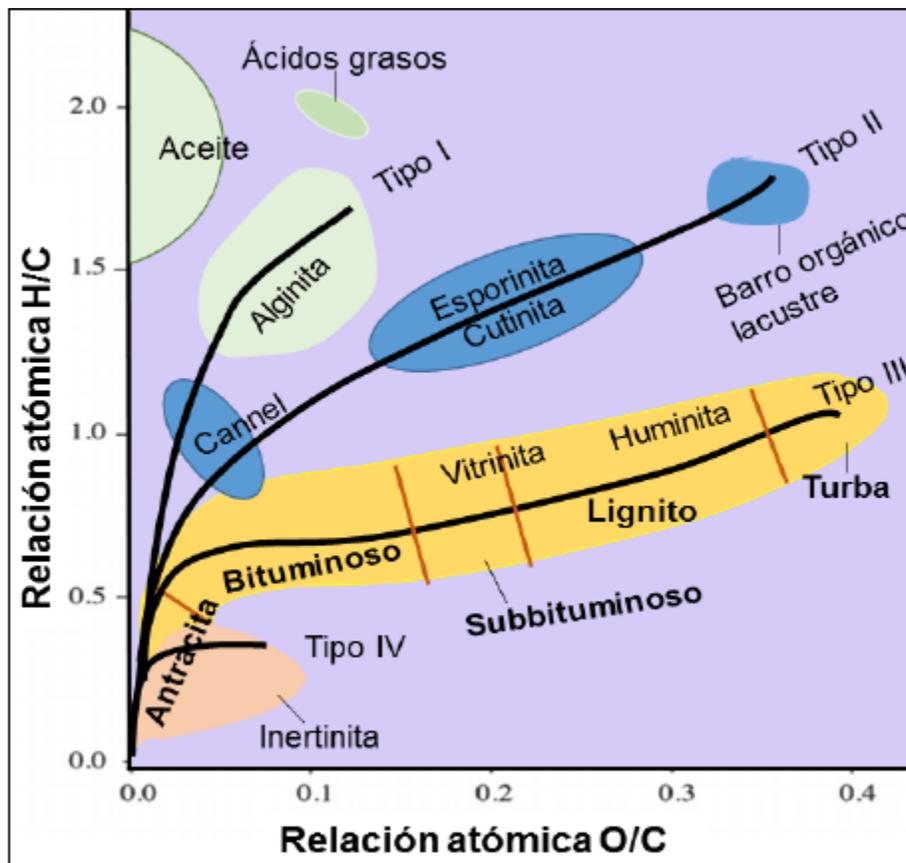


Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para carbones. (Tomado de Singh et al., 2015).

Desde el punto de vista químico, el carbón puede considerarse como una mezcla de constituyentes orgánicos sólidos, junto con una cierta cantidad de humedad y materia mineral. Aunque los grupos funcionales en la estructura de los diferentes componentes orgánicos pueden investigarse mediante técnicas tales como la espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), las características generales de un carbón individual pueden determinarse mediante procedimientos que involucran análisis inmediatos (Ward, 2013).

Los análisis inmediatos implican someter al carbón triturado a temperaturas específicas bajo condiciones controladas con el fin de determinar los cambios proporcionales en la masa producida durante el proceso. Gracias a ello se conocen las proporciones relativas de material orgánico volátil y no volátil producido a partir del carbón por calentamiento en ausencia de aire, denominado materia volátil y carbono fijo, respectivamente, así como la proporción de humedad presente y la proporción de no combustible residuo, o ceniza, que queda después de que se quema el material

orgánico (Ward, 2013). La tabla 2 indica las propiedades fisicoquímicas que permiten clasificar a los carbones húmicos.

Tabla 2. Composición en relación a las variaciones inmediatas para distintos rangos de carbón (modificado de Stracher et al., 2010).

Rango	Humedad (%)	Ceniza (%)	Materia 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

2.1.4. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CARBÓN

El carbón está constituido aproximadamente en un 85% por los elementos C, H, O y N formando una estructura compleja, en donde las propiedades de cada uno de los elementos vendrá dada de acuerdo al grado de madurez térmica alcanzado (Tissot y Welte, 1984). El carbono es el elemento que se encuentra en mayor proporción, formando anillos aromáticos fusionados y generando enlaces simples C-C y C-H en cadenas alifáticas o cíclicas. El oxígeno se encuentra presente en grupos funcionales de tipo carboxilo, cetona, alcoholes y grupos metóxi. Por su parte el nitrógeno es encontrado en grupos amina y en anillos aromáticos (ejemplo: compuestos de tipo piridina), mientras que el azufre se encuentra relacionado ya sea a tioles o sulfuros (fracción orgánica) o también encontrado comúnmente en forma inorgánica asociado a sulfuros metálicos como la pirita (Killops y Killops, 2005).

La estructura del carbón es bastante complicada y depende en gran medida de su origen, historia y rango en particular (Li et al., 2016). Para comprender su estructura orgánica central, se han propuesto más de 134 modelos desde 1942. La razón de tantos modelos se puede atribuir al hecho de que algunos de estos, en el mejor de los casos, solo pueden representar las principales características estructurales de un solo carbón. Este problema es comprensible debido a varios factores. Por ejemplo, no debería haber un solo modelo estructural para representar con precisión un carbón porque el carbón es una mezcla de biomoléculas, llamadas macerales, que incluyen varios tipos de acuerdo a su origen y su proporción varía para cada muestra (Zhou et al., 2016). Los modelos más aceptados consisten en representar la estructura macromolecular del carbón como un sistema poliaromático condensado, tridimensional y grupos éter y tioéter enlazados por puentes alquílicos (figura 4) (Escobar y Martínez, 1993).

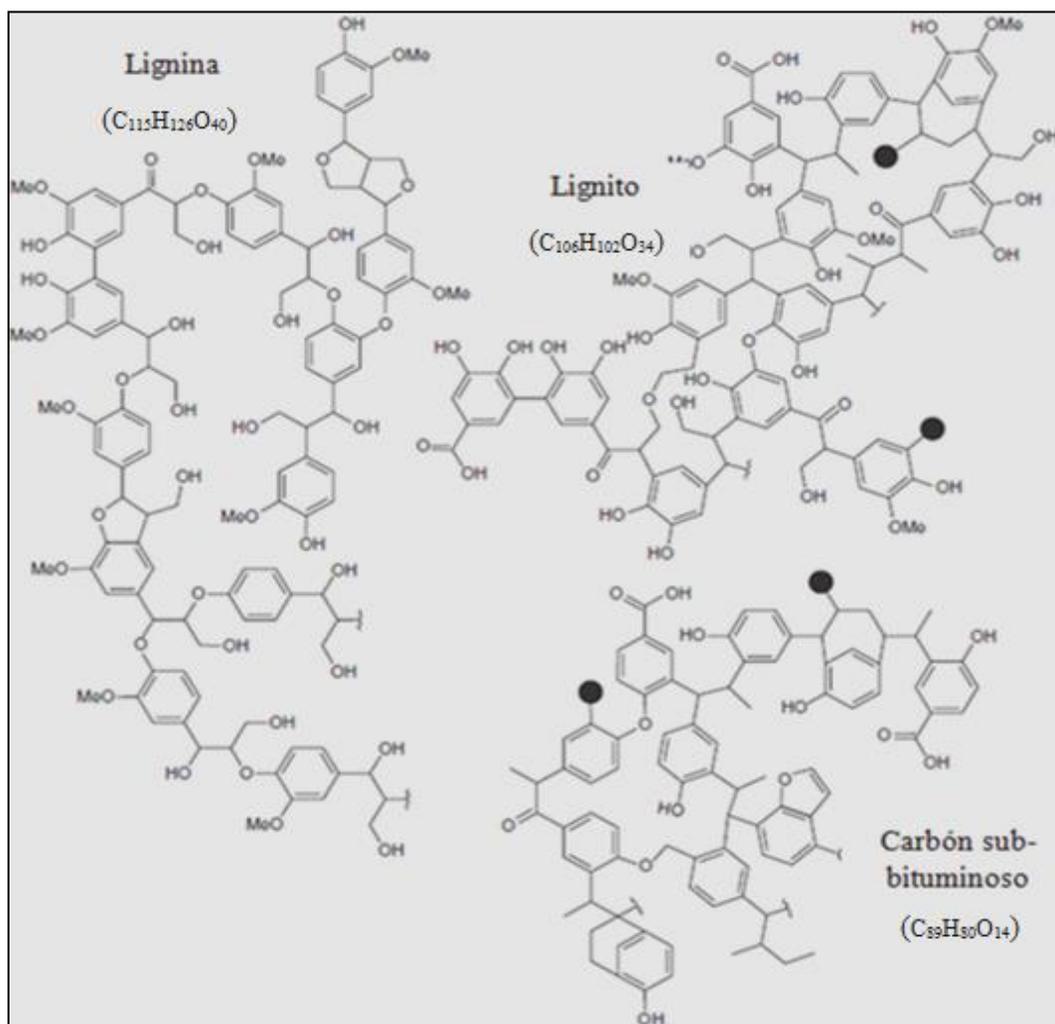


Figura 4. Modelo parcial de las estructuras involucradas en el paso de lignina al rango de carbón sub-bituminoso (Modificado de Killips y Killips, 2005).

Sin embargo, sobre la base de la solubilidad, las propiedades visco-elásticas y la evidencia de otros análisis físicos y químicos se cree que la estructura no mineral (orgánica) del carbón consta de un sistema de dos componentes (i) Una matriz macromolecular tridimensional reticulada compuesta de biopolímeros alterados como la lignina (fase insoluble) y (ii) una fase de bajo peso molecular de sustancias móviles que están atrapadas o débilmente unidas a la matriz macromolecular (fase móvil o soluble). Estas sustancias dentro de la matriz del carbón pueden incluir productos de degradación de lignocelulosa, ceras y otros biopolímeros, así como hidrocarburos líquidos y gases (CH_4 , CO_2 , N_2) (Orem y Finkelman, 2003).

2.1.4.1. ESTRUCTURAS AROMÁTICAS EN EL CARBÓN

Al igual que en el crudo, la fracción soluble del carbón también puede ser separada en sus componentes SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos). Utilizando los mismos procedimientos convencionales de cromatografía en columna y precipitación (Martínez, 2001). Esta porción orgánica está constituida en su mayoría por grupos aromáticos. Los grupos aromáticos también contienen heteroátomos como O, S y N. Algunas uniones, entre los grupos aromáticos consisten de enlaces simples y son relativamente estables (Fisher y Santamaría, 2002).

Por otra parte, dentro de los compuestos aromáticos que pueden estar presentes en la materia orgánica, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (figura 5). Los HAP son compuestos orgánicos, volátiles en mayor o menor medida en función de su masa molecular y con gran capacidad de adsorción a partículas atmosféricas, lo cual favorece su transporte y su deposición a grandes distancias de la fuente emisora (Pérez et al., 2016). Se consideran productos principales de los procesos de combustión incompleta, como los que ocurren durante el empleo del carbón (Wang et al., 2010).

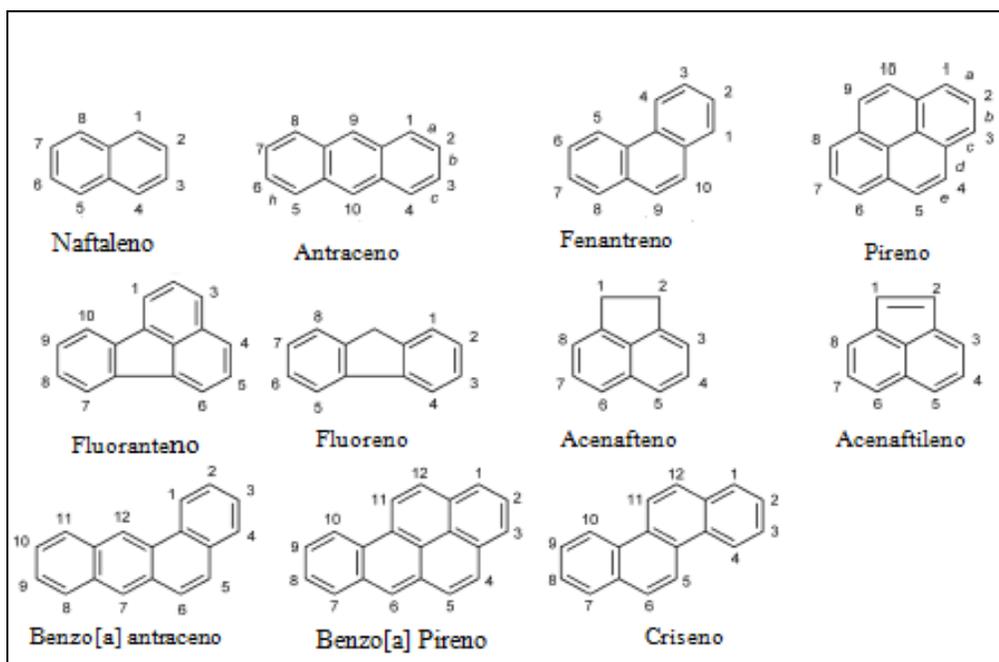


Figura 5. Estructura química de algunos HAP (Tomado de Luch, 2010).

Se conoce que la formación de HAP, durante los procesos de combustión, ocurre en dos distintos pasos de reacción: pirólisis y pirosíntesis. En la pirólisis, los compuestos orgánicos son parcialmente craqueados a moléculas más sencillas, inestables a altas temperaturas. Esto es seguido por la pirosíntesis, o fusión de fragmentos dentro de estructuras de mayor peso molecular y relativamente más estables (Holland y Turekian, 2003). Sin embargo, también se forman durante el proceso de catagénesis del carbón, a temperaturas inferiores a 200 °C, como se mencionó anteriormente el carbón está constituido por una fase móvil que contiene HAP y otros hidrocarburos que se encuentran enlazados vía puentes metileno y éter, siendo craqueada conforme se desarrolla el proceso de carbonificación, lo cual mejora la producción de HAP a medida que el rango avanza de lignito a carbón sub-bituminoso (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

Al llegar al rango de carbón sub-bituminoso se promueve el proceso reverso debido a una competencia entre las reacciones de depolimerización (craqueo) y condensación, inhibiendo la fracción de hidrocarburos extraíbles, debido a que la cinética de las reacciones de condensación se ubica sutilmente por encima del proceso de depolimerización que libera HAP por craqueo. Resultando así que el % HAP extraído es principalmente una función del rango (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

Los HAP liberados a partir del proceso de combustión, pueden ser clasificados según su mecanismo de formación en dos categorías. Una a través de la pirosíntesis de los HAP la cual involucra reacciones químicas complejas y otra es derivada de los HAP libres transferidos al carbón *Per se* (Liu et al., 2012). Sin embargo, en términos del aporte generado por el carbón original en la cantidad de HAP emitidos por combustión no se posee un claro conocimiento ya que se piensa que depende del rango del carbón y de la temperatura de ignición pero no ha sido posible establecer una tendencia o correlación (Reategui, 2017).

2.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

Debido a su aromaticidad y falta de sustituyentes polares, los HAP se comportan como compuestos lipofílicos (afines al tejido adiposo o graso) químicamente inertes. Muchos de ellos con gran sensibilidad a procesos de foto-descomposición. Generalmente los HAP aparecen como compuestos planos (bidimensionales), a menos que grupos de moléculas estéricamente exigentes induzcan distorsiones fuera del plano. Tales distorsiones hacen que las moléculas sean tridimensionales y por lo tanto cambien no solo sus características químicas sino también las biológicas (Luch, 2010).

A modo general cuando se habla de HAP es muy común el referirse a compuestos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno. Sin embargo, en la naturaleza 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 de mayor complejidad. Estos HAP se conocen como HAP sustituidos, mientras que aquellos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno representan a los HAP no sustituidos (Pino, 2002). Existen diversas formas de agrupar a los HAP, a modo general las clasificaciones se establecen según el número de átomos de carbono y la localización espacial de los anillos, de esta forma los HAP pueden clasificarse como aquellos de alto peso molecular (más de 3 anillos aromáticos fusionados) y HAP de bajo peso molecular (menos de 3 anillos aromáticos fusionados) (Xue et al., 2007).

Estudios previos han indicado que su presencia en el ambiente puede resultar en efectos adversos para distintos niveles bioquímicos, fisiológicos o ecológicos. Esto ha despertado gran preocupación debido a que 16 de estos compuestos son cancerígenos, por tanto han sido incluidos como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-USA por sus siglas en inglés) (Wang et al., 2010).

2.2.1 RELACIÓN DE LOS HAP CON RESPECTO A LA COMPOSICIÓN Y MADUREZ DEL CARBÓN

Como se mencionó anteriormente, la estructura del carbón puede simplificarse a un sistema de dos componentes, que incluye una red macromolecular (fase insoluble) y una mezcla compleja de pequeñas moléculas ocupando los intersticios de esta red macromolecular (fase móvil o soluble), ambas contienen HAP (Laumann et al., 2011). El tipo y rango del carbón influyen en la concentración y composición de la fase móvil, la cual es más abundante en rangos de carbones cercanos a la ventana de petróleo (Atchen y Hofman, 2008). Los HAP en la fase móvil de la estructura carbonosa resultan de particular interés para el ambiente, debido a que ellos pueden ser liberados con mayor facilidad que aquellos enlazados en la red macromolecular del carbón (Laumann et al., 2011).

En el carbón, el porcentaje de hidrocarburos extraíbles generalmente se hace mayor con el incremento de la madurez entre los rangos de lignito a carbón sub-bituminoso, luego sufre un rápido decaimiento al llegar a antracita. Este incremento y decrecimiento en el porcentaje de HAP extraíble corresponde al proceso de carbonificación en donde pequeñas moléculas solubles son generadas y liberadas luego de que las reacciones de condensación resulten en la formación de una estructura aromática altamente condensada (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

Durante el proceso de carbonificación no solo se encuentran variaciones en la concentración de HAP extraíble, sino también ocurren cambios en el patrón de los HAP individuales con el desarrollo de la madurez; este fenómeno tiene lugar debido al hecho de que se originan productos de mayor estabilidad termodinámica a expensas de compuestos menos estables (Atchen y Hofman, 2008).

En particular las reacciones de condensación, aromatización, desmetilación y deshidroxilación causan, una disminución en la concentración de HAP extraíble y variaciones en la composición de los mismos en la fase móvil, tal como un incremento en la concentración de los HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos) así como una disminución en su grado de alquilación (Laumann et al., 2011). De igual forma, de manera natural algunos HAP son más abundantes en carbones de bajo rango por ser característicos de ciertos ambientes, por ejemplo perileno y reteno, los cuales son alterados posteriormente en procesos avanzados de la carbonificación (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

Las concentraciones más altas de HAP generalmente son reportadas en el rango bituminoso alto en volátiles, lo cual puede explicarse por el incremento de estructuras aromáticas condensadas al aumentar la madurez del carbón cuando se compara con carbones de bajo rango. Sin embargo la concentración de HAP en carbones de alto rango como antracitas es mucho menor, y puede atribuirse a la formación de HAP de más de 6 anillos a expensas de aquellos de 2 a 6 anillos debido a reacciones de re-arreglo y fragmentación (Ribeiro et al., 2012).

Considerando los procesos químicos que ocurren durante el proceso de carbonificación es esperada una relación sistemática entre el porcentaje de HAP extraíble y la madurez del carbón (Atchen y Hofman, 2008). Sin embargo no hay suficientes evidencias de que esto sea así, sino por el contrario diversos autores (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008; Wang et al., 2010; Laumann et al., 2011; Ribeiro et al., 2012) han encontrado una tendencia de distribución variable la cual se asemeja a la forma de una campana (distribución unimodal). Este comportamiento es observado para carbones de una misma cuenca como para aquellos de origen distinto (Reátegui, 2017). La figura 6 ilustra de forma gráfica la tendencia de distribución encontrada por diversos autores:

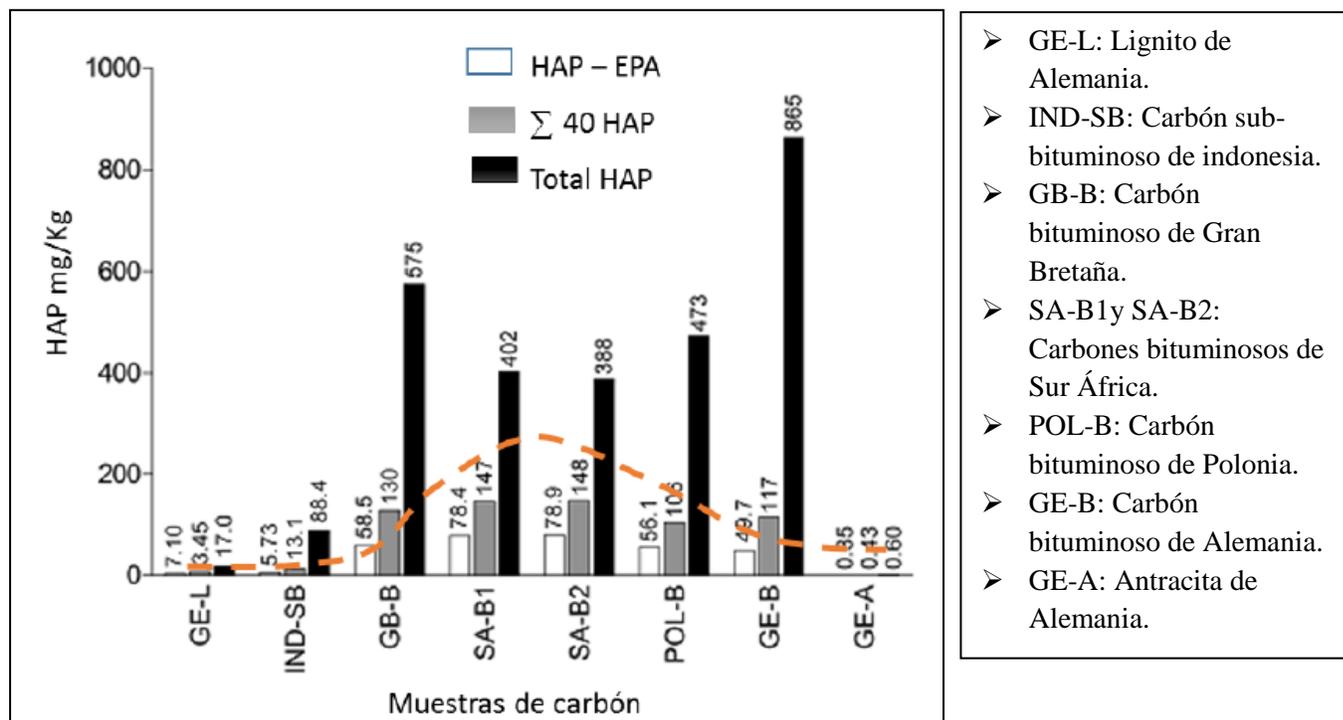


Figura 6. Contenido de HAP-EPA, $\Sigma 40$ - HAP y HAP total, para muestras de carbón en el rango de lignito a antracita (Tomado de Reategui, 2017).

Sin embargo, esta distribución en forma de campana no siempre ha sido observada (Atchen y Hofman, 2008). Tal es el caso de diversas investigaciones como la de Chen et al, 2004 y Laumann et al., 2011. Estos autores encontraron resultados contrarios para algunas muestras de carbón, lo que lleva a pensar que las diferentes tendencias no son unísonas con el rango del carbón sino también es una función del origen.

Por su parte, la influencia marina parece afectar la concentración de HAP en el carbón resultante. Estudios previos indican que los carbones formados bajo condiciones marinas poseen una menor proporción de HAP que aquellos formados en ambientes sin estas condiciones (Meyer et al., 2013; Wang et al, 2010). El contenido de azufre a su vez promueve una disminución en la proporción de HAP en carbones, debido a la formación de enlaces disulfuro entre las estructuras aromáticas, lo cual produce una reducción en el porcentaje de HAP extraíble para carbones con alto porcentaje de azufre (Wang et al, 2010).

Otro factor que puede estar influenciando en la distribución de HAP es su contenido de cenizas. Zhao et al., (2000) indican que la distribución de HAP de dos anillos presentes en carbones sub-bituminosos altos en volátiles se debe a una mayor friabilidad lo que aumenta el área superficial durante el proceso de extracción. Sin embargo, sus estudios también revelaron que para aquellos carbones con bajo contenido de cenizas la proporción de HAP de 3 anillos ostenta un valor considerable, por lo que parece ser que el material mineral puede influir en el tipo de HAP formado en el carbón.

Una vez desarrolladas las bases teóricas que sustentan la presente investigación, se exponen a continuación las referencias nacionales e internacionales que anteceden en el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y que servirán para la comprensión, justificación y soporte de esta investigación.

2.3. ANTECEDENTES

Zhao et al., 2000 Estudiaron la relación entre el contenido de HAP y la composición elemental del carbón, utilizando extracción soxhlet durante 6 horas para 8 muestras de carbón bituminoso, analizando el extracto orgánico obtenido a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, identificando más de 20 tipos de HAP y obteniendo resultados de concentración de HAP que variaron de 1,2 a 28,3 ppm para las muestras de carbón.

Chen et al., 2004. Estos autores realizaron un estudio acerca de la emisión de HAP en un horno de carbón residencial ubicado en China para una muestra de antracita, utilizando cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Según los resultados obtenidos por estos autores, existe una mayor concentración del porcentaje de HAP extraíbles para muestras de antracitas que para carbones de rango bituminoso de otras cuencas de China. Indicando de esta forma que no siempre se desarrolla una tendencia sistemática entre el rango del carbón y el porcentaje de HAP extraíble.

Xue et al., 2007. Investigaron los factores que influyen en la extracción de 16 HAP considerados como contaminantes prioritarios por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA), en 16 muestras de carbón provenientes de China a través de extracción soxhlet y cromatografía líquida en columna para luego identificar los HAP con cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Concluyendo, a partir de los resultados obtenidos que la composición del carbón entre los rangos de lignito a antracita influye en la distribución de estos contaminantes lográndose evidenciar a partir de las relaciones H/C y O/C sugiriendo una tendencia de distribución que aumenta cuando decrece la relación H/C, alcanzando un máximo para finalmente decrecer (distribución unimodal) al igual que los estudios presentados por (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008; Wang et al., 2010; Laumann et al., 2011; Meyer et al., 2013; Wang y Liu, 2015). Por su parte los autores destacan que existe mayor concentración de HAP extraíble cuando se incrementa el tiempo de extracción siendo de 24 horas un tiempo óptimo cuando se utiliza extracción soxhlet.

Stout y Emsbo-Mattinglyn., 2008. Reportaron la concentración del total de 16 HAP considerados como contaminantes prioritarios y 27 HAP alquilados para 15 muestras de carbón de diferente madurez abarcando los rangos desde lignito a antracita, para aplicar un tratamiento de las muestras a temperatura ambiente utilizando el método de extracción EPA 3500 típico en laboratorios

ambientales. Obteniendo concentraciones que variaron en el rango de 8.2 a 2500 μ /gr (base seca) con máximo hacia el rango de carbón bituminoso alto en volátiles, estas variaciones les permitieron inferir que durante el proceso de carbonificación, moléculas más pequeñas y solubles son progresivamente generadas a partir de reacciones de craqueo, lo que aumenta el rendimiento de los HAP a medida que el rango avanza de lignito a carbón sub-bituminoso. Al llegar al rango de carbón bituminoso alto en volátiles ocurre una máxima liberación de estos compuestos, para luego iniciar el proceso contrario debido a la competencia entre las reacciones de depolimerización (craqueo) y las de condensación.

Wang et al., 2010. Evaluaron la abundancia de 16 HAP en la lista de prioridad ambiental en la agencia de protección de los Estados Unidos (U.S. EPA) en 14 carbones provenientes de China y América. Utilizando muestras que variaron en madurez, entre las que se incluye los rangos de lignito, carbón bituminoso, antracita y coque natural, empleando para los análisis extracción soxhlet durante 48 horas para cada muestra de carbón y analizando el extracto por la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Obteniendo como resultado una mayor concentración de estos compuestos para el rango de carbón bituminoso además de una tendencia que describe una preferencia de los HAP de menor peso molecular hacia carbones de mayor rango y de HAP de alto peso molecular hacia carbones de menor rango. Concluyendo que posiblemente la concentración de los HAP en carbón puede estar relacionada con el ambiente de deposición.

Laumann et al., 2011. Estos autores evaluaron las variaciones en la concentración y composición de los HAP en un set de 50 muestras de carbón provenientes de 11 cuencas alrededor del mundo (4 muestras en promedio para cada cuenca). Utilizando una metodología que incluyó el uso de extracción soxhlet con diclorometano como solvente de extracción y una columna cromatografía empacada con silica gel para posteriormente identificar los HAP a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Obteniendo que la máxima concentración de HAP corresponde a el rango de carbón de bituminoso alto en volátiles para una sola cuenca. Sin embargo al momento de considerar completamente el sistema, es decir; el set de muestras completo, encontraron que existen discordancias que indican que composición maceral y por lo tanto el origen del carbón también influencia en la concentración de HAP.

Dong et al., 2012. Evaluaron la relación entre la cantidad de HAP presente de forma nativa en el carbón y aquellos que son generados a partir de la pirolisis del mismo. Estos autores emplearon extracción Soxhlet y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas sobre 3 muestras provenientes de distintas cuencas de China. Obteniendo resultados que les permite concluir que la cantidad de HAP emitido en los carbones sin alterar térmicamente es mucho menor (de hasta 2 órdenes de magnitud) que aquellos HAP que provienen de un residuo pirolizado.

Ribeiro et al., 2012. Evaluaron 22 muestras de residuos de carbón en la región del Douro, Portugal, a través de extracción acelerada de solvente utilizando diclorometano. Al término de este proceso estos autores obtuvieron un extracto el cual fue inyectado para su purificación en cromatografía líquida de columna con el fin de analizar los componentes aromáticos de interés (HAP) a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, concluyendo que la disminución de los HAP de bajo peso molecular y la mayor abundancia de HAP de alto peso molecular en carbones que no han sufrido alteración térmica se debe a transformaciones que involucran altas temperaturas atribuidas al proceso de combustión cuando se compara con carbones que han sido alterados térmicamente.

Meyer et al., 2013. Estudiaron la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en 8 muestras de carbón de distinto origen, rango, edad y ambiente depositacional empleando extracción acelerada de solvente con diclorometano para luego desarrollar una extracción SARA por cada muestra y analizar la fracción aromática a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, indicando estos estudios una tendencia de distribución semejante a la forma de una campana (distribución unimodal) para el porcentaje de HAP extraíbles con máximos hacia carbones bituminosos.

Salazar, 2016. Estudió la evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) antes y después de la combustión, simulando el proceso de combustión incompleta del carbón de la Formación Cerro Pelado. Para el análisis de la muestra fresca empleó entre 10 a 15 gr de los mismos para realizar extracción Randall utilizando 60 mL de diclorometano como solvente extractor y purificando el extracto a través de cromatografía líquida de columna para detectar los HAP por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas Detectando los siguientes HAP:

naftaleno, acenaftileno, ancenafteno, 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.

Reategui, 2017. Relacionó el fenómeno de combustión espontánea del carbón con la generación de emisiones de contaminantes orgánicos, específicamente los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), evaluando factores como, el rango y origen del carbón y la temperatura de combustión. A fin de entender mejor la formación de estos compuestos en los procesos de combustión incompleta de la materia orgánica, valiéndose de una exhaustiva revisión bibliográfica dividida en tres capítulos. A partir del estudio realizado concluyó que el contenido de HAP extraíble del carbón depende del rango del mismo en donde su tendencia de distribución estaría relacionada con el proceso de carbonificación. Sin embargo según lo planteado se explica que factores como la aromaticidad, el contenido de cenizas y la influencia marina, pueden hacer variar esta tendencia, a veces radicalmente.

2.5. MARCO GEOLÓGICO

En este apartado se darán a conocer las características generales de las zonas de estudio contempladas en esta investigación, en este sentido se reseñaran las ubicaciones, litología, ambiente de sedimentación y algunas propiedades referentes a las muestras de carbón bajo estudio.

Venezuela dispone de varios yacimientos importantes de carbón en diferentes puntos de su geografía. De entre ellos los más importantes son los de Guasare, en el estado Zulia (aproximadamente 9.000 MMTM de reservas totales), los de Naricual y Fila Maestra, en el estado Anzoátegui (totalizado 133 MMTM entre los yacimientos), y los de Lobaterra, Santo Domingo y otras localidades del estado Táchira (sumando un total aproximado de 1520 MMTM) (Martínez, 1995).

Dentro de la presente investigación se estudiaron distintas muestras de carbón provenientes de siete formaciones dentro del territorio venezolano, entre las que se encuentran la formación Cerro Pelado, Urumaco, Marcelina, El Paraíso, Naricual, Quebradón y Matatere. Adicional a esto se contó con muestra proveniente de la zona carbonífera de Cundinamarca, Colombia. Su selección dependió principalmente de las características *Per se* de los carbones atendiendo a términos de origen y madurez. La figura 7 ilustra de forma detallada las zonas de estudio contempladas en la presente investigación.

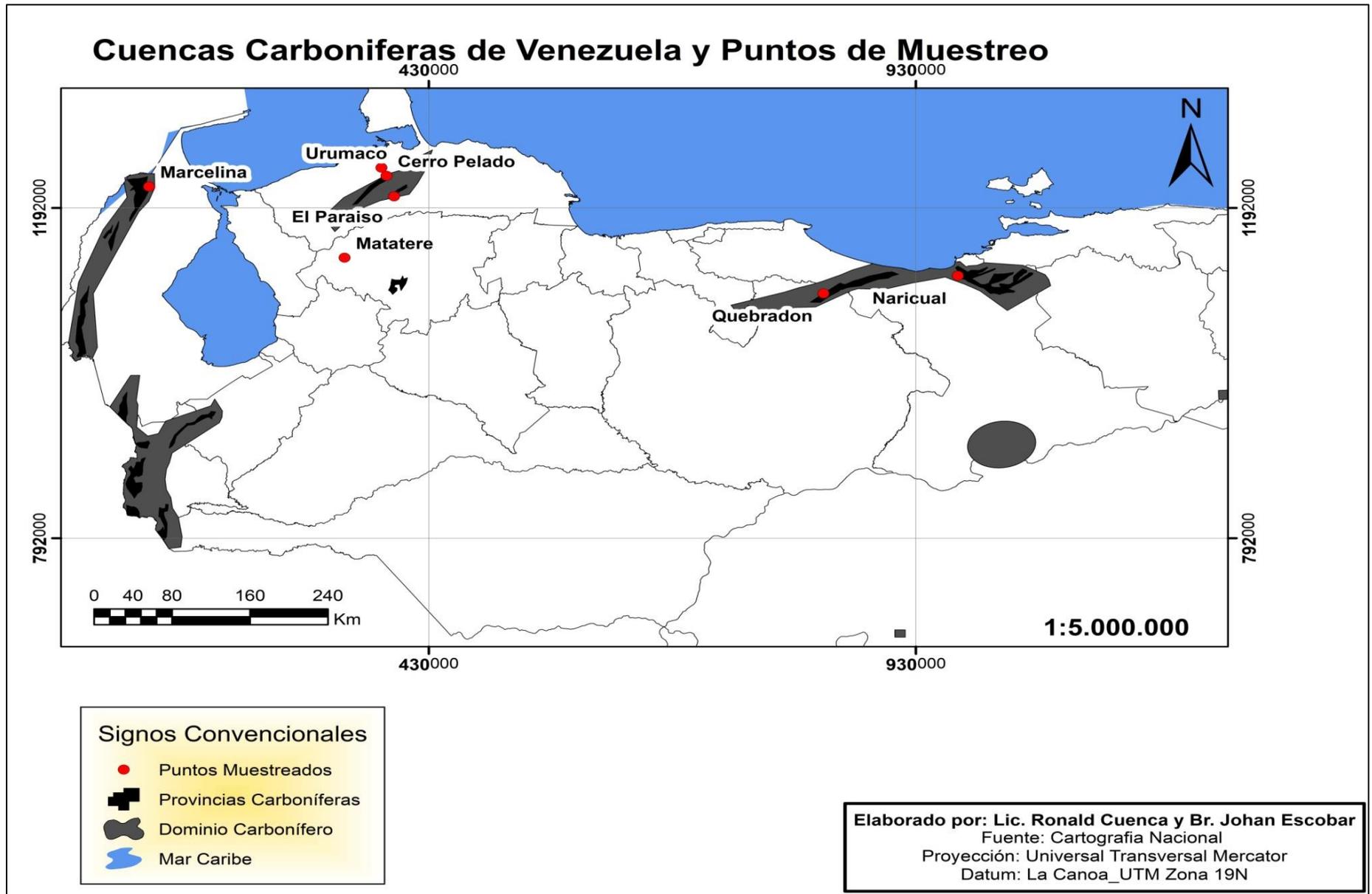


Figura 7. Ubicación de las zonas de estudio. Carbones de las Formaciones ubicadas al oriente y occidente de Venezuela

2.5.1. Formación Urumaco (Mioceno superior)

La Formación Urumaco aflora en la zona norte de Falcón occidental y con localidad tipo en las cercanías de Urumaco, Distrito Democracia del estado Falcón. Está conformada por una secuencia de ambientes costero y continental que culmina en un notorio, aunque delgado nivel con fósiles de vertebrados (figura 8) (González de Juana et al., 1980).

La edad de la Formación Urumaco es Mioceno Tardío. En su sedimentación predominaron los ambientes próximo-costeros, con tasas de sedimentación relativamente bajas. A lo largo de toda la formación están representados depósitos de barreras litorales arenosas y/o calcáreas, lagunas litorales salobres, marismas llanuras de mareas y, en menor grado llanuras costeras con depósitos paludales de agua dulce (Díaz de Gamero y Linares, 1989 en Oduber, 2013).

En la localidad tipo la Formación Urumaco ha sido dividida en tres miembros: El miembro intermedio es muy similar al inferior, pero contiene mayor cantidad de moluscos marinos. El miembro superior muestra influencia continental con mayor número de capas de arenisca y lechos de carbón que en los miembros inferiores. (González de Juana et al., 1980). Estudios previos realizados por Reategui, (2008) indican que estos carbones son lignitos con un valor máximo de reflectancia de vitrinita de $0,38 \pm 0,03$.

2.5.2. Formación Cerro Pelado (Mioceno Medio)

La formación Cerro Pelado representa la unidad basal del ciclo Mioceno medio a Plioceno, sedimentada en facies costeras con desarrollo local de carbones. Se extiende a lo largo del frente de montañas de Falcón occidental y central (figura 8) (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, en Salazar, 2016).

Los carbones de Falcón presentan edades relativas al Mioceno Medio, y estratigráficamente están incluidos en la Formación Cerro Pelado (González de Juana et al., 1980). Han sido clasificados como carbones energéticos sin propiedades coquizantes. (Escobar y Martínez, 1993 en Rodríguez, 2009). Estudios realizados por Reategui, 2008 indican que estos carbones poseen un valor de reflectancia de vitrinita de $0,72 \pm 0,02$ entrando en el rango de bituminosos alto en volátiles.

El marco ambiental para la Formación Cerro Pelado corresponde a una sedimentación deltaica, iniciándose con depósitos de frente deltaico a los que siguen depósitos de marismas con abundante vegetación y lagunas someras protegidas por barras playeras. Los ambientes fluviales se hacen progresivamente más importantes hacia arriba, con depósitos y vegetación típicos de llanura deltaica. La mitad superior de la formación indica un predominio de ambientes pantanosos de agua dulce, con desarrollo de vegetación, resultante en numerosos lechos de carbón (Hambalek et al., 1994).

2.5.3. Formación El Paraíso (Oligoceno Medio)

La Formación El Paraíso es la unidad basal de la transgresión oligocena en la Subcuenca de Falcón occidental y aflora en una larga faja de colinas alargadas entre el río Mojino en el oeste y el río Hueque al este; la localidad tipo está en la quebrada El Paraíso, afluente del río Mitare, Distrito Bolívar del Estado Falcón (figura 8). En la quebrada El Paraíso afloran lutitas negras con intercalación de carbones y areniscas cuarcíticas. (González de Juana et al., 1980).

Estudios previos por Díaz De Gamero (1977), en Rey et al., (2009) señalan que la mayor parte de la Formación El Paraíso es de tipo regresivo, la línea de costa avanzó desde el suroeste hacia el norte y noreste. Los sedimentos fueron transportados por varios ríos, que progresivamente construyeron una amplia llanura deltáica. Los carbones marcan el límite oriental de dicha llanura, unos kilómetros al Este del actual río Paraíso. El oleaje y las corrientes litorales, retrabajaron los clásticos gruesos y los extendieron por grandes distancias a lo largo de la costa. Al Este del río predominaron las condiciones marinas y las lenguas clásticas, separadas por lutitas marinas, marcan las oscilaciones de la línea de costa durante la sedimentación de esta unidad.

En relación a las capas de carbón solo han sido reportadas las delgadas capas que ocurren dentro de las secciones inferior y media de la formación. Sin embargo, según varias observaciones de campo se ha constatado la presencia de un manto de carbón de espesores considerables el cual no ha sido caracterizado (Lastra, 2004).

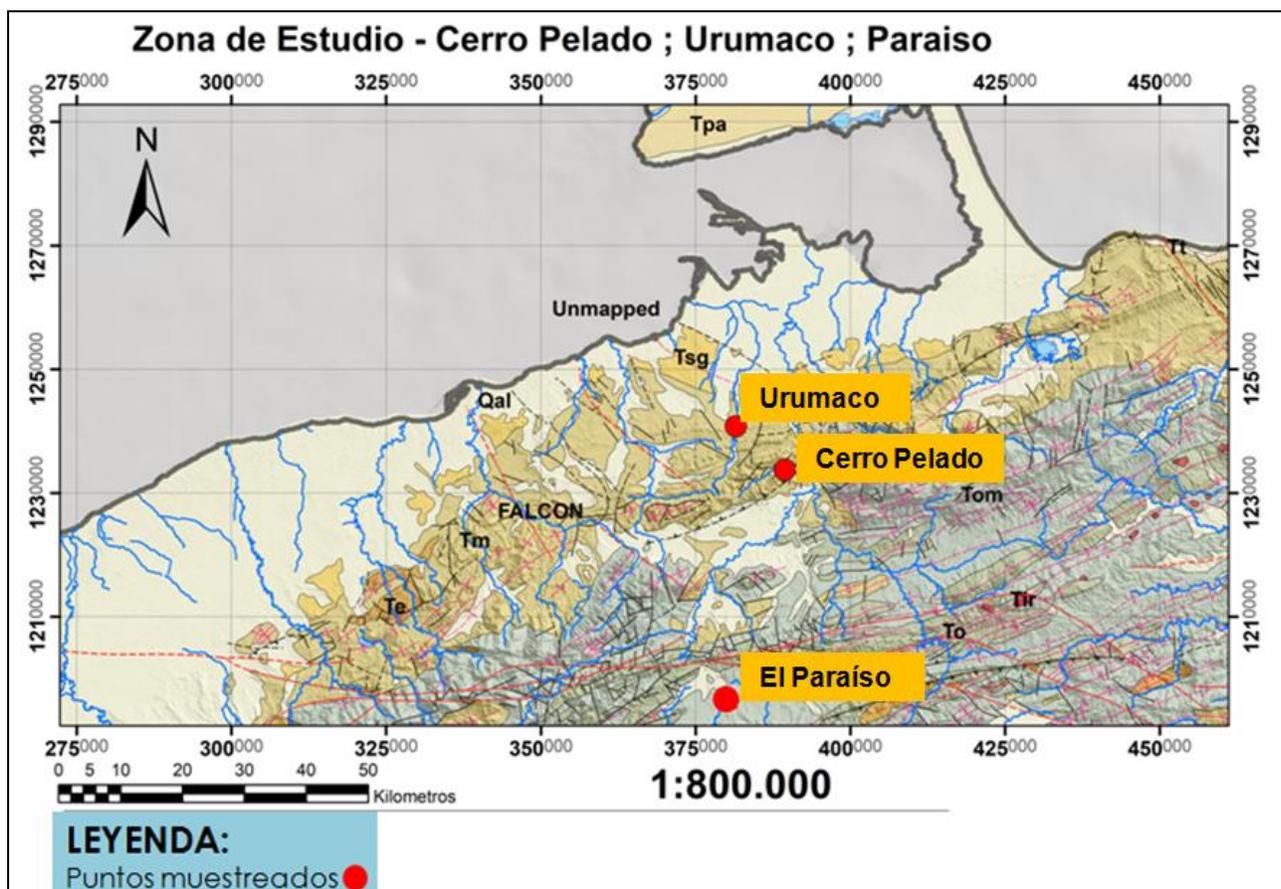


Figura 8. Ubicación de los puntos muestreados en las Formaciones Urumaco, Cerro Pelado y El Paraíso.

2.5.4. Formación Marcelina (Paleoceno)

El yacimiento carbonífero del Guasare es el mayor del país, pues totaliza 487 MMTM en reservas probadas y 6053 MMTM de reservas hipotéticas representando un 83,1 % de los recursos carboníferos venezolanos. Estos carbones son del tipo Bituminoso alto en volátiles, acorde con las normas ASTM. Es tal vez el carbón de mejor calidad del país para propósitos térmicos, por sus bajos tenores de azufre (menores al 1%) y cenizas (generalmente menores al 5%). Estratigráficamente, los carbones de Guasare se encuentran dentro de la Formación Marcelina, de Edad Paleoceno (Figura 9) (Martínez, 1995). Según estudios presentados por Berbesi, 2008 y Hackley y Martínez, 2007 estos carbones presentan un valor de 0,71 de reflectancia máxima de vitrinita y una composición maceral promedio que se ilustra en la tabla 3.

El ambiente sedimentario para la Formación Marcelina, es de tipo pantanoso, originado por el avance deltaico del Paleoceno, sobre los ambientes de plataforma de la Formación Guasare, con la

cual limita de manera concordante y transicional (Léxico estratigráfico venezolano en Berbesi et al., 2008).

Tabla 3. Composición maceralica promedio de la Fm. Marcelina (Tomado de Hackley y Martínez, 2007).

Formación	Mineral (%)	Inertinita (%)	Vitrinita (%)	Liptinita (%)
Marcelina	1,3	18,7	79,3	2,1

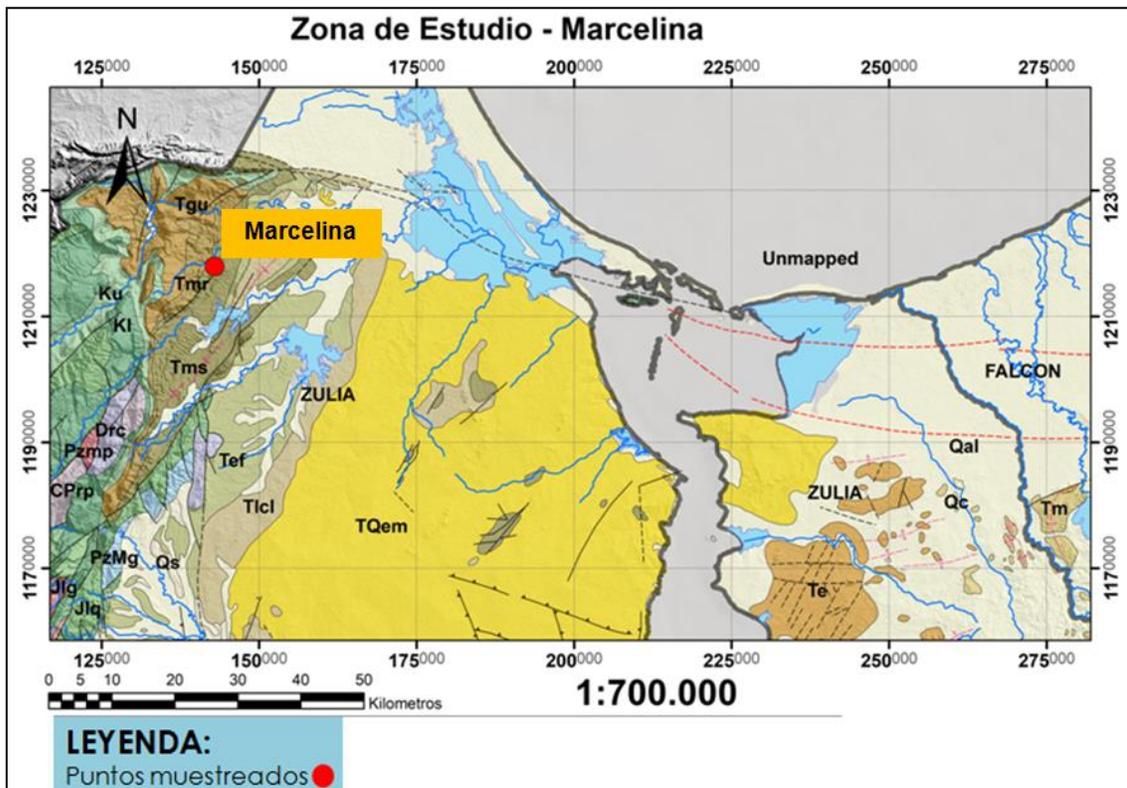


Figura 9. Ubicación de la zona de estudio. Carbones de la Formación Marcelina

2.5.5. Formación Matatere (Paleoceno)

La Formación Matatere representa los sedimentos turbidíticos acumulados en el Surco de Barquisimeto durante el Terciario Inferior. La localidad tipo está en la Serranía de Matatere en el norte de Lara, con secciones de referencia en los ríos Matatere y Cambural. La formación cubre gran parte del Estado Lara y fue extendida hacia el oeste, en forma no definida, hasta el área donde se aplica el nombre de Formación Trujillo (Figura 10) (González de Juana et al., 1980). Los carbones larenses en particular los de la Mina Los Caballos, poseen un valor de materia volátil de 10,26% y es el más bajo entre todos los carbones venezolanos conocidos, lo que permite clasificarlos como bajo volátil, según la ASTM (Martínez, 1995).

Los carbones de esta unidad representan los depósitos carboníferos más maduros térmicamente con los que cuenta Venezuela, permitiendo ser clasificados como semi-antracita a meta – antracita (Estéves et al., 2013).

La Formación Matatere es una unidad de sedimentación turbidítica depositada en una cuenca antepaís, ubicada entre el margen suramericano y la parte frontal de los terrenos de dominio Caribe con avance relativo hacia el Sureste. La sedimentación ocurrió en forma concomitante con un activo tectonismo, lo cual permitió la conspicua inclusión de olistolitos de variados tipos litológicos y tamaños (Stephan 1982, Martínez & Valleta 2008).



Figura 10. Ubicación de la zona de estudio. Carbones de la Formación Matatere.

2.5.6. Formación Naricual (Oligoceno-Mioceno)

La Formación Naricual se desarrolla bien a todo lo largo del valle del río Naricual, entre las prominentes areniscas de la formación Los Jabillos en la Serranía de Catuaro al norte y la vertiente norte, fallada, de la Serranía de Capiricual (Figura 11). La Formación se compone principalmente de areniscas topográficamente prominentes separadas por lutitas grises estériles y algunos carbones (González de Juana et al., 1980).

Los carbones de Naricual son bituminosos altos en volátiles, aptos para fines térmicos. Las reservas probadas están en el orden de 30 MMTM; las hipotéticas ascienden a 53 MMTM (Martínez, 1995). Se componen esencialmente de vitreno, aunque algunos presentan alto contenido de exinita (González de Juana et al., 1980).

Durante la formación de la cuenca, cuando la faja móvil la empujaba, esta estuvo abierta al este y noroeste a la influencia marina; de esta manera; los sedimentos se hacían menos marinos y con influencias terrígenas hacia el Oeste y Sureste. La fuente principal desde el Eoceno Tardío al Oligoceno fue del escudo de Guayana, pero a partir del Oligoceno Tardío el mayor volumen de sedimentos provenía del Norte, de las montañas que emergían en aquel momento.

También se caracteriza como un ambiente con influencia de material clástico y continental con influencias marinas subordinadas, cuya sedimentación se efectuó bajo condiciones de plataformas inestables (Guillen y Toribio, 2006). Según Albertos, (1989) en Guillen y Toribio, (2006) por la litología encontrada, se puede deducir que es un ambiente de tipo continental, posiblemente de tipo fluvial o fluvio-deltaico.

2.5.7. Formación Quebradón (Mioceno)

La Formación Quebradón se reconoce en el Frente de Montañas de Guárico desde Sabana de Uchire hasta las cercanías de San Carlos hacia el oeste (Figura 11). La unidad aflora en la Faja Volcada y en la Faja de Buzamientos Suaves y localmente puede infrayacer a la Faja Piemontina.

Los carbones de interés económico provenientes del Frente de Montañas de Guárico pertenecen a la Formación Quebradón. Este es un carbón sub-bituminoso a bituminoso, de buena calidad para uso térmico, por su bajo contenido de cenizas. (Martínez, 1995).

Ostos (1977), en Guillen y Toribio, (2006) tomando como evidencia las huellas de gusano y otras características de la unidad, establece un ambiente marino marginal, relacionado a un ambiente deltaico en la antigua línea de costa. Bell (1968), en Guillen y Toribio, (2006) siguiere un ambiente próximo costero o estuarino. El aporte de sedimentos fue netamente del norte, procedente de la Formación Guárico y en menor proporción de la faja de Villa de Cura.

La sedimentación cíclica de la Formación Quebradón puede deberse a transgresiones y regresiones marinas, levantamientos en la región de la fuente, o variaciones del clima (Guillen y Toribio, 2006).



Figura 11. Ubicación de los puntos muestreados en las Formaciones Naricual y Quebradón.

2.5.8 Zona carbonífera de Cundinamarca (Paleoceno)

La Zona Carbonífera de Cundinamarca ubicada en Colombia (figura 12) está localizada en el centro del país, sobre la Cordillera Oriental, es la tercera en importancia, con un total de 1.482,07 millones de toneladas reservas. Esta zona tiene una gran variedad de carbones donde se destacan las más importantes reservas de carbones metalúrgicos del país, para la producción de coque; carbones semiantracíticos y carbones térmicos con bajos contenidos de azufre, cenizas y alto poder calorífico, que los hacen ambientalmente limpios para su consumo. Del potencial carbonífero, aproximadamente 32,3 % son carbones metalúrgicos, 66,8 % son térmicos y 0,9 % son semiantracíticos (Peña, 2011).

Ahora bien, el potencial carbonífero de la sub-cuenca del Río Frio está definido por la extensión de los afloramientos de la Formación Guaduas esta última representa la principal fuente de carbones

térmicos y coquizables para el interior colombiano. Dicha formación fue depositada durante la transición Cretácico – Terciaria, más específicamente durante el paleoceno temprano en donde se reconocen ambientes transicionales con influencias de frente costero en varios sectores, desde la base hacia el contacto con las areniscas superiores del grupo Guadalupe, hasta el contacto con las areniscas de la Formación Socha Inferior (Sarmiento, 1992 en Amaya et al., 2010).

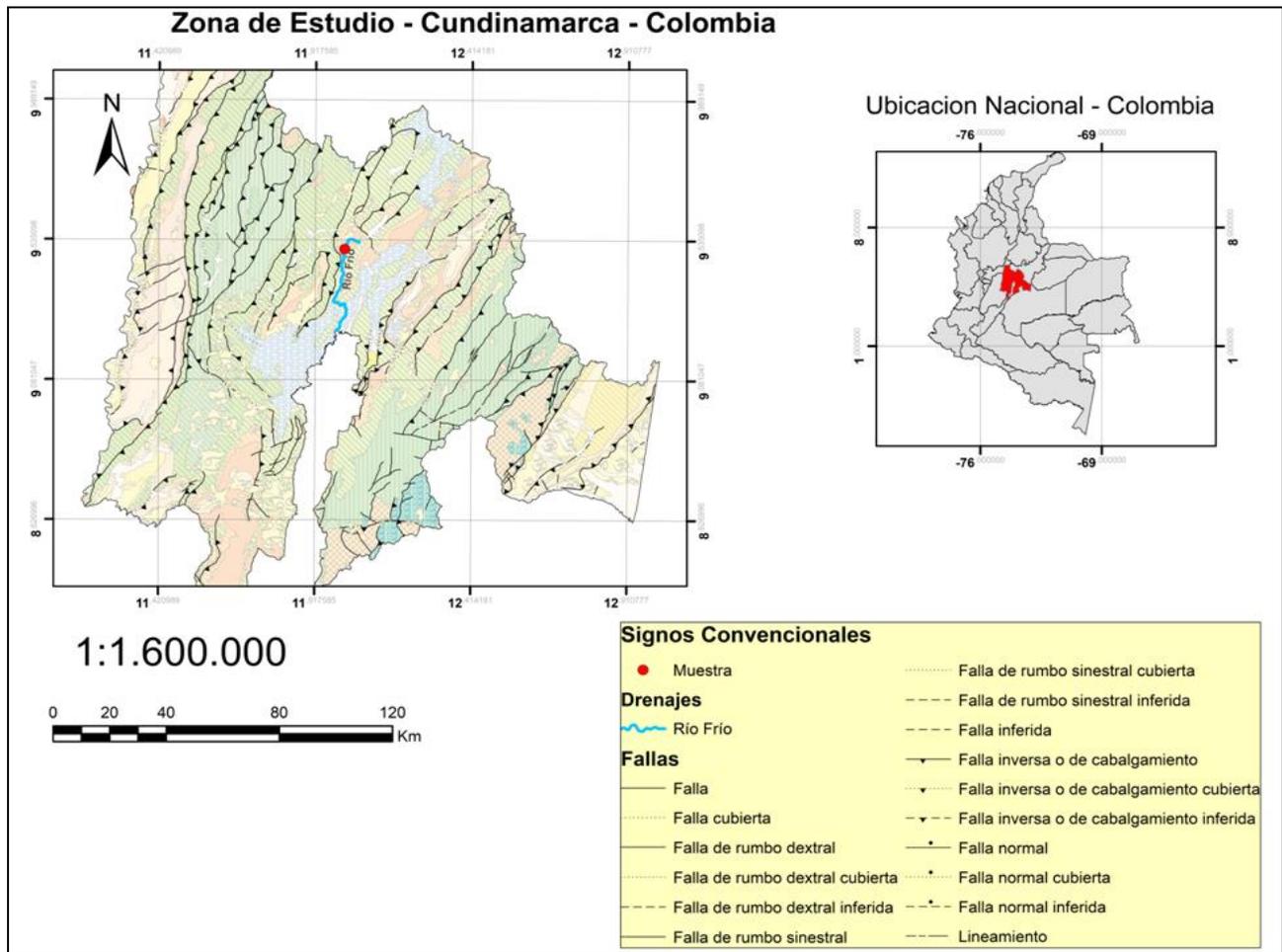


Figura 12. Mapa de la región carbonífera de Cundinamarca

Una vez culminada la descripción de las zonas de estudio se procede a continuación a desarrollar la metodología experimental que se empleará en el análisis de las muestras seleccionadas.

3. MARCO METODOLÓGICO

En el siguiente apartado se describe la secuencia de pasos que se llevaron a cabo para el estudio de HAP en las muestras de carbón seleccionadas, con lo cual se contempla dar respuesta a los objetivos planteados en la introducción. En este sentido, la metodología de la presente investigación estuvo conformada por distintas fases que serán descritas a continuación en las que se incluye selección y tratamiento de muestras, análisis inmediatos del carbón para su caracterización; empleo de extracción Randall, separación en componentes SA y finalmente aplicación de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de los HAP (figura 13).

La figura 13 describe de manera general los procedimientos seguidos durante el análisis de las muestras de carbón bajo estudio.

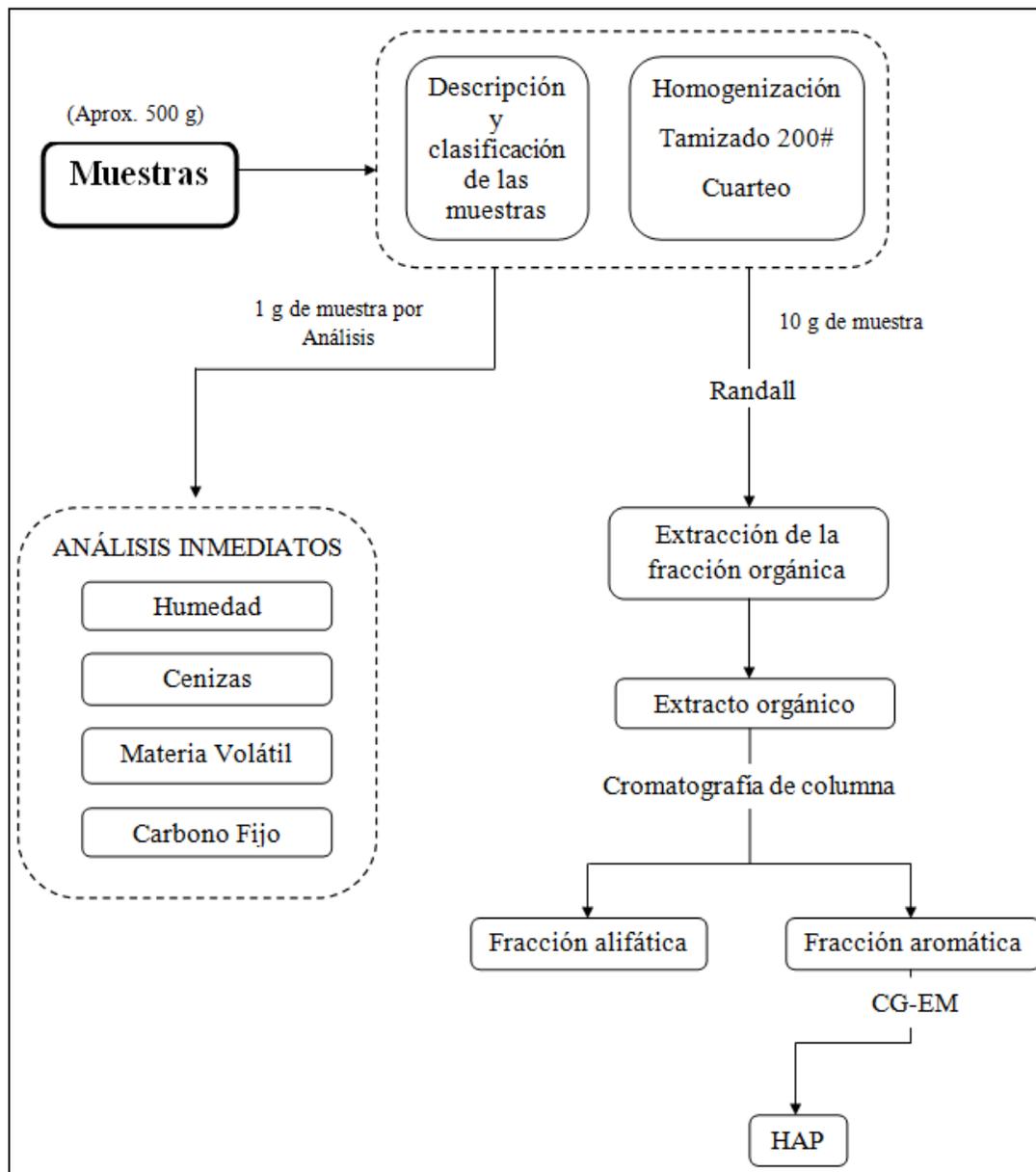


Figura 13. Esquema experimental general para la presente investigación

3.1. SELECCIÓN DE MUESTRAS

Las muestras bajo estudio fueron seleccionadas con base a los objetivos planteados en esta investigación, en este sentido se dispone de una colección de muestras provenientes de las cuencas Carboníferas de Venezuela en su región occidental y oriental, disponibles en el laboratorio de

Geoquímica Orgánica 201 del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), ubicado en la Universidad Central de Venezuela (Facultad de Ciencias).

Entre estas muestras se cuenta con carbones de distintos rangos, edades y ambientes de depositación, como por ejemplo, un lignito de la Formación Urumaco, cuatro carbones bituminosos de las Formación Marcelina, dos de la Formación El Paraíso, cuatro carbones sub-bituminosos-bituminosos, dos de la Formación Naricual, uno de la Formación Quebradón y uno de la Formación Cerro Pelado y dos antracitas una de la Formación Matatere y una de la zona carbonífera de Cundinamarca, Colombia.

La muestra de la Formación Urumaco fue colectada previamente en campañas ejecutadas durante los años 2006 – 2007 por Valencia (2007), en el afloramiento a lo largo del Río Urumaco, a 100 m del puente (aguas arriba) del Río Urumaco de la carretera Falcón- Zulia, estado Falcón Venezuela. La capa de carbón se encuentra en las coordenadas 381.500E, 1.240.800N.

Las muestras de carbón de la Formación Marcelina fueron colectadas por Quintero (2005). Incluyendo un muestreo no probabilístico, tomando en cuenta las características del sistema en términos de origen y evolución del carbón a través de 15 mantos continuos abarcando tanto el tope, como la parte central y base de la columna pertenecientes a la Mina Paso Diablo, ubicada al noroeste del estado Zulia en la Sierra de Perijá, coordenadas 798.706E, 1.217.340N. De estas muestras se seleccionaron cuatro ubicadas a lo largo de la secuencia estratigráfica y con diferente composición macerálica y valores de reflectancia de vitrinita.

Ahora bien las muestras pertenecientes a la Formación Cerro Pelado fueron colectadas por Rodríguez (2009) en uno de los mantos que aflora cerca de la población de Agua Clara, Estado Falcón, específicamente en las coordenadas UTM 389.410E y 1.233.745N. La referida autora optó por utilizar un muestreo simple con la toma de bloques de roca compacta de forma cúbica de aproximadamente 30 a 20 cm de largo y lo más fresca posible.

Por su parte la muestra de la Formación Matatere, (Mina Los Caballos) fue colectada por Estéves (1997), en los mantos de carbón que afloran en la cabecera de la Quebrada los Caballos, ubicada a 11 Km al norte del Km. 57 de la antigua carretera panamericana que va desde Barquisimeto hasta Carora , en las coordenadas UTM: 306.492E, 1.131.741N

Las muestras pertenecientes a la Formación El Paraíso fueron tomadas por Lastra (2004), de acuerdo a la metodología expuesta en las normas ASTM (1990) (D-4596) para procedimientos estándar de

muestreo en las coordenadas UTM: 411.319E, 1.207.880N. De estas se seleccionaron dos, correspondientes a la base y tope de la columna que aflora en esa zona.

En relación a las muestras seleccionadas de las Formaciones Quebradón y Naricual se conoce que fueron colectadas por Moreno (1990), tomando como criterio de muestreo las características de cada capa de carbón en particular atendiendo a descripciones de los mantos de carbón en forma vertical y lateral aproximadamente en las coordenadas UTM: 365.000E, 1.095.000N. Las muestras seleccionadas de la Formación Naricual se conoce que una fue muestreada dentro de la mina y otra en un afloramiento cercano.

Por último la muestra de antracita perteneciente a la zona carbonífera de Cundinamarca, fue tomada de una muestra de referencia en el laboratorio de Geoquímica Orgánica 201, la cual es empleada como patrón en el análisis de carbono por el equipo LECO.

3.1.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y ANÁLISIS INMEDIATOS

14 muestras de carbón fueron analizadas visualmente, apartando una alícuota como testigo, y seleccionando el resto para su pulverización en un mortero de ágata hasta llegar a un tamaño de grano aproximado de 200 mallas (0,074mm), para lo cual se utilizó un tamiz de 200 mallas. Posterior a esta etapa se procedió a realizar el cuarteo manual de las muestras pulverizadas y finalmente disponerlas en recipientes plásticos.

Los análisis inmediatos se efectuaron por triplicado siguiendo las normas ASTM para carbón y coque. A fin de caracterizar las muestras de carbón y definir ciertas propiedades empíricas de las mismas. En este sentido el % de humedad (ASTM-3173-11) se obtiene por diferencia de pesos, al someter una cantidad conocida de muestras (alrededor de 1 g) en un crisol de porcelana a 105°C hasta peso constante (generalmente 1-2 horas). El % de cenizas (ASTM-3173-12) se obtiene por calcinación de 1 g de muestra por dos horas, a temperaturas que alcanzan los 750°C en una mufla, hasta peso constante. El porcentaje de materia volátil (ASTM D- 3173-12) se obtiene al someter 1 g de muestra durante 7 minutos a 950°C, la diferencia de peso es la cantidad de materia volátil en la muestra. El parámetro de carbono fijo se obtiene por diferencia de 100 menos los tres parámetros anteriores (Figura 14).

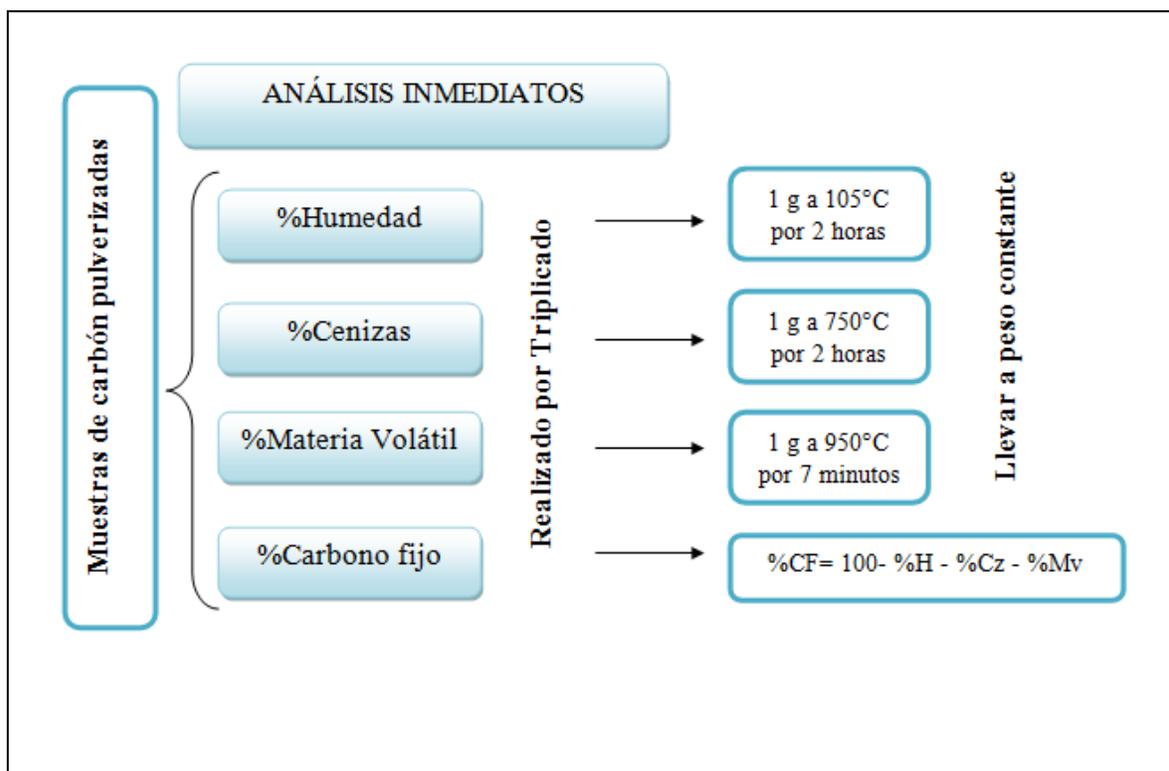


Figura 14. Esquema para la determinación experimental de los análisis inmediatos. H: humedad; Cz: cenizas; Mv: materia volátil; Cf: carbono fijo.

3.2. ANÁLISIS DE LOS HAP

En esta etapa de la metodología experimental se realizó la extracción de la fracción orgánica, la separación de la fracción de hidrocarburos aromáticos a través de cromatografía líquida de columna y por último la identificación de los HAP mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Dicho análisis se realizó por duplicado con el fin de brindar un mayor soporte estadístico a la hora de evaluar los resultados.

3.2.1. EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA O HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES.

Para este ensayo se utilizó el sistema de extracción Randall (modificado de las metodologías 3500B y 3540C de la EPA U.S.A), empleando un equipo de extracción VELP SCIENTIFICA (modelo SER 148). Dicho sistema comprende tres fases: una fase de extracción o etapa de inmersión, en la cual la muestra está en contacto directo con el solvente en ebullición para una mayor solubilización; la segunda consiste en la fase de lavado, en la cual la muestra se encuentra en contacto con el solvente

frio y por último, una tercera fase que consta en la recuperación del solvente. Este sistema se ilustra en la figura 15.

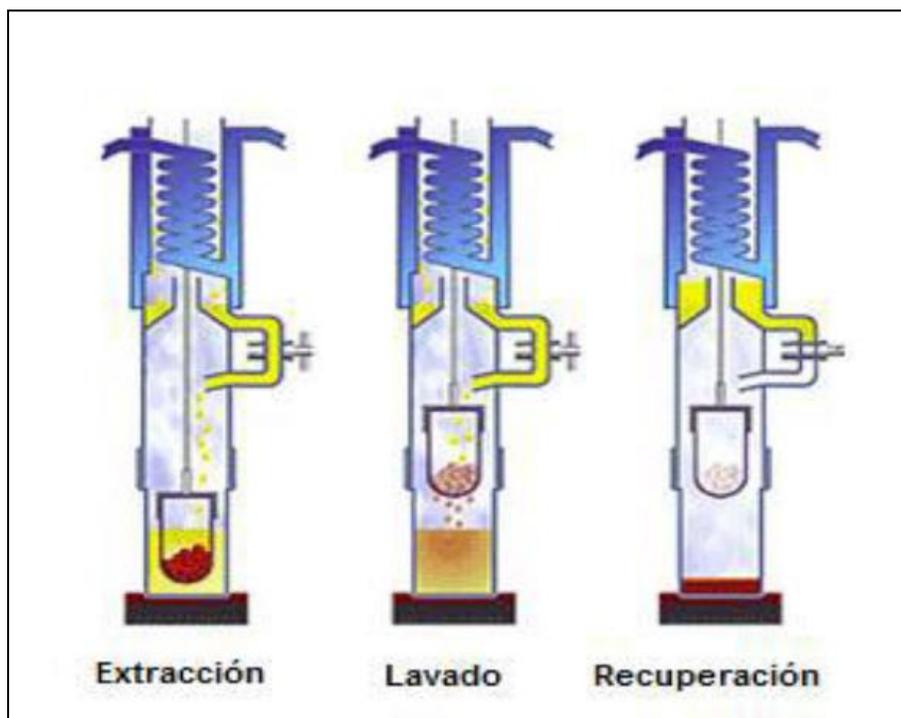


Figura 15. Fases involucradas en el sistema de extracción Randall (tomada de Salazar, 2016).

Para la extracción se empleó alrededor de 10 g de muestra, previamente trituradas y pulverizadas hasta tamaño de 200 mallas en un mortero de ágata. De esta manera, se introduce la muestra en un dedal de celulosa para luego sembrar un estándar interno en este caso se empleó un deuterado de HAP (d10pireno) en una concentración de 7,5 mg/Kg en la muestra. Finalmente, se agregaron aproximadamente 2 g de cobre metálico en virutas sobre la muestra, se coloca lana de vidrio sobre la capa de cobre y a continuación el dedal es posicionado en su respectivo adaptador para luego verter 60 mL de diclorometano en el vaso de extracción el cual está en contacto con una placa precalentada a 120°C. Al iniciar la ebullición del solvente, se activa la fase de inmersión durante 40 minutos para luego realizar el lavado por 80 minutos para finalizar con la etapa de recuperación de solvente que tiene un tiempo aproximado de 5 minutos y retirar el vaso de extracción con el extracto que es transferido a un vial previamente pesado para luego dejar enfriar a temperatura ambiente a fin de evaporar el solvente. (Figura 16) (Manual operativo VELD SCIENTIFICA en Salazar, 2016).

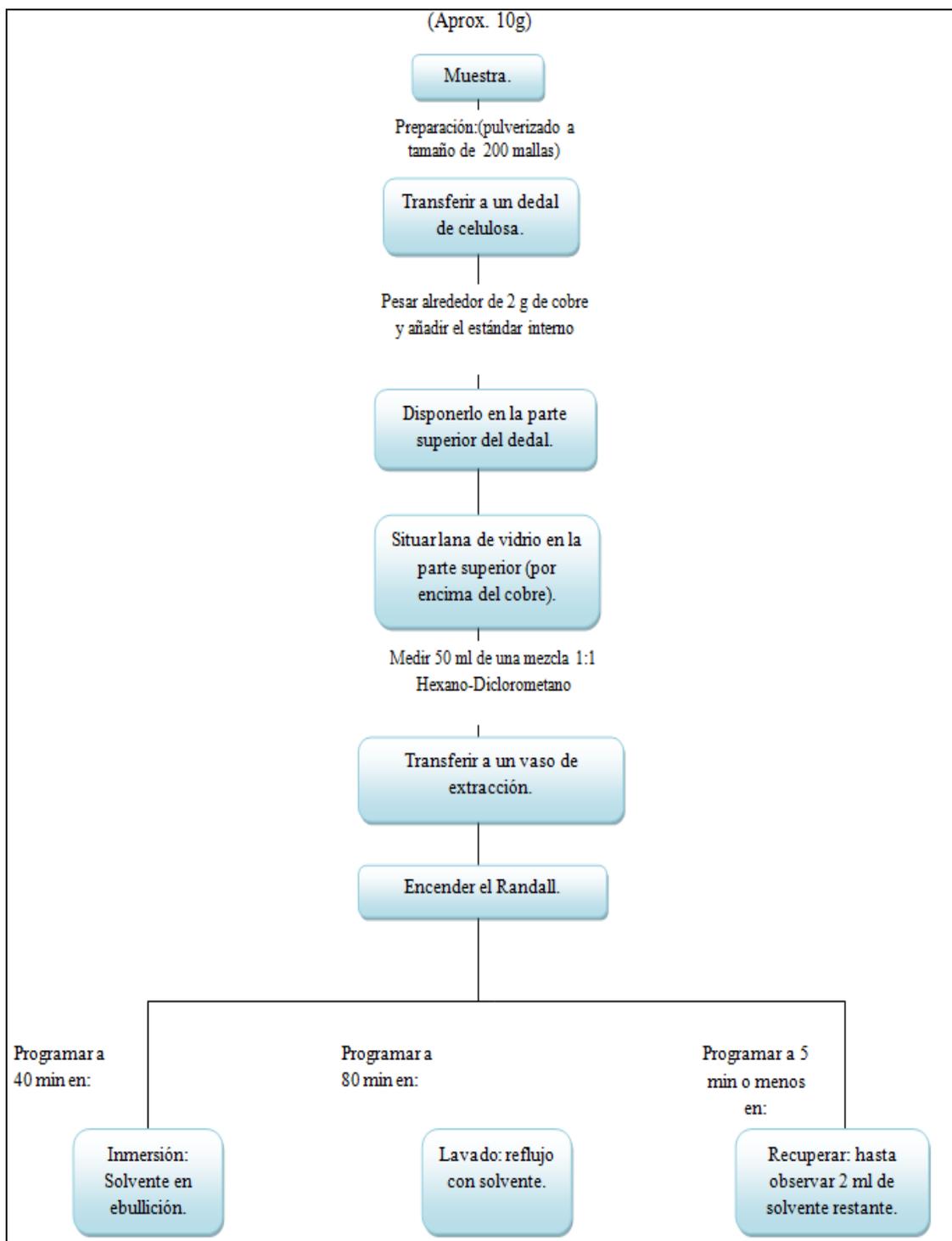


Figura 16. Esquema general del método de extracción Randall: Método 3541 USA-EPA

3.2.2. SEPARACIÓN DE FRACCIONES DEL EXTRACTO ORGÁNICO

Esta etapa de la metodología consta de la separación del extracto orgánico en sus constituyentes SA, para lo cual se utiliza la técnica de cromatografía líquida de columna, utilizando una columna

de vidrio de 15- 30 cm de largo y 1,5 cm de diámetro, su preparación sigue la secuencia mostrada en la figura 17 (modificado de la metodología 3630 C de la EPA U.S.A). Para el relleno de la misma se utilizó hexano como solvente agregando primero aproximadamente 1 cm de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), previamente activado a 400°C por 4 horas. Posteriormente se introdujo una suspensión de sílice en hexano, la sílice se activa a 170°C durante 24 horas; seguido a esta capa de sílice se adicionó otra capa de aproximadamente 1 cm de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y drenando en todo momento hexano en conjunto con suaves impactos a la columna con una manguera de látex a fin de asegurar un empacado efectivo, por último se adicionó cerca de 1,5 cm de cobre activado; Una vez empacada la columna se sembró la muestra en el sistema. Para las muestras con bajo rendimiento en la extracción Randall se emplearon microcolumnas (utilizando pipetas Pasteur) con el mismo empacado (Ribeiro et al., 2012; Wang et al., 2010; Xue et al., 2007).

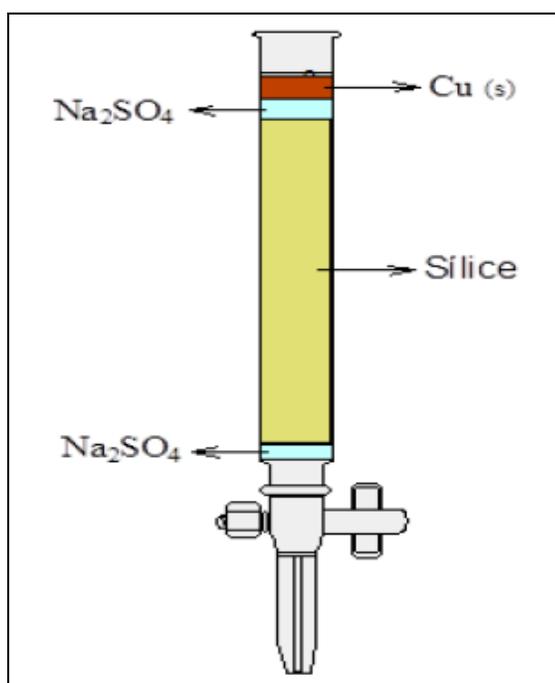


Figura 17. Empacado de la columna cromatografía (tomado de Salazar, 2016).

Al terminar con el empacado de la columna y sembrado el extracto orgánico en la parte superior de la misma se agregó fraccionadamente una cantidad de hexano para eluir la fracción alifática, que corresponde a los saturados. Para ajustar el volumen de elución se empleará una lámpara UV. Posteriormente la fracción aromática se eluye con una mezcla 1:1 diclorometano-hexano. Cada fracción fue recogida en balones (previamente pesados), dejando evaporar el solvente a temperatura ambiente y por último se trasvasaron a viales previamente pesados.

3.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS HAP

La identificación de los HAP se realizó a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), debido a que es la técnica más utilizada en la determinación de estos compuestos, lo que servirá como punto de comparación con las demás investigaciones a nivel mundial (Dong et al., 2012; Meyer et al., 2013; Laumann et al., 2011 y Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008). En este sentido los análisis fueron efectuados disolviendo la fracción de hidrocarburos aromáticos en 200 μ L- 1mL de diclorometano (según la cantidad de cada fracción) e inyectándola en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies (modelo 6890N) con un detector de masas marca Agilent (modelo 5975). Las condiciones de elución son presentadas en la tabla 4:

Tabla 4. Condiciones para la inyección de la muestra.

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

La rampa de elución empleada fue de 10 °C por minuto hasta llegar a 120 °C, luego se cambió la velocidad a 3°C por minuto hasta llegar a 300 °C para mantenerse allí durante 5 minutos con un tiempo de elución total de 73 minutos.

Para los análisis llevados a cabo se realizó un blanco a través de todo el proceso de extracción con diclorometano, a lo que se le sumó la elaboración de una curva de calibración entre los rangos de concentración de 0,004 a 11,5 mg/Kg a través de un multipatrón de HAP NIST N°1647e. Seguido del cálculo del porcentaje de recuperación de la técnica a través del estándar interno (HAP deuterado). De esta forma el cálculo del porcentaje de recuperación (%R) se llevó a cabo a partir de la ecuación:

$$\%R: \frac{\bar{X} AM_s - \bar{X} AM}{\bar{X} A_s} * 100 \text{ (Ecuación 1)}$$

Ecuacion1. Modelo para el cálculo del porcentaje de recuperación. $\bar{X} AM_s$: Promedio de las áreas contaminadas con el estándar, $\bar{X} AM$: Promedio de las áreas de las muestras sin contaminar, $\bar{X} A_s$: Promedio de las áreas del estándar añadido.

Para el procesamiento de los datos, se empleó una comparación de los tiempos de retención de los HAP en las muestras con respecto a los tiempos de retención del patrón en cuestión (análisis cualitativo), y el cálculo del área con la finalidad de determinar la concentración de HAP para cada muestra (análisis cuantitativo). Para efectos de los cálculos relacionados con el límite de detección, precisión y cuantificación de la técnica se empleó la curva de calibración (Miller y Miller, 2002). Para calcular el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) para cada HAP se emplearon los tres valores de menor concentración, de la curva de calibración de cada HAP. Los resultados de estos cálculos, específicamente la ordenada en el origen (a) y el error aleatorio en la dirección de la ordenada ($S_{y/x}$), se usaron para determinar la mínima señal analítica distinguible (S_m) y la mínima señal analítica cuantificable (SQ) para cada uno de los HAP usando las ecuaciones 2 y 3:

$$S_m = a + 3 S_{y/x} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$SQ = a + 10 S_{y/x} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

A continuación se sustituyeron los valores de S_m y SQ en cada una de las ecuaciones de la recta obtenidas a partir de las curvas de calibración de cada HAP, para calcular LOD o la más baja concentración del analito en la muestra que puede ser detectada más no cuantificada y el LOQ, o la concentración mínima a la cual se pueden efectuar mediciones cuantitativas, respectivamente. Con esta metodología se puede calcular estadísticamente que el nivel de confianza en la detección será de un 95 % en la mayoría de los casos (Miller y Miller, 2002; Skoog et al., 2008; Christian, 2009). Para finalizar se aplicaron parámetros de estadística descriptiva, es decir, los datos fueron agrupados a través de la media para cada HAP en cada muestra con su respectiva desviación estándar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se presentan los resultados experimentales que fueron obtenidos a partir de los procedimientos descritos anteriormente con su respectiva discusión. Con la finalidad de organizarlos, la data fue clasificada acorde a los distintos análisis efectuados (inmediatos, extracción y separación de la fracción aromática y saturada). Posteriormente se llevara a cabo una discusión avocada en aspectos particulares como: la presencia de HAP en carbones venezolanos incluyendo su distribución y abundancia para cada una de las muestras bajo estudio.

4.1 ANÁLISIS INMEDIATOS

Con la finalidad de caracterizar las muestras de carbón bajo estudio y corroborar que su estado está inalterado, fueron efectuados los análisis inmediatos según las normas ASTM. La tabla 5 resume los resultados obtenidos para los carbones analizados, a la que se le sumó una muestra de antracita perteneciente a la Formación Guaduas, de Colombia. Los valores de cada una de las réplicas y error asociado se encuentran listados en el apéndice 1.

Tabla 5. Resultados obtenidos en la ejecución de los análisis inmediatos para las muestras de carbón bajo estudio (reportados en base libre de humedad).

Muestra	Formación / Edad	% H	% Cz	% MV	%CF
FUP-1	Urumaco/Mioceno superior	3,7±0,1	1,7 ±0,1	55 ±1	40 ± 1,
FQ-001	Quebradón/ Oligoceno-Mioceno Temprano	7,70±0,04	9,5±0,3	50,2±0,3	32,4 ±0,4
AN(minero)	Naricual/ Oligoceno-Mioceno	3,6±0,1	0,9±0,3	47±1	48± 1
AN(expuesto)	Naricual/ Oligoceno-Mioceno	8,90±0,03	12,4±0,4	47±2	32±2
ZG-005	Marcelina/Paleoceno	3,1±0,4	1,600±0,004	39,8±2,4	56±2
ZG-022	Marcelina/Paleoceno	3,5±0,2	4,1±0,02	48 ±1	45 ±1
Facme	Cerro Pelado/ Mioceno medio	2,70±0,04	1,6±0,3	52±2	44 ± 2
ZG-018	Marcelina/Paleoceno	3,7±0,1	5,2±0,2	43 ± 1	49 ± 1
ZG-015	Marcelina/Paleoceno	2,2±0,3	2,7±0,04	37 ± 1	58 ± 1
FeP-C ₃	El Paraíso/Oligoceno medio	5,1±0,1	22,5±0,1	31,1±0,1	41,3±0,2
Fep-C ₅	El Paraíso/ Oligoceno medio	6,2±0,4	23,4±0,1	30±1	40 ± 1
LA-ALC	Matatere/ Paleoceno	5,8±0,1	25, ±1	19±1	50 ±1
COL-AN	Guaduas/ Paleoceno	7,2±0,2	17±1	10,7±0,3	65 ± 1

Los valores aquí reportados corresponden a las muestras en base libre de humedad. **H**: humedad; **CZ**: Cenizas; **MV**: Materia volátil; **CF**: Carbono fijo.

En los resultados indicados en la tabla 5, se puede observar, en general una tendencia hacia la disminución del porcentaje de materia volátil y un aumento en los parámetros de cenizas y carbono fijo, lo cual es de esperarse al seguir los criterios presentados por la norma ASTM D-388-92. De forma concreta, las cenizas de un carbón representan un producto de combustión, es decir, un residuo de la calcinación a 750°C (ASTM), que representa productos no combustibles existentes en el carbón y está conformada por cuarzo y óxidos de aluminio, hierro y otros metales. Las cenizas del carbón provienen de elementos inorgánicos combinados con la sustancia orgánica del mismo. El origen de estas cenizas es singenético y proviene de la materia vegetal a partir de la cual se generó el carbón (Martínez y Escobar, 2016).

Sin embargo, aunque no hay una clara evidencia de cambio entre los diferentes rangos del carbón estudiados, se observa un mayor contenido de este parámetro en los carbones que han sido clasificados como antracitas y semi-antracitas. El contenido de cenizas no se puede tomar como un valor de clasificación del rango ya que su valor depende del ambiente de formación del carbón, pero se conoce que los macerales del grupo de la vitrinita pueden modificarse durante las transformaciones propias del proceso de carbonificación originando macerales tipo semifusinita o fusinita (del grupo de la inertinita) dependiendo de la alteración (Scott, 2002), los que a su vez concentran el mayor contenido de cenizas, de los macerales presentes en el carbón (Martínez y Escobar, 2016); esto ocurre quizás por cambio de especiación de ciertos metales y transformaciones minerales durante el proceso, sumado a la disminución del volumen por condensación de la estructura carbonosa. Por otra parte, las antracitas se consideran como producto final del proceso de alteración del carbón en el proceso de catagénesis, por lo cual debe contener un alto porcentaje de macerales del grupo de la inertinita (O'keefe et al., 2013), lo cual explicaría el mayor porcentaje de cenizas en los carbones de la Formación El Paraíso, Matatere y el carbón de Río Frío, de Colombia.

La disminución del contenido de materia volátil con el aumento del rango se debe a que el calentamiento y compactación durante el proceso de maduración de la materia orgánica producen pérdida de constituyentes gaseosos, principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano, amoníaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores de alquitranes, asimismo las arcillas pueden perder parte de su agua de constitución (Martínez y Escobar, 2016), por lo que es de esperarse una disminución a medida que avanza el proceso de carbonificación, tal como puede observarse en los resultados de este estudio. El porcentaje de

materia volátil también da una idea aproximada de la relación H/C en la fracción orgánica, y se puede utilizar como una medida equivalente. La relación H/C disminuye con el aumento del rango (Martínez y Escobar, 2016). Por otra parte, un cambio más notorio en los distintos rangos es el contenido de carbono fijo, que aumenta de 40% para el lignito de la Formación Urumaco hasta por encima de 60% para carbones de mayor madurez como las antracitas estudiadas.

Tabla 6. Referencias de los análisis inmediatos efectuados sobre las muestras

Muestra	% H	% Cz	% MV	%CF	Ro	Clasificación ASTM	Referencia
FUP-1	3,2	4,7	47,8	44,3	0,38	L	Oduber, 2013.
FQ-001	7,6	10,3	43,1	46,6	0,53-0,62	SB-Bav	Martínez et al.,1989.
AN(minero)	3,7	3,1	42,9	54	0,55-0,64	SB-Bav	Isturiz, 1991., Escobar y Martínez, 1993
AN(expuesto)	-	-	-	-	0,55-0,64	SB-Bav	Isturiz, 1991.
ZG-005	3,42	0,91	39,51	56,16	0,65	Bav	Hackley y Martínez, 2007.
ZG-022	3,85	1,16	41,45	53,54	0,68	Bav	Hackley y Martínez, 2007.
Facme	4,0	2,1	49,5	44,3	0,72	Bav	Rodríguez, 2009.
ZG-018	4,11	13,7	34,16	48,03	0,75	Bav	Hackley y Martínez, 2007.
ZG-015	2,94	4,06	29,87	63,13	0,88	Bav	Hackley y Martínez, 2007.
FeP-C ₃	-	-	-	-	1,98	Bbv-SA	Martínez et al., 2007
Fep-C ₅	-	-	-	-	1,98	Bbv-SA	Martínez et al., 2007
LA-ALC	3,8	19,1	28,7	49	3,56	An	Casanova,2017
COL-AN	4,12	9,76	18,1	68,11	-	An	Pulido y Mejía (1999)

H: humedad; **CZ:** Cenizas; **MV:** Materia volátil; **CF:** Carbono fijo; **Ro:** Reflectancia de vitrinita; **L:** Lignito; **SB:** Sub-bituminoso; **Bav:** Bituminoso alto volátil; **Bbv:** Bituminoso bajo volátil; **SA:** Semi-antracita; **An:** Antracita.

En relación a los valores reportados por otros autores con los presentados en este estudio, se puede observar que no existen cambios muy significativos por lo que se infiere que las muestras de carbón bajo estudio no han sufrido procesos que incluyan oxidación. Adicionalmente, se han reportado valores para carbones que no habían sido caracterizados bajo estos parámetros. Ejemplo de ello son los carbones pertenecientes a la Formación Naricual y El Paraíso, estos últimos poseen características de bituminosos sobre maduros quizás pasando a semi-antracita, por poseer valores de materia volátil y cenizas muy similares a los carbones de mayor madurez (LA-ALC y COL-An).

4.2 FRACCIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES (HTE) E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EXTRAÍBLES (HAE)

Los resultados pertenecientes a la extracción orgánica (extracción con diclorometano) y la separación vía cromatografía líquida de columna se presentan en la tabla 7. De acuerdo a estos resultados, la cantidad de hidrocarburos totales extraíbles (HTE) varía de 13732 a 302 mg/Kg con una media de 13732 mg/Kg para lignitos; 7195 mg/Kg para carbones sub-bituminosos; 9474 mg/Kg para carbones bituminosos y de 398 mg/Kg para semi-antracitas y antracitas, que indica una mayor extracción de hidrocarburos totales en carbones de menor rango, con un comportamiento bimodal que presenta otro máximo hacia carbones bituminosos.

Por su parte, la fracción correspondiente a los hidrocarburos aromáticos extraíbles (HAE) presentó a su vez un comportamiento ligeramente diferente, obteniéndose variaciones en el orden de 7655 a 37 mg/Kg. En el caso de los carbones de menor rango se alcanzaron valores promedio de 3507 mg/Kg de fracción aromática extraída con un máximo hacia el rango de carbón bituminoso de 7665 mg/Kg y un mínimo en el rango de antracitas de 138 mg/Kg.

Tabla 7. Extracción con diclorometano y separación de la fracción aromática

Muestra	Masa de la Muestra (g)	HTE (mg/Kg)	Fracción HAE (mg/Kg)
FUP-1	10,1 ± 0,03	13732 ± 4159	5865 ± 771
FQ-001	10,2 ± 0,1	7195 ± 487	1150 ± 358
AN(minero)	10,3 ± 0,2	17813 ± 2332	217 ± 155
AN(expuesto)	10,1 ± 0,1	5837 ± 1156	1979 ± 1377
ZG-005	10,1 ± 0,2	10269 ± 1134	3651 ± 2943
ZG-022	10,2 ± 0,3	10808 ± 2785	974 ± 357
Facme	9,8 ± 0,2	16226 ± 500	7655 ± 3721
ZG-018	10 ± 0,2	9435 ± 127	1699 ± 730
ZG-015	10,1 ± 0,2	8667 ± 871	163 ± 83
FeP-C ₃	10,2 ± 0,1	1377 ± 748	37 ± 21
FeP-C ₅	9,9 ± 0,3	640 ± 272	240 ± 34
LA-ALC	10 ± 0,1	493 ± 50	137 ± 65
COL-AN	10,1 ± 0,03	302 ± 79	139 ± 22

HTE: Hidrocarburos totales extraíbles, **HAE:** Hidrocarburos aromáticos Extraíbles

La figura 18 destaca el comportamiento de los HTE en función del rango del carbón, observándose concentraciones elevadas en promedio para el rango sub-bituminoso y para carbones de baja madurez siendo estos los carbones pertenecientes a la Formación Naricual, Quebradón y Urumaco. La tendencia esperada se correlaciona con el hecho de que en el carbón, el porcentaje de hidrocarburos extraíbles generalmente se hace mayor con el incremento de la madurez entre los rangos de lignito a carbón bituminoso (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008). En los carbones estudiados el lignito de la Formación Urumaco y los carbones sub-bituminosos de la Formación Naricual poseen una gran cantidad de compuestos solubles por lo que produce este comportamiento bimodal.

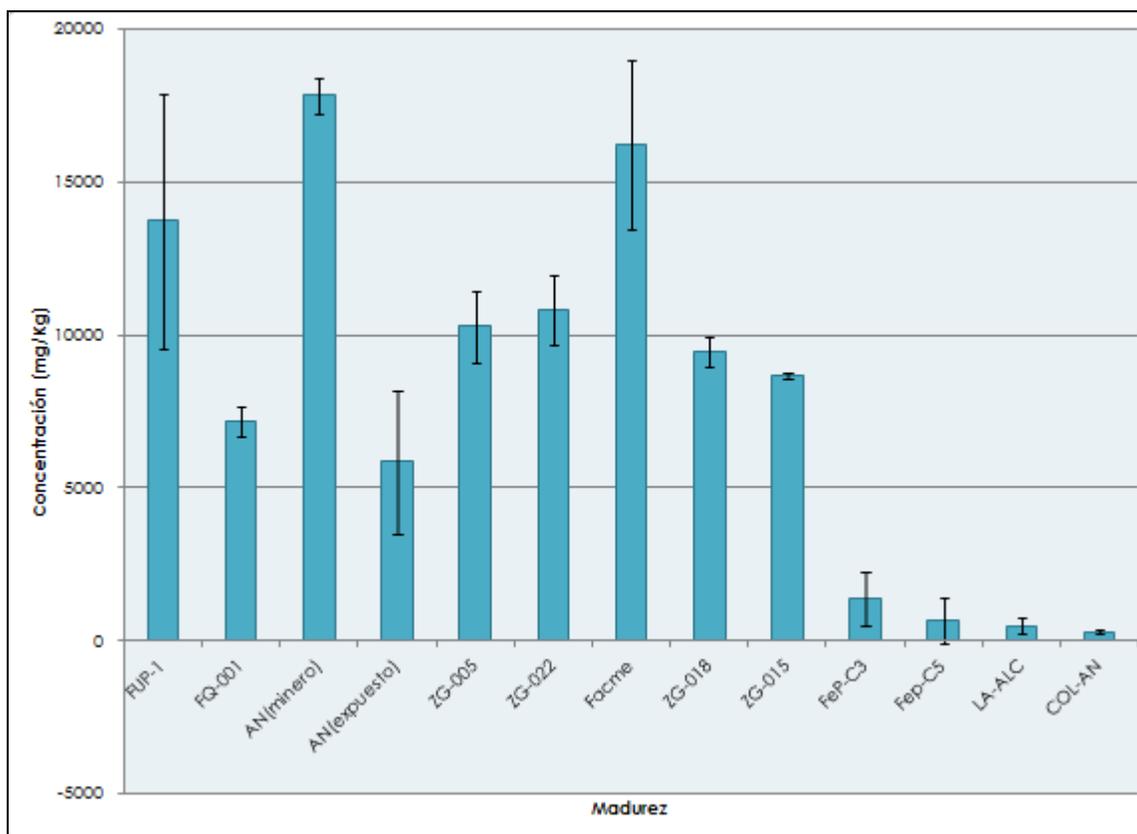


Figura 18. Comportamiento de la fracción de Hidrocarburos totales extraíbles (HTE) en función del rango del carbón.

Sin embargo, al observar el resto de los rangos de carbón (bituminoso alto volátil-antracita) la tendencia responde a una forma de campana (distribución unimodal), lo cual se explica debido a que en el proceso de carbonificación, al llegar a temperaturas cercanas a la ventana de petróleo, ocurre una máxima expulsión de estos compuestos solubles y de pequeño tamaño, en el rango de bituminoso volátil e inicia el proceso reverso ocasionado por una competencia entre las reacciones que conllevan al craqueo térmico y las de condensación; esta última, reduce el rendimiento de la fracción de hidrocarburos extraíbles, ya que su velocidad de reacción se pone sutilmente por encima de la velocidad de las reacciones de depolimerización, formándose fases de mayor tamaño en carbones bituminosos de medio a bajo volátil y mucho más condensadas y menos solubles o disponibles en carbones de rango antracita (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

Por su parte, el comportamiento de la fracción aromática extraíble (figura 19), tiende a formar una curva con distribución bimodal, muy similar al comportamiento de la fracción de HTE sobre todo para carbones que se encuentran en un punto de madurez intermedia y superiores con máximos en

los carbones de muy bajo rango y de rango bituminoso, y mínimos en los carbones sub-bituminoso, semiantracita y antracitas.

Esta tendencia está también relacionada al contenido y tipo de hidrocarburos presentes en cada rango del carbón, los cuales a su vez se han transformado debido al proceso de maduración. En los carbones tipo lignitos es común encontrar altas concentraciones de hidrocarburos saturados, n-alcenos, isoprenoides, triterpenoides, y aromáticos parcialmente condensados (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008), todo estos compuestos son muy lábiles y unido a que la estructura de este carbón es ligeramente condensada, son fácilmente extraíbles con solventes orgánicos.

Al aumentar la maduración se originan reacciones de depolimerización en respuesta al aumento de temperatura que generan más estructuras alquílicas y mono aromáticas, las cuales siguen siendo lábiles y fácilmente extraíbles. Al llegar el proceso a la etapa de inicio de las reacciones de condensación, (carbones bituminosos bajo volátil), siguen ocurriendo reacciones de craqueo pero a la vez los compuestos formados vuelven a reaccionar para transformarse en otros más complejos y pueden quedar ocluidos en la red macromolecular, ahora más condensada. Este fenómeno se confirma por los estudios de Stout y Emsbo-Mattinglyn en 2008, que indican que la fracción extraíble de los carbones tipo antracita estarán ausentes los hidrocarburos saturados predominando los alquil bencenos.

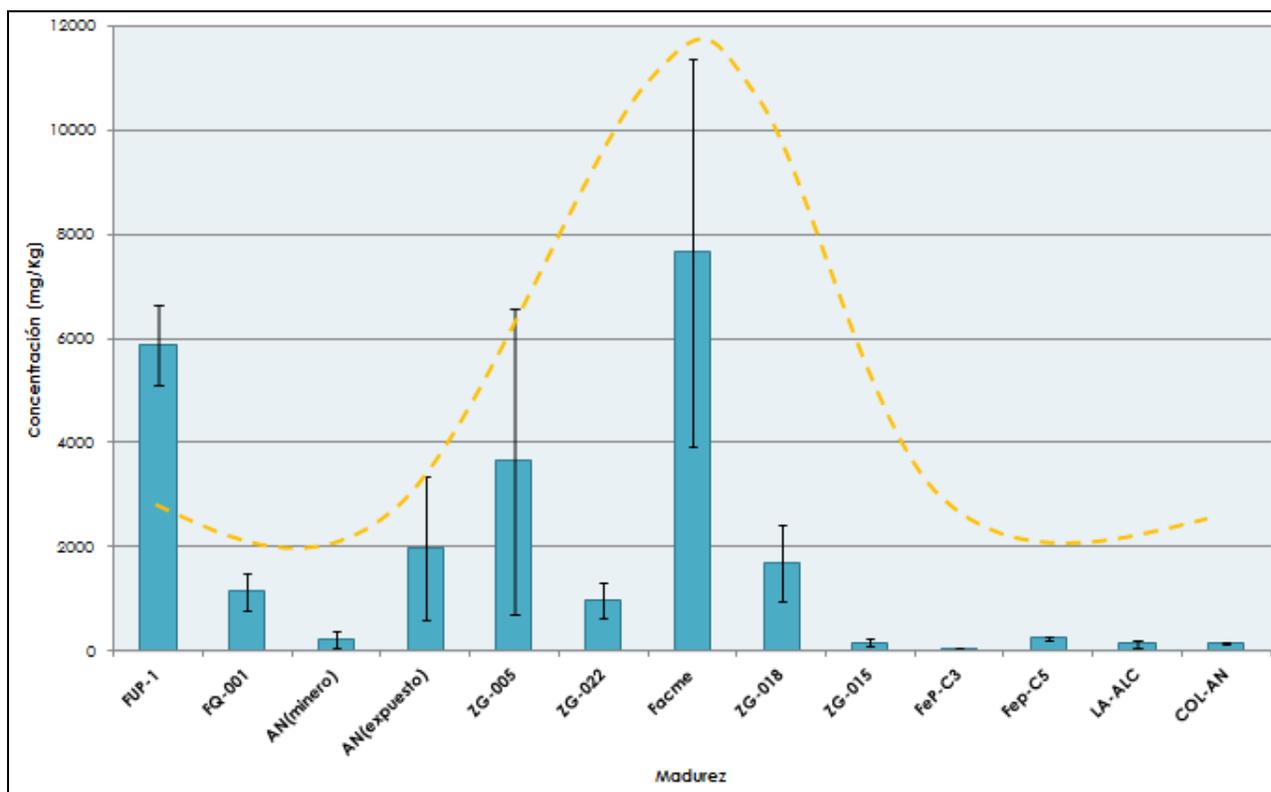


Figura 19. Comportamiento de la fracción de Hidrocarburos aromáticos extraíbles (HAE) en función del rango del carbón.

4.3 CUANTIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS

4.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

La figura 20 señala los picos correspondientes al patrón utilizado (NIST 1647e) en el orden de elución de los dieciséis compuestos evaluados, así como sus respectivos tiempos de retención, los cuales son indicados en la tabla 8. Con esta información, fueron identificados los picos en cada una de las muestras correspondientes al diseño experimental, determinando cuantitativamente los hidrocarburos poliaromáticos listados por la EPA-USA presentes en las mismas a través de una curva de calibración realizada sobre cada uno de los HAP estudiados (ver apéndice 2) la cual contempló cuatro puntos de referencia determinados por diluciones del 70, 35 y 25% del patrón empleado.

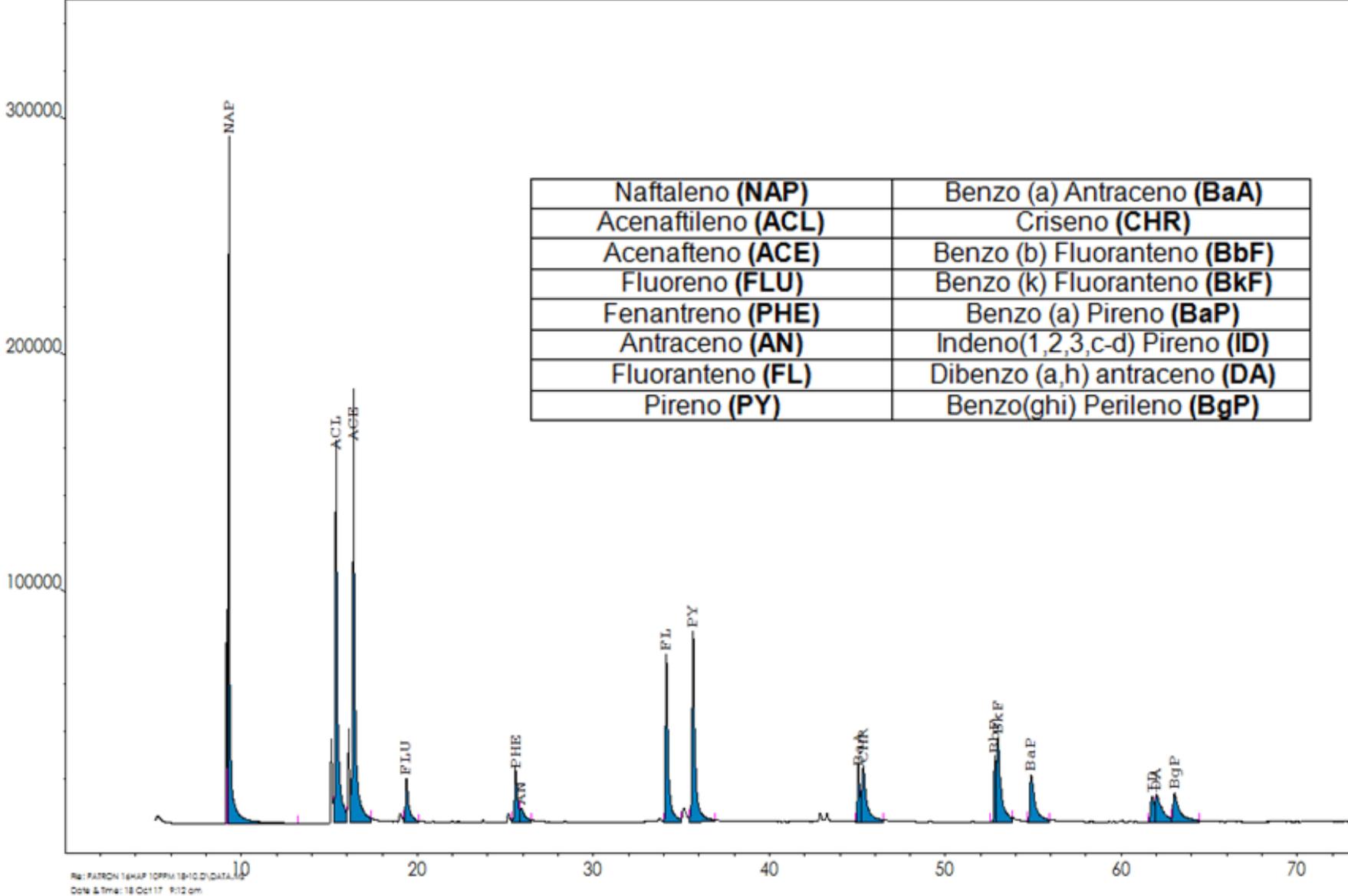
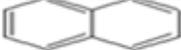
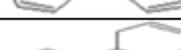
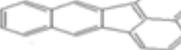


Figura 20. Cromatograma del patrón NIST 1647e

Tabla 8. Tiempos de retención del patrón NIST 1647e

HAP	Tiempo de retención (minutos)	Numero de anillos	Estructura
Naftaleno	9,3	2	
Acenaftileno	15,4	3	
Acenafteno	16,4	3	
Fluoreno	19,4	3	
Fenantreno	25,6	3	
Antraceno	25,9	3	
Fluoranteno	34,2	4	
Pireno	35,7	4	
Benzo (a) Antraceno	45,1	4	
Criseno	45,3	4	
Benzo (b) Fluoranteno	52,8	5	
Benzo (k) Fluoranteno	52,9	5	
Benzo (a) Pireno	54,9	5	
Indeno(1,2,3,c-d) Pireno	61,8	6	
Dibenzo (a,h) antraceno	62	5	
Benzo(ghi) Perileno	63	6	

Una vez realizada la curva de calibración para cada compuesto se procedió con el cálculo de los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de cada HAP, empleando los puntos de la curva de menor concentración por estar más cerca de la señal de fondo. Estos parámetros son referenciados en la tabla 9. Dichos parámetros permiten dar certeza de la concentración de las muestras en cuestión, tal que produzcan una señal o respuesta en el equipo significativamente diferente a la señal del blanco o ruido de fondo (Miller y Miller, 2002).

Tabla 9. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada HAP en el patrón

HAP	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Naftaleno	0,4	1,4
Acenaftileno	0,04	0,1
Acenafteno	0,03	0,1
Fluoreno	0,2	0,9
Fenantreno	0,1	0,2
Antraceno	0,02	0,2
Fluoranteno	0,1	0,4
Pireno	0,1	0,3
Benzo (a) Antraceno	0,2	0,7
Criseno	0,1	0,4
Benzo (b) Fluoranteno	0,02	0,1
Benzo (k) Fluoranteno	0,1	2
Benzo (a) Pireno	0,1	0,4
Indeno(1,2,3,c-d) pireno	0,1	0,5
Dibenzo (a,h) antraceno	0,004	0,5
Benzo(ghi) Perileno	0,2	0,6

En relación a los análisis efectuados se contempló la realización de un blanco referente a la extracción con diclorometano (extracción Randall). Al obtener el cromatograma correspondiente al blanco (figura 21), se observó la presencia de varios picos dentro del intervalo de tiempo de trabajo, y aunque representan picos de baja intensidad, uno de ellos fue identificado como parte de los compuestos de estudio en este caso pireno con un tiempo de retención de 35,6 minutos y una abundancia de señal de 3000. Al conocer la concentración de este compuesto mediante la curva de calibración se obtuvo un valor que se encuentra por debajo del límite de cuantificación de la técnica. La presencia de este compuesto en el blanco se puede atribuir a una contaminación en el equipo o proveniente del solvente en uso según ensayos realizados a los solventes empleados.

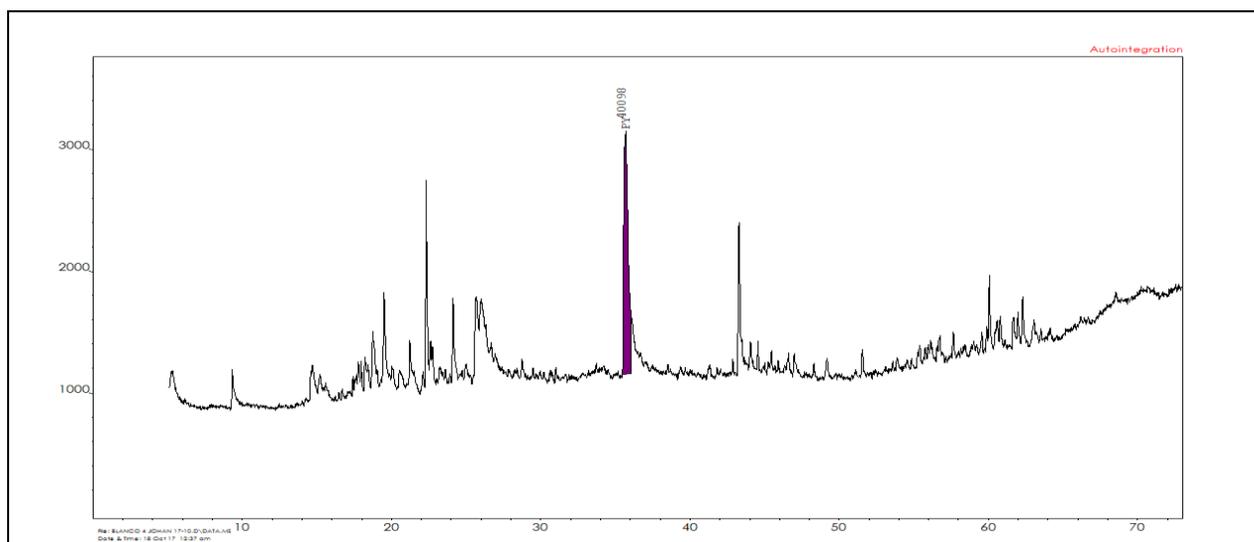


Figura 21. Cromatograma del blanco (extracción con diclorometano).

Por otro lado los resultados de áreas para el patrón de HAP (PY-deuterado) no se emplearon, por lo cual no fue posible determinar el porcentaje de extracción y se prefirió trabajar con los valores de concentración extraíbles. El deuterado pudo presentar inconvenientes en el momento de sembrarlo ya que quizás no se dejó interactuar de forma eficiente con la matriz de la muestra para lo cual algunos autores recomiendan sembrarlo en la muestra y dejarlo toda la noche en contacto con la matriz (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008) ya que el poco tiempo de interacción al parecer afecta su coeficiente de reparto haciéndolo diferente al de los HAP de la muestra, ya que la matriz afecta la disponibilidad de estos compuestos al solvente y a los materiales que se emplearon como el dedal de celulosa, por ejemplo. Esto puede evidenciarse en el blanco efectuado únicamente con el deuterado, el dedal de celulosa y el cobre, para el cual los porcentajes de pérdida fueron alrededor del 80%, lo que permite inferir que el método de extracción afecta fuertemente la recuperación del deuterado si este no está asociado a una matriz. Por otro lado, se deben emplear por lo menos tres deuterados, de cada grupo de HAP, es decir de bajo, medio y alto peso molecular ya que el coeficiente de reparto es diferente según el grupo de HAP estudiado. Sin embargo, no se contaba con estos compuestos.

4.4 COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS EPA-HAP TOTALES CON LAS REFERENCIAS INTERNACIONALES

El total de HAP (tomando en cuenta solo los 16 HAP considerados como prioritarios) se encuentra listado en la tabla 16 (ver apéndice 3). Esta fracción se caracterizó por presentar un rango de valores que van de 1,32 mg/Kg a 51,89 mg/Kg, con una media aritmética de 18,3 mg/Kg para lignitos; 11,8 mg/Kg para carbones sub-bituminosos; 18,5 mg/Kg para bituminosos con máximos en 51,89mg/Kg y de 1,94 mg/Kg para antracitas. Estos valores se representan en la figura 22 para su mejor interpretación. En esta figura se observa una distribución hacia mayores valores de EPA-HAP totales para los carbones en el rango sub-bituminosos-bituminosos, seguidos del lignito o de los carbones de menor madurez y por último las menores concentraciones las presentan los carbones de mayor madurez o antracitas. Esta tendencia presenta una distribución unimodal de máximo en los carbones de madurez intermedia.

Estudios previos reportan que la distribución de concentración de hidrocarburos extraíbles forma una curva en forma de campana (distribución unimodal) cuando se grafica en función del rango del carbón (Tabla 10), en donde las mayores concentraciones se hallan cuando el valor de reflectancia de vitrina (R_o) está entre 0,6 a 1% es decir, para carbones que se encuentran en el rango de carbón bituminoso (Achten y Hofmann, 2009; Laumann et al., 2011).

Por otro lado al comparar los valores de EPA-HAP totales, obtenidos en esta investigación, con los presentados en la tabla 10, se puede ver que las concentraciones de los carbones bituminosos y las antracitas están en el orden de magnitud de los antecedentes consultados de carbones de Estados Unidos y China, por ejemplo. Para los carbones de baja madurez de Venezuela se reporta en este estudio, valores muy por encima de los reportados en las referencias citadas. Esto puede estar relacionado con su ambiente de depositación y el tipo de materia orgánica. Para complementar esta comparación se debe tener acceso a la información geológica de las cuencas estudiadas en las referencias.

Tabla 10. Estudios realizados sobre la fracción extraíble del carbón

Rango del carbón	País	Numero de muestras	Concentración (mg/kg)	Referencia
Lignito	Estados Unidos	2	1,1	Krauss et al., 2000
Lignito	China	3	4,2	Wang, et al., 2010
Sub-bituminoso	Estados Unidos	5	0,9	Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008
Bituminoso alto en volátiles	Canadá	2	144,4	Willsch y Radke, 1995
Bituminoso alto en volátiles	Estados Unidos	3	50,1	Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008
Bituminoso alto en volátiles	Estados Unidos	8	1,93	Zhao et al., 2000
Bituminoso	China	4	7,23	Xue et al., 2007
Antracita	China	1	1,8	Chen et al., 2004
Antracita	Estados Unidos	3	3,3	Wang et al., 2010

La distribución unimodal de los valores de EPA-HAP puede estar afectada no solo por el rango del carbón sino también por su origen (Achten y Hofmann, 2009; Laumann et al., 2011). En este estudio las muestras de carbón fueron colectadas en localidades con diferentes edades y ambientes de sedimentación, de esta forma los resultados aquí obtenidos se hacen concordantes con referencias previas que indican una máxima expulsión de estos compuestos cuando el valor de R_0 oscila entre 0,6 y 1,1%, es decir, en relación a los análisis efectuados el rendimiento en la extracción de EPA-HAP se hace principalmente una función del rango (figura 22).

Asimismo, se puede justificar la mayor concentración de EPA-HAP en lignitos o carbones de baja madurez con respecto a los más maduros como antracitas por el hecho de que la estructura condensada de la antracita no permite que la fracción soluble pueda ser extraída ya que se encuentra ocluida en su interior (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008).

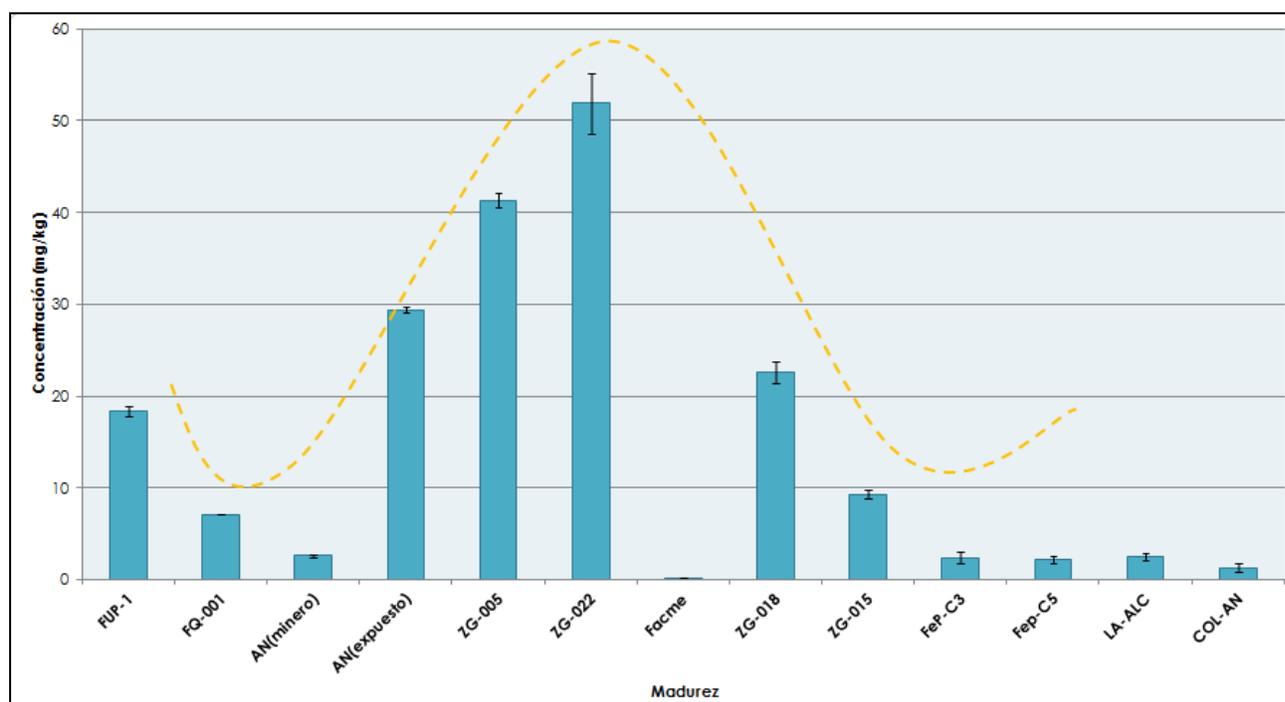


Figura 22. Relación entre la madurez del carbón y la concentración total de EPA-HAP extraíble para las muestras de carbón

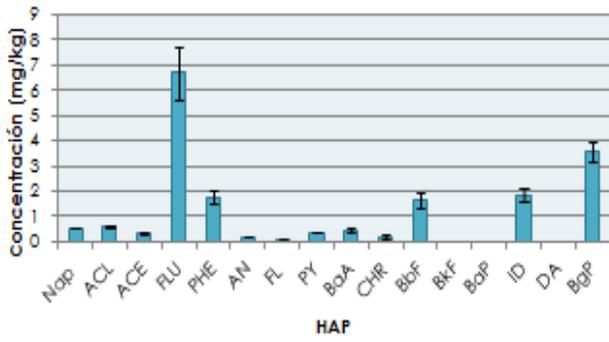
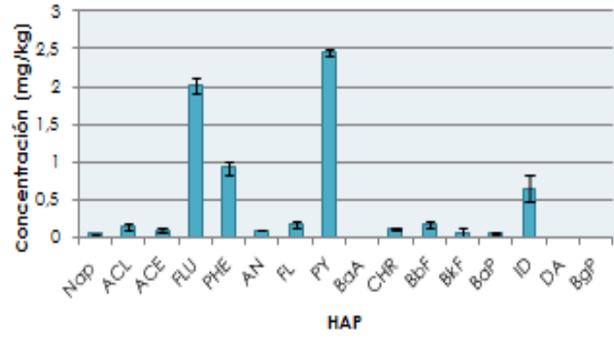
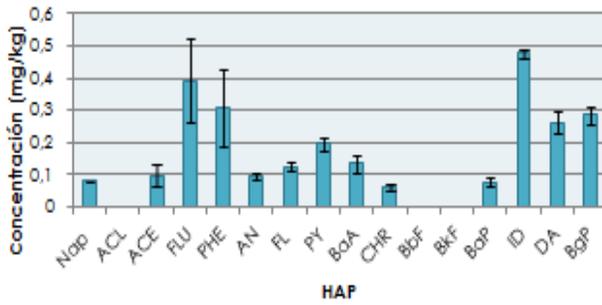
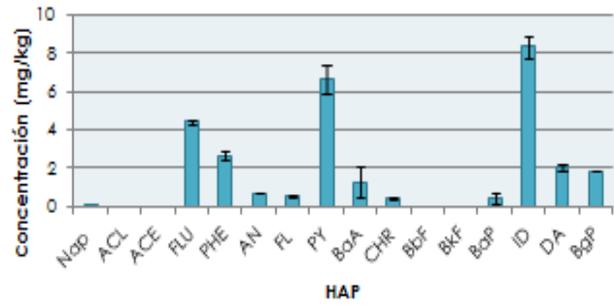
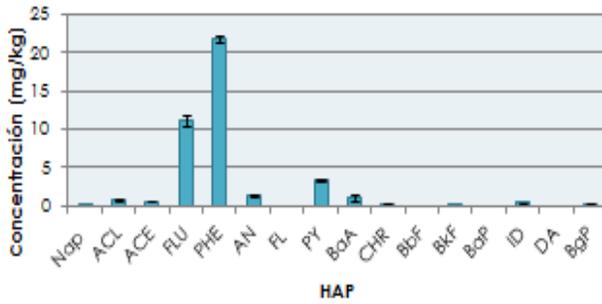
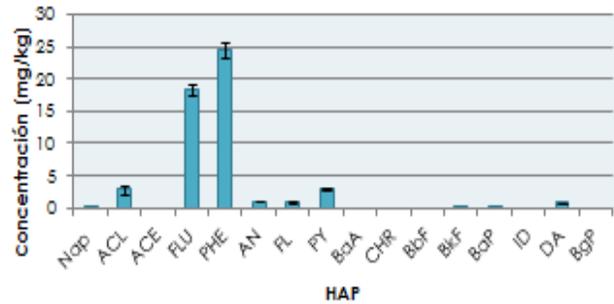
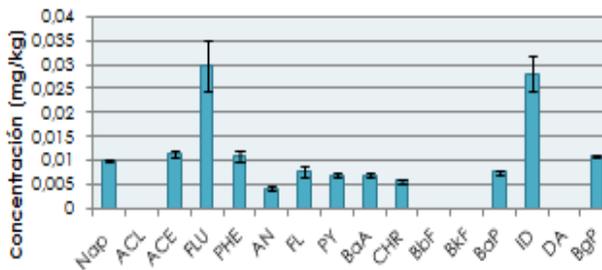
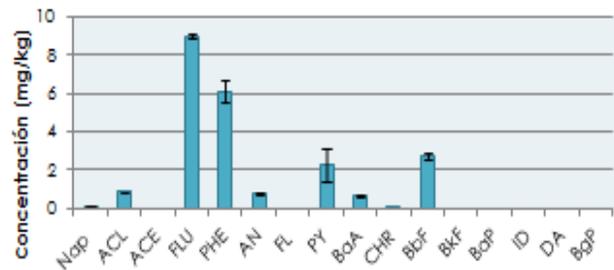
Ahora bien, al comparar esta distribución con la obtenida en la figura 17 (HAE) se encuentra cierto grado de similitud sobre todo hacia las abundancias en los carbones bituminosos alto volátil, donde en promedio se alcanzan los mayores valores, al ir más a fondo es importante destacar que la fracción de hidrocarburos aromáticos extraíbles presenta un mayor rendimiento de extracción en carbones de baja madurez sin embargo la proporción de EPA-HAP en esa fracción es mucho menor.

El hecho anterior puede explicarse desde el punto de vista referente a la estructura del carbón la cual contiene dos fases una insoluble y otra soluble, esta última contiene HAP y otros hidrocarburos que se encuentran atrapados o débilmente unidos a la fase insoluble vía enlaces éter y tioéter, a medida que el proceso de carbonificación avanza estas moléculas son progresivamente separadas de la red macromolecular, (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008), y en los carbones de baja madurez esta fracción aromática total, al parecer puede estar enriquecida en compuestos de bajo peso molecular como monoaromáticos, poliaromáticos alquilados y poliaromáticos de mayor peso molecular que no fueron analizados en esta investigación. Estos resultados los obtuvo también Meyer et al., (2013) para la fracción de HAE total extraíbles en comparación a la de EPA-HAP para algunas muestras

que analizó, lo que le permitió inferir que el análisis exclusivo de los EPA-HAP puede subestimar el contenido general de la fracción de aromáticos en las muestras de carbón.

4.5 CONCENTRACIÓN DE HAP EN LAS MUESTRAS DE CARBÓN ESTUDIADAS

Una vez inyectada la fracción aromática de las muestras de carbón, se procedió con el cálculo de las áreas correspondientes a las señales de cada HAP para su posterior cuantificación a través del patrón empleado (NIST 1647e) (ver tablas en apéndice 3). En la figura 23 se presentan los gráficos de abundancia de HAP versus los diferentes carbones estudiados, ordenados según su rango de menor a mayor. En este caso las concentraciones totales de HAP para las muestras FUP-1 y FQ-001 fueron de 18,3 y 6,9 mg/Kg respectivamente, siendo la especie más abundante en la primera muestra el fluoreno (FLU) con una concentración promedio de 6,67 mg/Kg por su parte la segunda muestra mantuvo esta similitud en cuanto a la especie mayoritaria sin embargo se aprecia una abundancia considerable de Pireno (PY) 2,1 mg/Kg. Al avanzar en madurez hasta el rango de carbón bituminoso, se logran apreciar notables diferencias pero solo entre las muestras con distinto origen, sin embargo la mayor distribución de HAP se encuentra entre 2 a 3 anillos es decir de bajo peso molecular, la especie más abundante en promedio es el Fenantreno (PHE) con 9,24 mg/Kg seguido por el Fluoreno (FLU) con 7,0 mg/kg, por su parte las muestras de antracitas mantienen bastante similitud en cuanto a la distribución de estos hidrocarburos apreciándose una mayor abundancia de Pireno con 1,6 mg/Kg en promedio.

FUP-1**FQ-001****AN (minero)****AN (expuesto)****ZG-005****ZG-022****Facme****ZG-018**

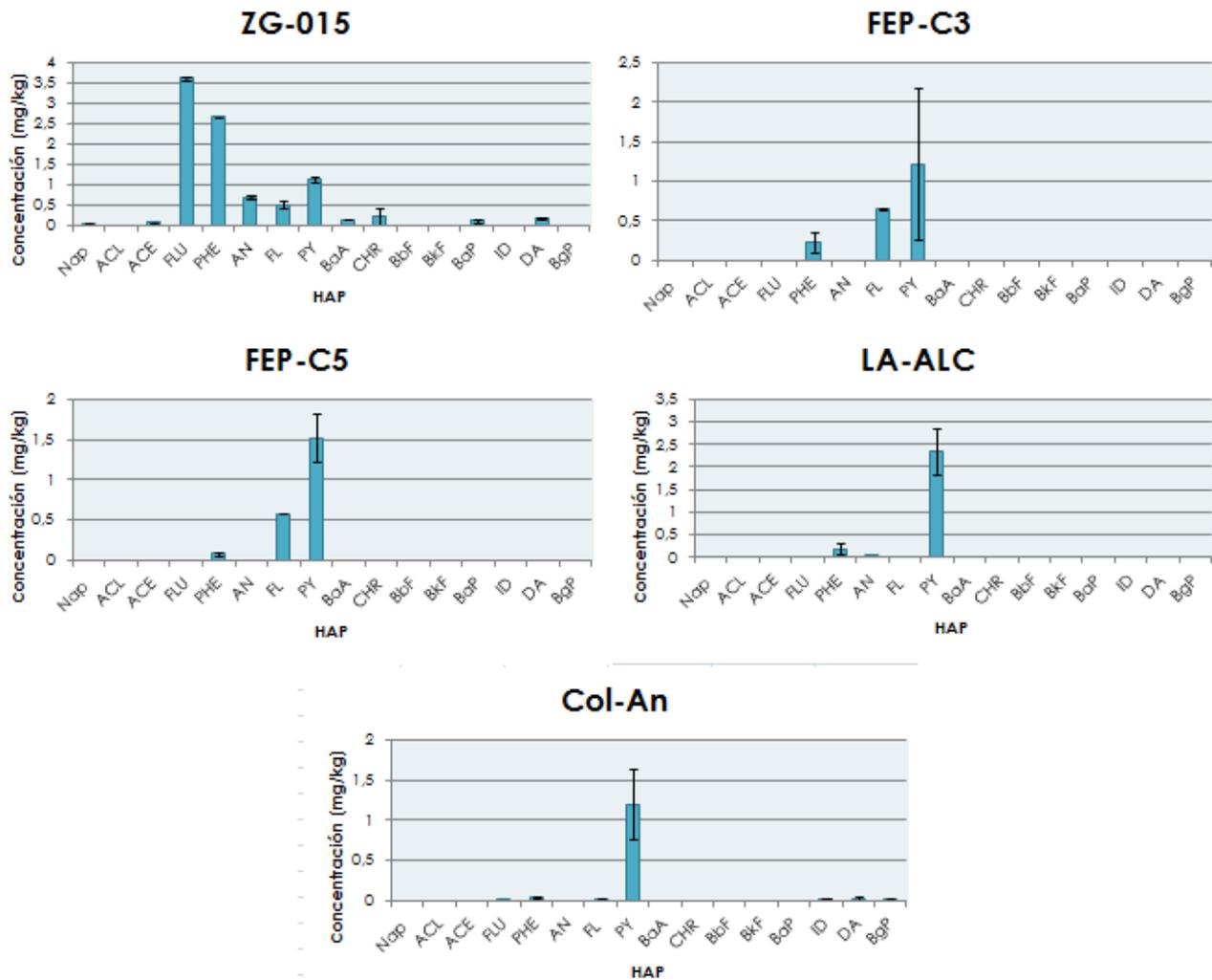


Figura 23. Concentración de HAP en las muestras de carbón.

Para comparar la distribución de los HAP en las muestras y agrupar su comportamiento se realizó la representación gráfica en diagramas estrella de cada HAP según el rango o madurez del carbón. En las figuras 24,25 y 26 se presentan estos resultados para los carbones estudiados. En las figuras se puede observar tres agrupaciones: una formada por los carbones de bajo rango, muestras FUP-1, FQ-001, AN(minero), AN (expuesto) y el carbón bituminoso de la Formación cerro Pelado, Facme; otro grupo integrado por los carbones de la Formación Marcelina, ZG, y un tercer grupo conformado por los carbones de mayor madurez Fep-C3, Fep-C5, LA-ALC y Col-AN.

La forma que genera el diagrama estrella para el primer grupo presenta cierta dispersión, sin embargo la agrupación se considera respecto a que todos en general presentan picos de proporcional abundancia tanto de HAP de bajo, intermedio y alto peso molecular. De esta consideración general, presentan mayor dispersión dos carbones, el carbón de menor rango, el lignito FUP-01 ya que

presenta mayor proporción de HAP de bajo a alto peso molecular y la muestra de la Formación Quebradón, FQ-001, la cual presenta muy poca presencia de HAP de alto peso molecular. Para los otros carbones, AN (minero), AN (expuesto) y Facme la dispersión en la forma del diagrama, es menor. Estas últimas muestras tienen la particularidad de ser de diferente rango, los de la Formación Naricual (AN) son sub-bituminosos y el de Cerro Pelado (Facme) es bituminosos alto volátil.

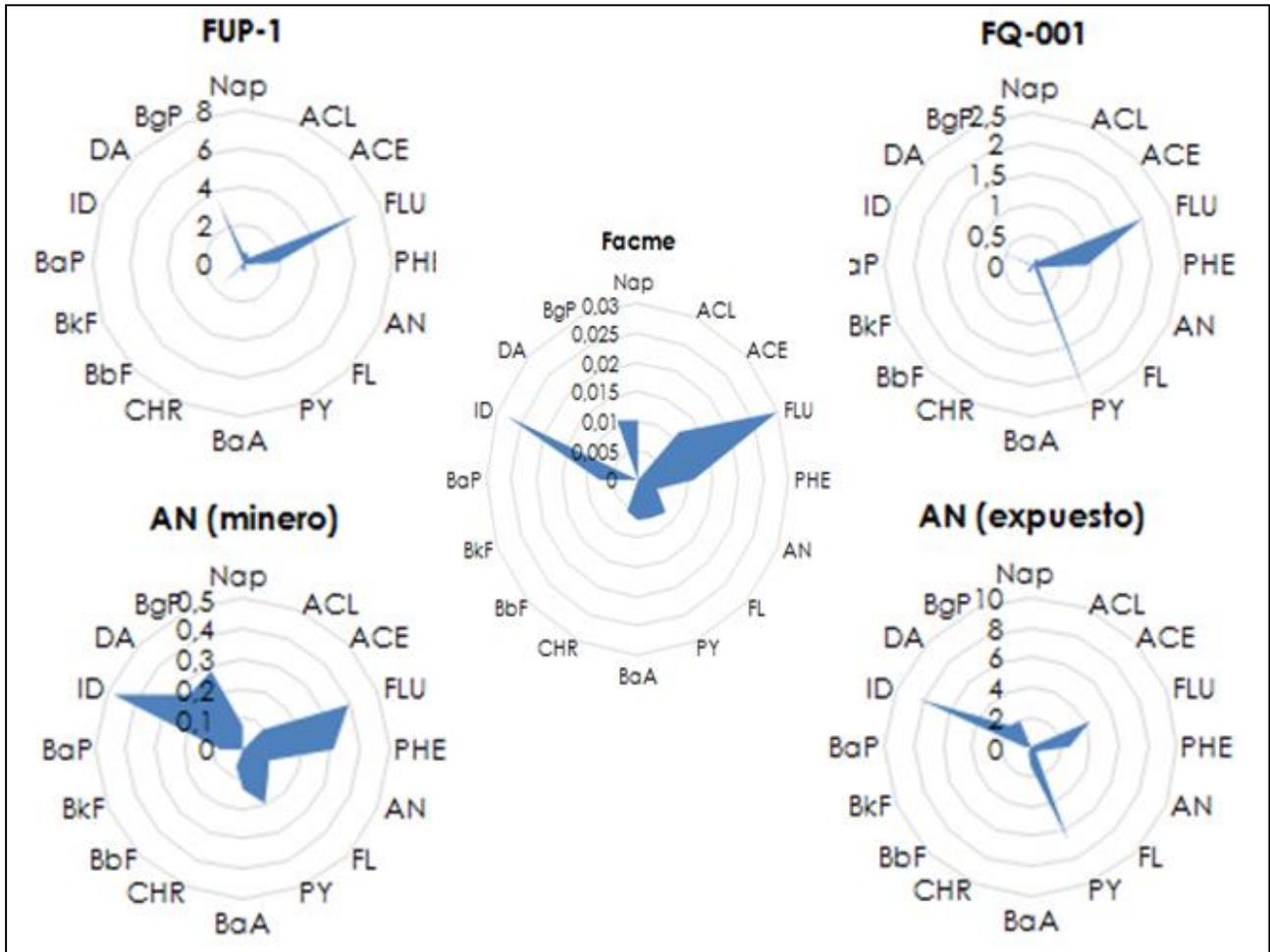


Figura 24. Distribución de los EPA-HAP para el primer grupo.

El segundo grupo que se observa, lo constituye los carbones de la Formación Marcelina (ZG) los cuales muestran, todos, una forma muy similar del diagrama estrella, con abundancia en los compuestos de menor peso molecular. El tercer grupo está formado por los carbones de mayor madurez los cuales presentan, todos, mayor abundancia de HAP de intermedio peso molecular

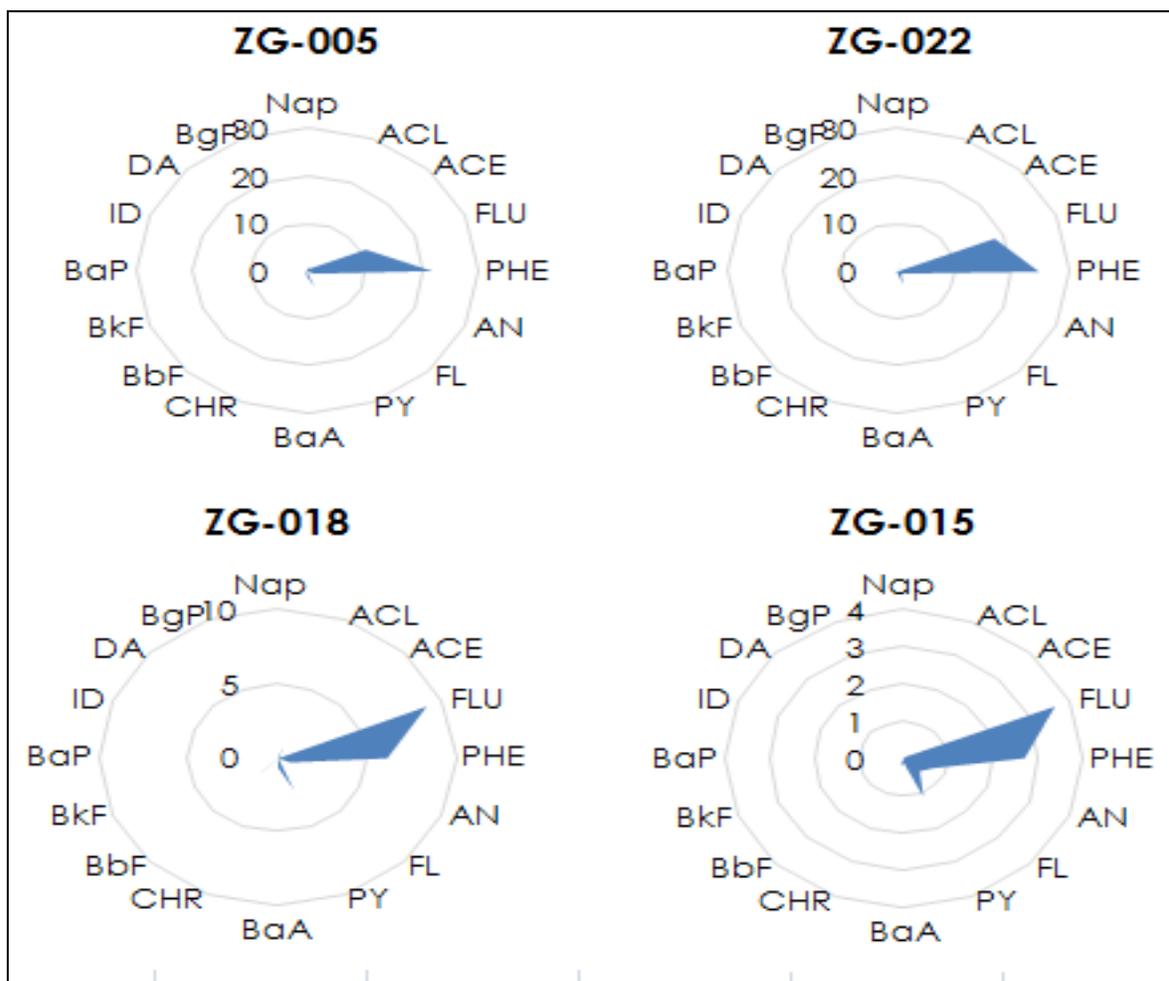


Figura 25. Distribución de los EPA-HAP para el segundo grupo.

A modo general, dentro de los grupos de igual rango de los carbones estudiados, se observan mayores dispersiones en la distribución de HAP para los carbones de menor madurez, lignitos y sub-bituminosos. Dentro de los carbones sub-bituminosos (AN y FQ-001) existen marcada diferencias y al ser de edad similar estas diferencias pueden deberse a los distintos ambientes de formación de cada uno, en este caso a la Formación Naricual (AN) se le atribuye un ambiente de depositación fluvio-deltaico, en donde el tipo de vegetación puede ser variada como bosques pantanosos de agua dulce y selva tropical (Ayanlade y Howard, 2017), mientras que a la Formación Quebradón (FQ-001) al provenir de un ambiente próximo costero o estuarino se encuentra dominada por manglares principalmente (Taylor, 2016).

El ambiente y clima tiene influencia sobre el tipo de materia orgánica depositada lo cual a su vez favorece la abundancia de una especie u otra de HAP dentro de la fase móvil extraíble. Por otro lado, la muestra de La Formación Cerro Pelado es de mayor madurez (Ro: 0,72) que las otras con

las que se les está asociando dentro del primer grupo de muestras, sin embargo, su edad es similar, según los datos de la tabla 6, a su vez si se toma en cuenta la distribución que presenta esta muestra en relación con las demás en este primer grupo se le puede relacionar a la Formación Naricual (AN) lo cual resulta concordante con lo planteado anteriormente debido a que la Formación Cerro Pelado presenta un ambiente de formación de tipo llanura deltaica, por lo que las condiciones en cuanto a tipo de materia orgánica precursora podrían haber sido similares.

Asimismo, para las muestras de mayor madurez, por ejemplo para el conjunto de muestras ZG, que corresponden a la Formación Marcelina, de rango bituminoso alto volátil predominan los HAP Fenantreno y Fluoreno, de bajo peso molecular, presentando una baja dispersión entre sus muestras mientras que en aquellas muestras correspondientes a la Formación El Paraíso (Fep), Matatere y Río Frío (LA-ALC y Col-AN, respectivamente), existe una mayor abundancia de HAP de 4 anillos y además, también existe una muy buena similitud en la distribución de HAP entre las tres formaciones a pesar de contar con ambientes de depositación y edades distintas (figura 26).

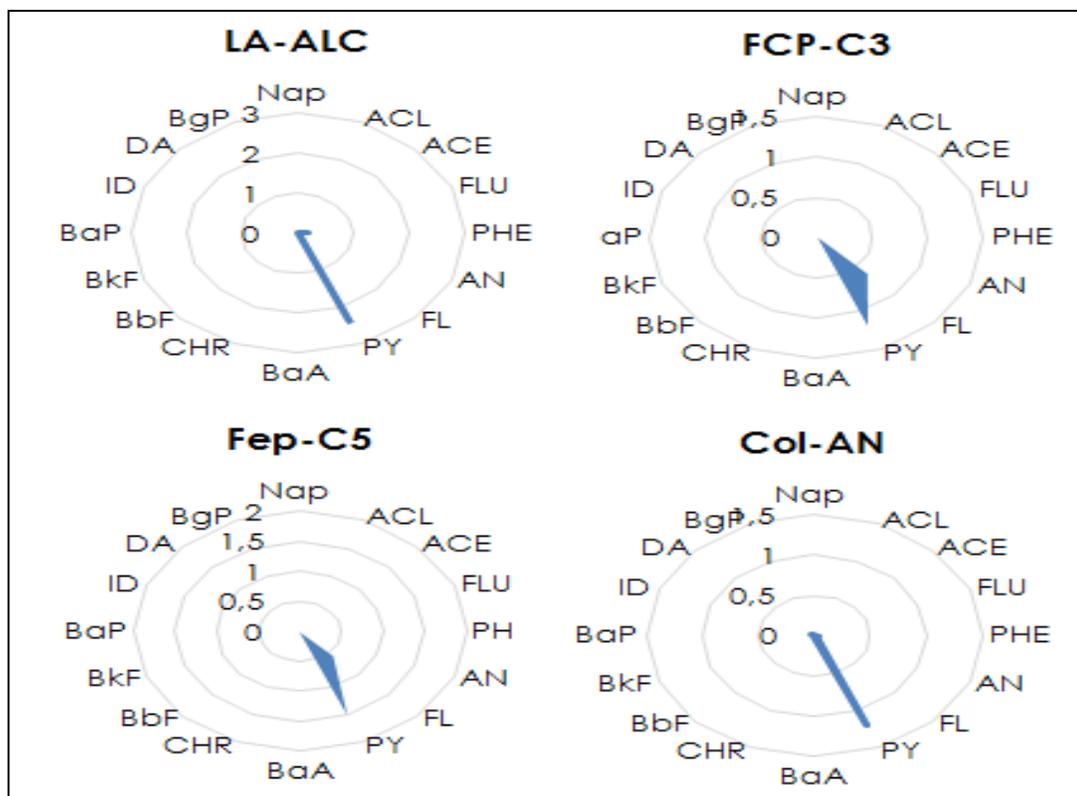


Figura 26. Distribución de los EPA-HAP para el tercer grupo.

Este hecho puede deberse en mayor medida a la madurez del carbón, en concordancia con lo planteado por Achten y Hofmann, 2009, los HAP de 4-6 anillos podrían formarse a expensas de aquellos de baja masa molecular al menos parcialmente debido a reacciones de rearrreglo y fragmentación. Esta abundancia de HAP de peso molecular intermedio para los carbones de alto rango resulta contradictoria según algunas referencias (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008; Wang et al., 2010). Las cuales indican que existe una tendencia en la extracción de HAP de bajo peso molecular para carbones de mayor rango debido a que ocurre un incremento en las reacciones de condensación de la red macromolecular mientras que moléculas más pequeñas y termodinámicamente más estables comprenden la fase móvil.

Para poder visualizar mejor las agrupaciones propuestas y su comportamiento se realizó un diagrama ternario cuyos vértices corresponden a agrupaciones de HAP según su peso molecular, en HAP de 2-3 anillos o de bajo peso molecular, HAP de 4 anillos o de peso molecular intermedio y de 5-6 anillos o de alto peso molecular.

Este diagrama se muestra en la figura 27, de acuerdo a esta clasificación se puede observar que la muestra de lignito (FUP-01) presenta una proporción cercana al 50% de HAP de 2-3 anillos y de 40% de HAP de 5-6 anillos, los carbones bituminosos alto volátil (ZG) se encuentran dominados por aquellos HAP de dos y tres anillos (90-70%) con un bajo porcentaje de HAP de cinco y seis anillos, por su parte el rango de carbón sub-bituminoso no muestran una abundancia mayoritaria hacia ningún grupo en particular, a excepción de la muestra FQ-001 de la Formación Quebradón, es decir tienen abundancias similares 30-35% de cada grupo de HAP mientras que aquellos rangos que han alcanzado mayor madurez entre los que se incluyen las muestras de antracitas y algunos carbones bituminosos bajo volátil a semiantracita (AN, LA-ALC y Col-AN), tienen mayor porcentaje de HAP de cuatro anillos (95-90%) (Figura 27).

Cabe destacar que a los datos reportados en este diagrama le fue añadida una muestra correspondiente a la Formación Cerro Pelado (Facme*) trabajada por Salazar, 2016. Este autor determinó de forma semicuantitativa la cantidad de HAP, empleando relaciones entre las áreas de cada uno de los HAP con el total de las áreas en la muestra y agrupando por porcentaje de número de anillos.

Las agrupaciones y dispersiones antes mencionadas para los diagramas estrella de las muestras estudiadas se observan claramente en este diagrama ternario, los carbones de igual origen y edad

(Paleoceno) de la Formación Marcelina que han sido clasificados como bituminosos alto volátil, agrupados hacia el vértice de HAP de 2-3 anillos, con una ligera dispersión en su distribución; los más maduros de diferentes cuencas, orígenes y edad ubicados con muy poca dispersión entre ellos, hacia el vértice de HAP de 4 anillos; el menos maduro, el lignito de la Formación Urumaco, ubicado hacia una abundancia en igual proporción de HAP de bajo peso molecular y alto peso molecular y por último los sub-bituminosos y la muestra de la Formación Cerro Pelado de rangos y origen diferentes pero edades similares, ubicados, con una alta dispersión entre ellos, en el centro del diagrama.

Estos resultados mantienen cierta consistencia con otras investigaciones, tal es el caso de Chen et al., 2004 y Meyer et al 2013. Estos autores observaron una mayor predominancia de HAP de mediana a alta masa molecular (4-6 anillos) sobre los de 2-3 anillos en la antracita. Sin embargo, estos resultados implican contradicciones parciales en investigaciones previas como las de Wang et al., 2010 y Zhao et al., 2000 los cuales obtienen una predominancia de HAP de bajo peso molecular para carbones de mayor rango y HAP de alto peso molecular para carbones de bajo rango. Estos autores atribuyen la disminución de masa molecular del producto extraíble a la porosidad del carbón, indicando que la porosidad del carbón disminuye casi de manera lineal con el aumento de la madurez inhibiendo la extracción de HAP de más de tres anillos, lo cual no fue observado en esta investigación para los carbones de mayor rango analizados.

Ahora bien para la distribución representada en el diagrama ternario por las 3 agrupaciones indicadas en la figura 27 se puede observar que la Formación Marcelina posee una ligera dispersión entre las muestras estudiadas, la cual se debe en primera instancia a las leves diferencias de madurez entre ellas (R_o), ya que las variables edad y ambiente de formación se mantienen fijas debido a que esta serie pertenece a una misma zona; por su parte al comparar la distribución entre las muestras de la Formación Naricual se nota una mayor dispersión y aunque ambas tienen edades y ambientes de depositación similares una de ellas fue tomada de una zona expuesta a los agentes de la meteorización lo que hace que se pierdan algunos HAP, entre ellos el Acenaftileno, Acenafteno y el Benzo(b) Fluoranteno y por ende cambian las relaciones entre ellas.

En cuanto a la Formación Cerro Pelado, al comparar con la muestra trabajada por Salazar (2016), se observa una clara dispersión a pesar de pertenecer a la misma jornada de recolección, sin embargo

los datos reportados por este autor acerca de la fracción de HTE en promedio es de 6000 mg/Kg para aproximadamente 10 g de muestra, mientras que en ese estudio se extrajeron en promedio 16226 mg/Kg para la misma cantidad de muestra. Según su ubicación en el diagrama, esta diferencia refleja una pérdida de los HAP más volátiles; ahora bien, se debe acotar que la muestra originalmente muestreada en la Formación Cerro Pelado no fue homogenizada ya que el objetivo de la tesis de Rodríguez, (2009). Era trabajar con fragmentos de carbón, Salazar (2016) tomó uno de estos fragmentos equivalentes a la masa necesaria para la extracción y realizó el ensayo, es decir, el muestreo de Salazar (2016) no es representativo de la capa muestreada.

Por otro lado, en esta investigación se tomaron los fragmentos de carbón de los estudios de Rodríguez, (2009) y Salazar (2016), se homogenizaron y tamizaron para tener una muestra representativa de la zona. Sin embargo, se debe hacer notar que es posible que estas diferencias en la manipulación de las muestras esté reflejando la heterogeneidad que existe en la capa de carbón de la Formación Cerro Pelado analizada, originalmente de aproximadamente 2 metros de espesor.

En términos de madurez según Ro (tabla 6) la Formación Cerro Pelado encuentra similitud con la Formación Marcelina, sin embargo su distribución no es dominada por HAP de 2-3 anillos, lo cual puede deberse a diferencias en edad y ambientes de sedimentación, siendo el caso entre ambas muestras. Por otro lado los carbones de la Formación Cerro Pelado poseen características particulares en su contenido de HAP, las cuales se discutirán más adelante.

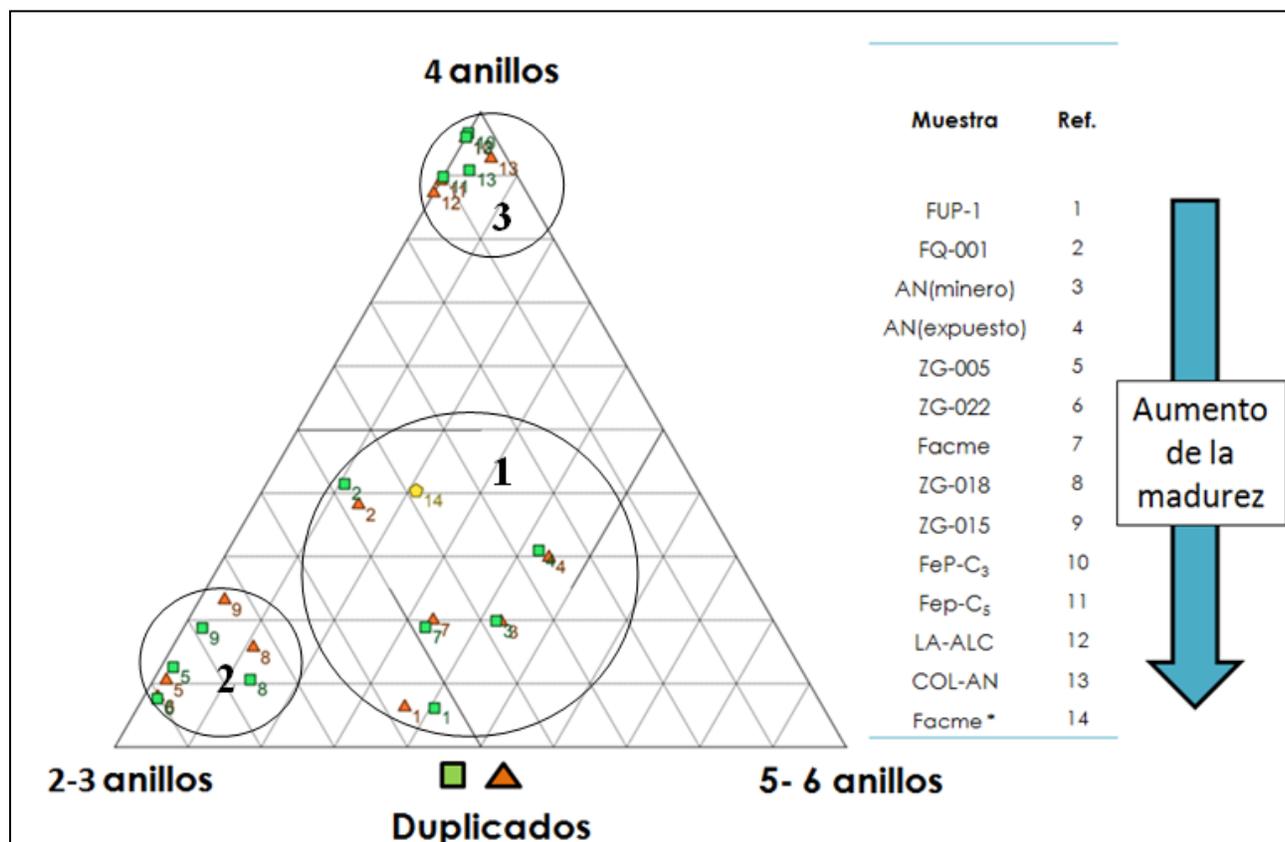


Figura 27. Diagrama ternario para los patrones de distribución de dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos.

Muestra de referencia. (Facme*)

Con la finalidad de conocer las variaciones que sufren los EPA-HAP con respecto a su peso molecular (número de anillos aromáticos fusionados) se empleó la relación entre las concentraciones de los HAP de bajo peso molecular con el total de HAP extraíble (figura 28). Este parámetro resulta de gran ayuda a la hora de determinar las variaciones de los HAP cuando se le compara con cada rango de carbón en particular; de este modo se puede observar que existe una tendencia para las muestras de mayor rango a encontrarse dominadas por aquellos HAP de alto peso molecular (4-6 anillos). Estos resultados encuentran concordancia con lo reportado por Chen et al., (2004) y Laumann et al., (2011) para antracitas, estos autores atribuyen que este comportamiento no es solo debido a la madurez del carbón sino también al proceso que le dio origen.

No obstante dentro de los resultados aquí reportados para este tipo de carbones en los que se incluyen las muestras de la Formación El Paraíso, Matatere y Río Frío se logra apreciar una tendencia dominada en su mayoría por la madurez del carbón, en donde la dispersión es muy poca a

pesar de que las tres muestras poseen edades y ambientes de formación diferentes, lo que permite inferir que a mayores rangos de carbón estas últimas variables se hacen mucho menos influyentes, por lo que las distintas asociaciones de HAP son cada vez más dependientes de la madurez, con un aumento en abundancia hacia HAP de alto peso molecular.

Por otra parte, al observar el comportamiento de los carbones de rango intermedio en este caso las muestras correspondientes a todo el grupo ZG se observa una distribución hacia HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos), sin embargo este comportamiento no resulta uniforme para toda la serie de carbones bituminosos, prueba de ello resulta la muestra correspondiente a la Formación Cerro Pelado (Facme) la cual encuentra una leve tendencia hacia HAP de alto peso molecular (4-6 anillos). Estos resultados indican, al menos parcialmente, que las variaciones que sufre la distribución de los HAP con respecto a su peso molecular no dependen solamente del grado de madurez alcanzada sino también de parámetros como la edad y ambiente de formación de cada carbón. Un aspecto a recordar también con respecto a la Formación Cerro Pelado es que presentó la menor cantidad de EPA-HAP totales, por otro lado, presentó también la mayor cantidad de HAE, lo que claramente indica que sus condiciones de depositación o maduración tuvieron que ser muy diferentes al resto de los carbones analizados en este estudio. Por otro lado, aunque los antecedentes geológicos la asocian a ambientes similares a la Formación Naricual, su mayor madurez la desplaza a una mayor abundancia hacia EPA-HAP de bajo peso molecular.

Ahora bien, a partir de los carbones pertenecientes a una misma cuenca, como lo son los carbones de la Formación Marcelina (ZG), se pueden observar ligeras variaciones las cuales responden a las leves diferencias de los valores de R_o entre cada una de ellas, destacando un comportamiento en forma de campana cuando se va de menos maduro a más maduro dentro de la misma serie. Este comportamiento unimodal en una misma cuenca permite inferir que a medida que ocurre un aumento en la maduración de la materia orgánica ocurre un aumento en el contenido de HAP de bajo peso molecular hasta llegar a un valor de R_o 0,68 donde posteriormente a valores mayores inicia un enriquecimiento hacia HAP de mayor peso molecular. Esto refleja el aumento en la cinética de las reacciones de condensación sobre las de craqueo, formándose HAP de cuatro o más anillos a expensas de los de bajo peso molecular, previamente formados.

Por último al observar el comportamiento de los carbones de bajo rango, se nota una abundancia equilibrada en promedio tanto para HAP de alto y bajo peso molecular, sin embargo la muestra

correspondientes a la Formación Urumaco (FUP-1) presenta una ligera abundancia de HAP de bajo peso molecular.

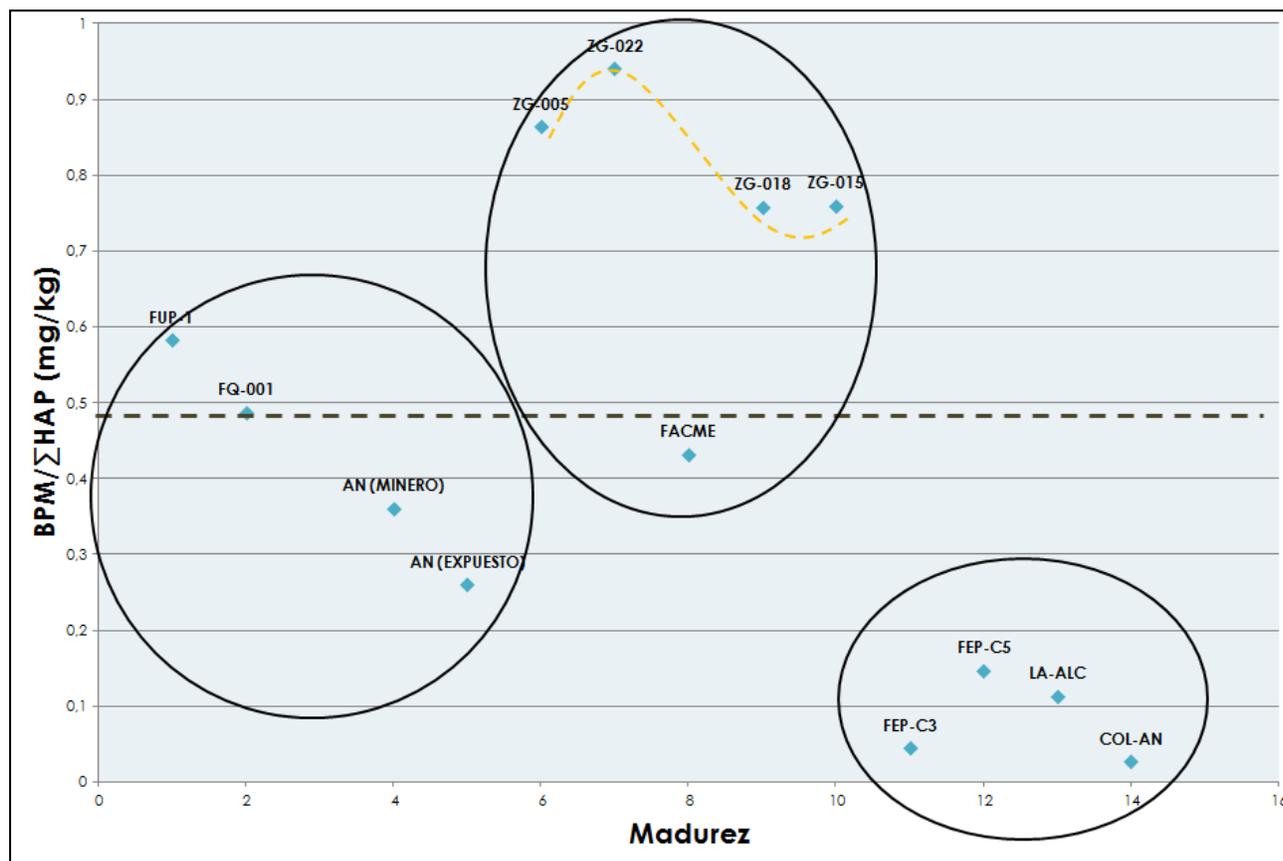


Figura 28. Dependencia de la relación entre HAP de bajo y alto peso molecular con respecto al rango del carbón

4.6 FACTORES QUE AFECTAN LA DISTRIBUCIÓN DE LOS HAP

Ahora bien a partir de los resultados obtenidos en esta investigación, se puede hacer un análisis de la distribución y concentración de los HAP ante cambios en la madurez del carbón, edad y ambiente de depositación, de esta forma al observar cada una de estas variables y en concordancia con lo reportado en este estudio se plantea lo siguiente:

A modo general e integrando el total de EPA-HAP para cada una de las muestras de menor a mayor rango, resulta claro notar una distribución que se asemeja a una curva en forma de campana (distribución unimodal) con máximo hacia carbones con valores de reflectancia de vitrinita (R_o) de 0,68 es decir, para carbones que se encuentran en el rango de carbón bituminoso alto volátil. Esto concuerda con lo planteado por otros autores (Stout y Emsbo-Mattinglyn, 2008; Wang et al., 2010;

Laumann et al., 2011; Meyer et al., 2013; Wang y Liu, 2015) los cuales atribuyen este hecho al proceso de carbonificación en donde la fase móvil enriquecida en pequeñas moléculas enlazadas por enlaces tipo éter es craqueada a medida que avanza el proceso, lo que aumenta el rendimiento de los HAP a medida que el rango avanza de lignito a sub-bituminoso, al seguir este proceso hasta llegar a la temperatura de ventana de petróleo ocurre una máxima expulsión (en carbones bituminosos altos en volátil) e inicia el proceso reverso.

Por tal motivo los estudios realizados en la presente investigación corroboran esta teoría, lo cual representa un importante avance para los hallazgos en esta área, ya que los resultados que aquí se muestran contemplan carbones venezolanos distribuidos a lo largo del territorio nacional de cuencas de occidente y oriente, edades, origen y madurez diferentes y un carbón de Colombia, país con las mayores reservas de carbón en Latinoamérica, por lo que puede decirse que es un aporte sustentado por la amplia representatividad de las muestras empleadas.

Ahora bien, con respecto a la distribución de los EPA-HAP dentro de cada rango de carbón puede inferirse que esta tendencia está siendo afectada por parámetros como el origen y la edad del carbón sobre todo para aquellos de menor rango en donde se aprecia una mayor dispersión, lo cual en este caso de estudio, puede deberse a los distintos ambientes de formación de cada una de las muestras. En este rango de carbón la madurez es un parámetro importante en la distribución de los EPA- HAP pero se encuentra más influenciado por el ambiente de sedimentación, ya que los productos generados dependen en mayor medida del tipo de materia orgánica precursora.

Esta influencia da como resultado que no exista una abundancia específica hacia un grupo de HAP en particular, sino más bien que la composición de HAP en carbones de bajo rango sea una proporción equitativa entre los tres grupos, con ligeras variaciones de acuerdo al ambiente de depositación y a las condiciones del ambiente exógeno una vez que estos son expuestos, ya que se vio que la meteorización afecta la pérdida de los HAP más volátiles y solubles, de menor peso molecular, con un enriquecimiento relativo de los otros dos grupos.

La concentración de HAP de 5-6 anillos, en los carbones estudiados, es de origen biológico y se favorece su expulsión durante el inicio de las reacciones de craqueo; estas estructuras son derivadas posiblemente de los compuestos sesquiterpenoides presentes en la materia orgánica terrestre (Francis et al., 2012).

La influencia del origen sobre la abundancia de los EPA-HAP, va siendo cada vez menor a medida que se avanza en el rango del carbón, por ejemplo, para carbones de rango intermedio la concentración y el patrón de HAP está determinado por las reacciones de craqueo durante el avance de la maduración, que promueven la mayor concentración de HAP de bajo peso molecular en la fracción soluble del carbón. Luego, al alcanzar ventana de petróleo, la proporción de reacciones de condensación /reacciones de craqueo marca un cambio en la distribución del contenido de HAP en carbones bituminosos bajo volátil hasta antracitas, ya que parte de los productos de craqueo se fusionan en HAP de mayor peso molecular por lo que la abundancia de HAP de peso molecular intermedio se hace mayor en este tipo de carbones.

Dentro de estos resultados se encontraron aspectos más específicos que vale la pena resaltar. Por ejemplo, cuando se trata de carbones pertenecientes a una misma cuenca, que poseen el mismo origen y edad es posible establecer que la distribución de HAP responde a ligeras variaciones en su madurez, nuevamente responde a un proceso termodinámico.

Las diferencias entre el contenido de macerales (tabla 11), por ejemplo, no fue un factor que condicionó la distribución de HAP para estas muestras; en comparación a lo expresado por Laumman et al. (2011), que asocia un mayor contenido de HAP de 5-6 anillos para muestras con mayor contenido de inertinita, para las muestras de La Formación Marcelina no se observó una relación con el contenido maceral ya que la que presentó mayor abundancia de HAP de 5-6 anillos fue la muestra ZG-018, la que presenta menor contenido de inertinita.

Tabla 11. Contenido maceral de las muestras pertenecientes a la Formación Marcelina. (Tomado de: Hackley y Martínez, 2007)

Maceral	ZG-005	ZG-022	ZG-018	ZG-015
Ro max	0,65	0,68	0,75	0,88
Telinita	66,4	86,4	84,4	33,4
Vitrodetrinita	22,2	8,6	12,4	33,7
Vitrinita total	88,6	95	96,8	67,1
Fusinita	2,8	1,2	0,6	8,1
Semifusinita	3,6	0,4	0,4	16,7
Macrinita	0,6	0,2	-	3
Esclerotinita	-	0,2	0,4	-
Micrinita	2,8	0,4	0,2	1,2
Inertodetrinita	0,6	0,2	-	3,9
Inertinita total	10,4	2,6	1,6	32,9
Esporinita	1,2	0,6	0,2	-
Cutinita	0,4	1,6	0,8	-
Resinita	-	-	0,2	-
Suberinita	-	-	-	-
Alginita	-	-	-	-
Liptinita total	1	2,4	1,6	0

Ro: Reflectancia de Vitrinita

Varios de los autores que han sido consultados como antecedentes de estos estudios mencionan obtener comportamientos que no pueden generalizarse, ya que por ejemplo no son cónsonos para muestras de similar rango pero de distintas cuencas, sin embargo como se mencionó algunas de las muestras estudiadas concuerdan con los resultados de esta investigación (Meyer et al., 2013, Lauman et al., 2011, Chen et al., 2004, etc.).

Un factor importante a resaltar entre los antecedentes estudiados y que puede afectar la distribución encontrada para los HAP es las variabilidades metodológicas que han empleado, algunos mencionan diferentes tiempos de extracción en la técnica de soxhlet que posiblemente no han sido suficientes para la extracción de todos los compuestos extraíbles, otros realizan el proceso de desasfaltización antes de la separación del extracto orgánico, otros han empleado diversas técnicas como ultrasonido (Stephens et al., 1994) y extracción acelerada con solventes, otros trabajos no poseen información geológica y petrográfica que pueda sustentar las diferencias en encontradas.

En virtud de lo mencionado, se debe resaltar que la técnica de extracción utilizada en este estudio fue la empleada por la mayoría de los trabajos recientes y similares a las aplicadas en las técnicas clásicas de geoquímica orgánica. En este estudio no se realizó la desasfaltización de la fracción orgánica, siendo esta una técnica convencional empleada en petróleo, para evitar cualquier

coprecipitación u oclusión de la fracción aromática en los asfaltenos ya que la cantidad de bitumen que se extrae del carbón es muy pequeña en comparación a la extraída de una roca fuente de petróleo, por ejemplo y las cantidad de muestra disponible era muy poca. Por otro lado, las muestras analizadas cuentan en su mayoría con amplios datos geológicos y petrográficos que ayudan a relacionar el contenido de HAP con su origen. Esto último le dá mayor soporte y confiabilidad a las inferencias realizadas.

5. CONCLUSIONES

- Mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se detectaron los 16 EPA-HAP considerados como contaminantes prioritarios en las muestras de carbón bajo estudio, los compuestos determinados fueron: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoranteno, fenantreno, antraceno, fluoreno, 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(ghi) perileno.
- La concentración de los 16 EPA-HAP fue determinada para 13 muestras de carbón las cuales variaron en rango, edad y ambiente de formación reportándose valores de EPA-HAP extraíble que variaron de 1 mg/Kg a 52 mg/Kg, con una media aritmética de 18,3 mg/Kg para lignitos; 11,8 mg/Kg para carbones sub-bituminosos; 18,5 mg/Kg para bituminosos alto volátil y de 1,94 mg/Kg para antracitas.
- El máximo de EPA-HAP extraíble es alcanzado en promedio para el rango de carbón bituminoso, mientras que el mínimo valor se reporta para carbones de mayor madurez o antracitas, dichos valores hacen referencia a variaciones con respecto al proceso de carbonificación lo cual describe una curva en forma de campana (distribución unimodal) cuando se grafica en función de la madurez del carbón, con un máximo para valores de reflectancia (R_o) cercanos a 1%.
- La distribución de los HAP varía en función del rango del carbón, en este sentido se encontró una mayor abundancia de HAP de alto peso molecular (4-6 anillos) para carbones en el rango de bituminoso bajo volátil hasta antracita, mientras que para bituminosos alto volátil predominaron los HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos) y para lignitos y sub-bituminosos no hay una tendencia de abundancia con respecto a un grupo de HAP en particular.

- Para carbones de similar rango pero de cuencas diferentes el porcentaje de HAP extraíble varia al menos en un orden de magnitud, lo que sugiere que su concentración no depende solamente del rango del carbón sino también de su origen.
- Al avanzar en el proceso de maduración de la materia orgánica, específicamente en temperaturas cercanas a la ventana de petróleo las variables edad y ambiente de depositacion en el carbón pierden influencia en donde las asociaciones de HAP y su concentración dependen principalmente de la madurez.
- Los procesos geológicos en las cuencas así como el ambiente de depositacion pueden causar variaciones en la distribución y concentración de los HAP sobre todo en carbones de menor rango donde se aprecia mayor dispersión.

RECOMENDACIONES

- Realizar la separación maceral en algunos carbones de orígenes y rangos diferentes a su vez que se determina la presencia de HAP, para confirmar si estos componentes tienen influencia en la concentración y distribución de estos compuestos aromáticos.
- Efectuar un barrido a todo el set de muestras trabajado en la presente investigación empleando el método Scan a modo de conocer todos los compuestos aromáticos que están componiendo la fase orgánica teniendo en cuenta mayores tiempos de elución entre cada una.
- Aplicar la presente investigación sobre mas carbones de diferente rango y origen, enfocándose en el estudio de los carbones de baja madurez a fin de evaluar las variables que están afectando su distribución.
- Evaluar el comportamiento del patrón interno (deuterado HAP), ante mayores tiempos de interacción con la matriz de la muestra a fin de corroborar si el método de extracción aplicado en la presente investigación afecta su coeficiente de reparto.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amaya, E., Mariño, J., Jaramillo, C. (2010). Litofacies y ambientes de acumulación de la formación guaduas en la parte central de la cordillera oriental – implicaciones paleogeográficas. Universidad Nacional de Colombia.
- ASTM D-3173-11. (2013). *American Society for Testing Materials*. Standard test method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- ASTM D-3173-12. (2013). *American Society for Testing Materials*. Standard test method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- ASTM D-3173-12. (2013). *American Society for Testing Materials*. Standard test method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- ASTM D-388-92. (2013). *American Society for Testing Materials*. Standard classification of coals by rank.
- Atchten, C., Hofmann, T. (2009). Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals: a hardly recognized source of environmental contamination. *Science of the total environment* 407, 2461-2473.
- Ayanlade, A., Howard, M. (2017). Understanding changes in a tropical delta: A multi-method narrative of landuse/landcover change in the Niger Delta. *Ecological Modelling* 364, 53–65. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2017.09.012.
- Berbesi, L. (2008). Evaluación de los gases asociados al carbón de Guasare (Formación Marcelina, Paleoceno) y sus concentrados macerales. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 92 p.
- Casanova, F. (2017). Hidrocarburos gaseosos almacenados en el maceral inertinita y su dependencia con el rango y origen del carbón. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
- Dong, J., Li, F., Xie, K. (2012). Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS. *Journal of Hazardous Materials* 243 (12) 80-85.
- Eglinton, G. and Murphy, M. (1969) *Organic Geochemistry*. Springer- Verlag, New York.
- Chen, Y., Bi, X., Mai, B., Sheng, G., Fu, J. (2004). Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion. *Fuel* 83, 781-790, doi: 10.1016/j.fuel.2003.11.003

- Escobar, M. y Martínez, M. (1993). Los depósitos de carbón en Venezuela. *INTERCIENCIA* 18(5), 224-229
- Escobar, Marcos, & Rubio, Jesús. (2011). Evaluación fisicoquímica, petrográfica y reológica de carbones de los mantos 2 y 3 de Mina Norte, municipio Guajira, estado Zulia, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 34(3), 212-223.
- Estéves, I y Martínez, M. (1997). El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 20 (2), 3-6
- Estéves, I., Martínez, M., Escobar, M., Marquez, G., Moreno, O., Ruggiero, A., y Fortes, J.C. 2013. Characterization of Physicochemically Abnormal Coals in the Matatere Formation (Cerro Saroche National Park, Venezuela). *Energy Sources*, 35, 1241-1248
- EPA, U.S.A. Environmental Protection Agency. SW-846 on-line Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods. Disponible en: www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3561-supercritical-fluid-extraction-polynuclear-aromatic-hydrocarbons. (Consulta mayo 2018).
- Francis, G., Christy, A., Øy garden, J. (2012). Pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sesquiterpenes. *Food Chemistry* 135, 1316-1322. Doi: 10.1016/j.foodchem.2012.06.033
- Fisher, B., y Santamaria, A. (2002). Dissolved Organic Constituents in Coal-Associated Waters and Implications for Human and Ecosystem Health 9th Annual International Petroleum Environmental.
- Guillen, W y Toribio, E. (2006). Compilación, Digitalización y Actualización Geológica-Cartográfica de la zona Nor-Central, Estados Guárico y Aragua. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela.
- González de Juana, C., Piccard, X. y Pimentel, N. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Tomo II. Ediciones Foninves. 1001p.
- Hackley, P., y Martínez, M. (2007). Organic petrology of Paleocene Marcelina Formation coals, Paso Diablo mine, western Venezuela: Tectonic controls on coal type. *International Journal of Coal Geology* 71 (07) 505-526
- Hambalek, N; Rull, V; De Digiaco, E; Díaz de Gamero, M. (1994), Evolución paleoecológica y paleoambiental de la secuencia del Neogeno en el curso de Urumaco. Estudio palinológico y litológico. *Bol, Soc. Venez. Geol.* 191-2, 7-19pp.

- Hatcher P., Clifford, D. (1997). The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*. Vol. 27, N°5/6, pp. 251-274.
- Holland, H., Turekian, K. (2003) Treatise on Geochemistry. *Elsevier*. 5155p.
- Hower, J.C., y Gayer, R.A. (2002). Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coalfields. *International Journal of Coal Geology*, 50, 215-245
- Isturiz, A. (1991). Caracterización de los carbones de la faja oriental como principio de correlación geológica de afloramientos. Tesis de maestría. Universidad Central de Venezuela.
- Killops, S., Killops, V. (2005) Introduction to organic Geochemistry. Secon Edition. Blackwell Publishing. 362 p.
- Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W.(2000) Environ Pollut. 110-79-88.
- Kural, O. (1994) Coal, instanbul Technical University, Istanbul. 494p
- Kim, Ki-Hyun., Ara Jahan., Shamin., Kabir, Ehsanul., Brown, Richard J.C.(2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60, 71-80, doi: 10.1016/j.envint.2013.07.019
- Lastra, D. (2004). Estudios de los Carbones de la formación el Paraíso (Ologaceno inferior - Medio) de la cuenca de Falcón Central, Edo. Falcón – Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facutad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Laumann, S., Mici, V., Kruge, M. A., Achten, C., Sachsenhofer, R.F., Schwarzbauer, J., Hofmann, T. (2011). Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin. *Environmental Pollution* 159, 2690-2697, doi: 10.1016/j.envpol.2011.05.032
- Li, L., Fan, H., Hu, H. (2016). Distribution of hydroxyl group in coal structure: A theoretical investigation. *Fuel* 189, 195-202, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.091.
- 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, doi: 10.1016/j.coal.2011.11.005
- Luch, A., Baird., W.M. (2010). Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.Elsevier.
- Martínez, J y Valleta, G. (2008). Petrografía de las facies gruesas de la Formación Matatere y otras unidades del Centro-Occidente del país. UCV-G, 278 p. Reproducido en Geos 40 (UCV, Caracas).

- Martínez, M (1995). Estudio Geoquímico regional de los yacimientos carboníferos del estado Táchira. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Martínez, M (2001). Geología y geoquímica del carbon mineral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Martínez, M. y Escobar, M. (2016). Ciencia del Carbón. Ediciones AMV, 231 p.
- Martínez, M., Escobar, M. y Galarraga, F. (1989). Caracterización geoquímica preliminar de algunos carbones venezolanos. Memorias VII Congreso Geológico Venezolano 1877–1896.
- Martínez, M., Montero, Jean., Gutiérrez, J., González, C. (2007). Geoquímica Orgánica de las unidades sedimentarias de la Cuenca Central de Falcón. IX Congreso Geológico Venezolano.[Documento en línea] disponible en: https://www.researchgate.net/publication/237234995_Geoquimica_Organica_de_las_unidades_sedimentarias_de_la_Cuenca_Central_de_Falcon, consultado Julio 2018.
- Meyer, W., Seiler, T-B, Reininghaus, M., Schwarzbauer, J., Puttmann, W., W.,Hollert, H., Achten, C. (2013). Limited Waterborne Acute Toxicity of Native Polycyclic Aromatic Compounds from Coals of Different Types Compared to Their Total Hazard Potential. *Environmental Science Technology* 47 (20), 11766-11775, doi: 10.1021/es401609n
- Miller, J.N., Miller, J.C. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Prentice Hall. 286p
- Moreno, O. (1990). Caracterización geoquímica del carbón de Fila Maestra, estado Anzoátegui. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- O'Keefe, J., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W.A., Eble, C.F., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R., y Hower, J.C. (2013). On the fundamental difference between coal Rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58-87
- Oduber, F. (2013). Caracterización geoquímica de las sustancias húmicas extraídas de lignitos de la Formación Urumaco, estado Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 99 p.
- Orem, W., Finkelman, R. (2003). Coal Formation and Geochemistry. *Earth Systems and Environmental Sciences*, 207-232.

- Pérez, G., Morales, P., Haza, A. (2016). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)(I): toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados. *Revista compútense de ciencias veterinarias*, 10(1): 1-15.
- 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.
- Pulido, O., Mejia, L.(1999). Mapa de regiones, zonas y sub-zonas con carbón en Colombia. Instituto de investigaciones en geociencias, minería y Química.
- Quintero, K. (2005). Geoquímica organica de los carbones del yacimiento Paso Diablo (Formación Marcelina, Paleoceno), estado Zulia. Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas 91 p.
- Reategui, K. (2008). Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbón en distintos grados de madurez. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Reategui, K. (2017). Hidrocarburos Aromáticos Policiclicos Durante la Combustión Espontanea del Carbón. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Rey, O., Martínez, M., Romero, M., Vera, R., Ariza, M., Alezones, R., & Gutiérrez, J. (2009). Sedimentología y geoquímica sedimentaria de la formación el paraíso, cuenca de Falcón, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 24(4), 16-26.
- Ribeiro, J., Silva, T., Mendonca Filho, J.G., Flores, D. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 105-110, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.076
- 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 Central de Venezuela.
- Salazar, W. (2016). Evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) durante la combustión simulada del carbón de la Formación Cerro Pelado, Edo. Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Schopf, J. (1956). A definition of coal. *Economic geology*, 51 (6), 521-527.

- Singh, P.K., Singh, V.K., Rajak, P.K., Singh, M.P., Naik, A.S., Raju, S.V. y Mohanty, D. (2015). Eocene lignites from Cambay basin, Western India: An excellent source of hydrocarbon. *Geoscience Frontiers*, 7(5), 811-819.
- Speight, J. (2013). The chemistry and technology of coal. CRC Press Taylor & Francis Group. USA.
- Stephan, J.F. (1982). Evolution Geodynamique du Domine Caraibe Andes et Chaîne Caraibe sur la Transversale de Barquisimeto (Venezuela). Univ. Pierre et Marie Curie, These Doct. Etat., inedito, 512 p.
- Stephens, D., McFadden T., Heath, D., Mauldin, R. (1994). The effects of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. Department of Chemistry. Georgia Southern University.
- Stracher, G., Prakash, A., Sokol, E. (2010). Coal and Peat Fires: A Global Perspective: Volume 1: Coal- Geology and combustion. Elseiver. Netherlands
- Stout, S. A., Emsbo-Mattingly, S. D. (2008). Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank- Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal. *Organic Geochemistry* 39, 801-819, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.04.017
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., y Robert, P., (1998). Organic Petrology. Gebruder Borntraeger, Berlin.
- Taylor, R. (2016). Dynamics of the macrophyte vegetation of the Mgobezeleni floodplain and estuary, Northern KwaZulu-Natal. South African Journal of Botany, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajb.2016.08.022>.
- Tissot, B., Welte, H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag. Germany.
- Urueña, M. (2011). Caracterización de cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retrodispersión gamma-gamma. Tesis en Maestría en Ciencias Química. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química Bogotá D.C., Colombia.
- Valencia, L.E. (2007). Estudio quimioestratigráfico de la sección inferior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 165p.

- Velp Scientifica. Manual de operación SER 148. [Pagina web en línea]. Disponible en: <http://www.velp.com/es>.
- Wang, R., Liu, G., Zhang, J., Chou, C., Liu, J. (2010). Abundances of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in 14 Chinese and American Coals and Their Relation to Coal Rank and Weathering. *Energy Fuels* 24, 6061-6066, doi: 10.1021/ef101062
- Wang, R., Liu, G. (2015). Variations of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. *Organic Geochemistry*, doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.03.014
- Ward, CR. (2013). Coal Geology. University of New South Wales, Sydney, NSW, Australia. Elseiver.
- Willsch, H., Radke, M.(1995). Polycyclic Aromat. Compd, 7-231-251.
- World Coal Institute, (1997). The Coal resource: A comprehensive Overview of Coal [Documento en línea]. Disponible en: <https://www.worldcoal.org> [Consulta: 2018, Mayo 1]
- Xue, J., Liu, G., Niu, Z., Chou, C.-L., Qi, C., Zheng, L., Zhang, H. (2007). Factors That Influence the Extraction of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons from Coal. *Energy & Fuels* 21, 881-890, doi: 10.1021/ef0605753
- Zhao, Z.-B., Liu, K., Xie, W., Pan, W.-P., Riley, J.T. (2000). Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals. *Journal of Hazardous Materials B73*, 77-85, PII: S0304-3894 99 00178-8.
- Zhou, B., Shi, L., Liu, Q, Liu Z. (2016). Examination of structural models and bonding characteristics of coals. *Fuel* 184, 799-807.

APENDICES

Apéndice 1 Análisis Inmediatos

Tabla 12. Determinaciones del % Humedad para las muestras de estudio

Muestra	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
FUP-1	3,7	3,8	3,6	3,7	0,1
FQ-001	7,8	7,7	7,7	7,8	0,04
AN(minero)	3,8	3,7	3,5	3,7	0,2
AN(expuesto)	8,9	8,9	8,9	8,9	0,03
ZG-005	3,6	3	2,8	3,1	0,4
ZG-022	3,8	3,2	3,6	3,5	0,3
Facme	2,7	2,7	2,7	2,7	0,04
ZG-018	3,7	3,9	3,6	3,8	0,2
ZG-015	2,5	2	2,2	2,2	0,3
FeP-C₃	5,3	4,9	5,1	5,1	0,1
FeP-C₅	6,3	6,5	5,8	6,2	0,3
LA-ALC	5,8	5,9	5,7	5,8	0,1
COL-AN	7,4	7,1	7,3	7,3	0,2

Tabla 13. Determinaciones del % Cenizas para las muestras de estudio

Muestra	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
FUP-1	1,8	1,6	1,8	1,7	0,1
FQ-001	9,3	9,9	9,5	9,6	0,3
AN(minero)	0,8	0,6	1,2	0,9	0,3
AN(expuesto)	11,9	12,8	12,4	12,4	0,5
ZG-005	1,6	1,6	1,6	1,6	0,004
ZG-022	4,1	4,1	4,1	4,1	0,02
Facme	1,6	1,3	1,9	1,6	0,2
ZG-018	5,2	5,3	5	5,2	0,2

ZG-015	2,8	2,8	2,7	2,7	0,04
FeP-C₃	22,4	22,6	22,6	22,5	0,1
Fep-C₅	23,5	23,5	23,3	23,4	0,1
LA-ALC	23,8	24,8	25,5	24,7	0,8
COL-AN	17,7	16,2	17,3	17,1	1

Tabla 14. Determinaciones del % Materia Volátil para las muestras de estudio

Muestra	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
FUP-1	53,8	54,1	56,2	55	1
FQ-001	50	50	51	50	0,3
AN(minero)	47	46	48	47	1
AN(expuesto)	45	49	46	47	2
ZG-005	37	41,1	41,1	40	2
ZG-022	47	49	47	47	1
Facme	50	53	53	52	2
ZG-018	42	42,3	43,3	43	1
ZG-015	36	36,9	37,1	37	1
FeP-C₃	31	31,1	31,2	31,1	0,1
Fep-C₅	30	30	31	30	1
LA-ALC	19	21	18	1	19
COL-AN	11,1	10,4	11	11	0,3

Tabla 15. Determinaciones del % Carbono Fijo para las muestras de estudio

Muestra	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
FUP-1	41	40	38	41	1
FQ-001	32,9	32,1	32,2	32,4	0,4
AN(minero)	48	49	48	48	1
AN(expuesto)	34	30	33	32	2
ZG-005	57,7	54,3	54,4	57,7	2,4

ZG-022	45,1	43,7	45,7	44,9	1,3
Facme	45,6	43,2	42,7	43,8	1,6
ZG-018	49	48	48	49	1
ZG-015	59	58	58	58	1
FeP-C₃	41,4	41,4	41,1	41,4	0,2
FeP-C₅	40	40	40	40	1
LA-ALC	51,3	48,9	50,3	50,2	1,3
COL-AN	64	66	65	65	1

Apéndice 2 Empleo del patrón NIST 1647e

Tabla 16. Concentración del patrón NIST 1647e

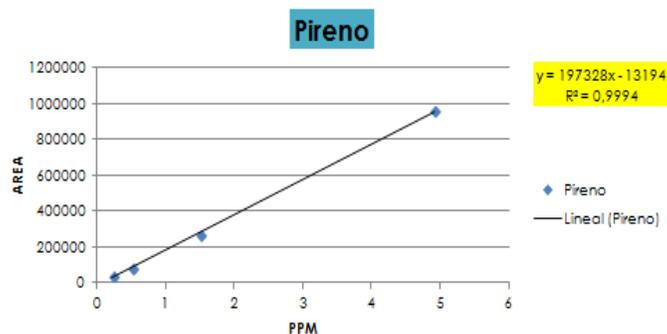
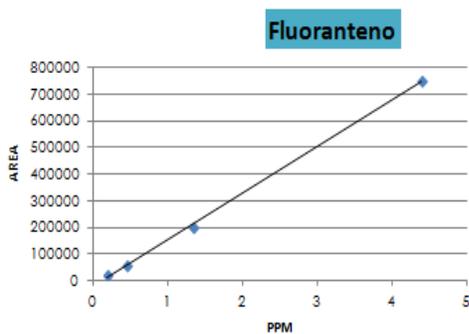
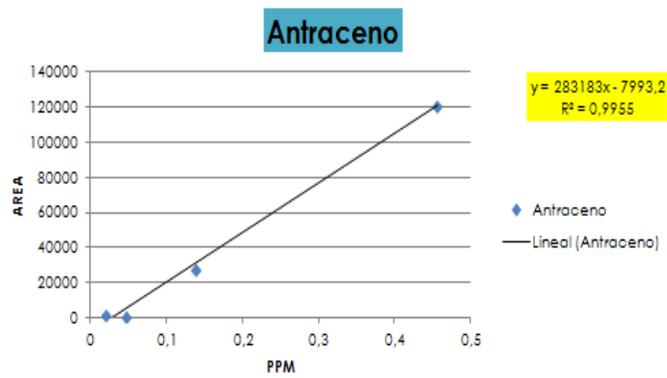
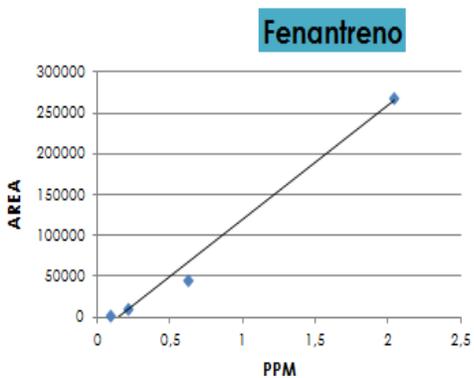
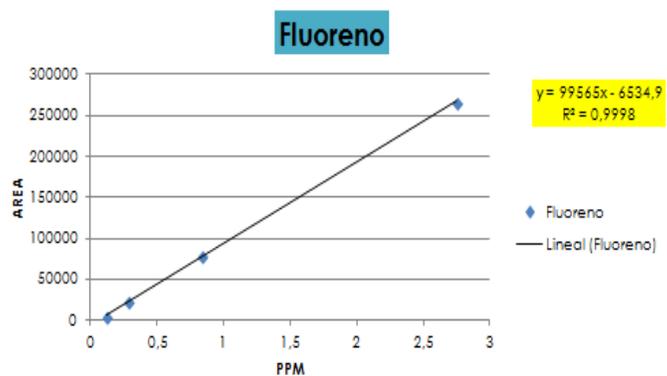
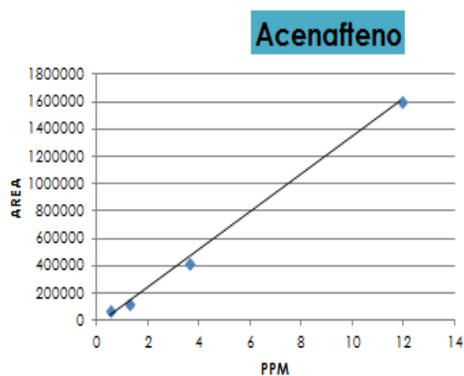
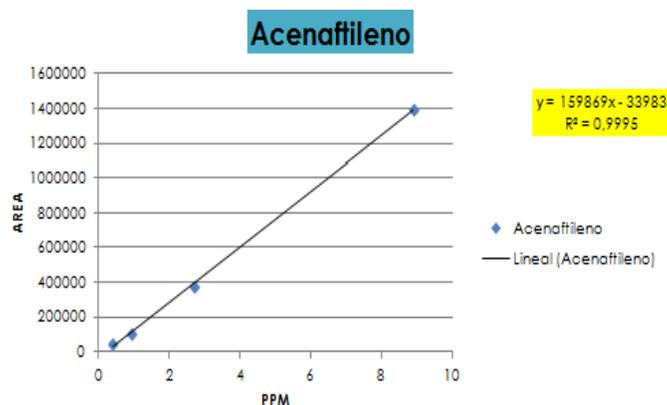
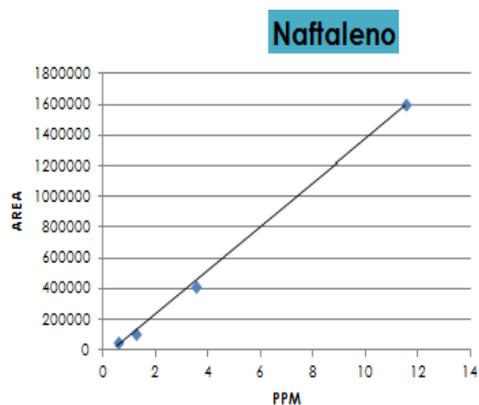
Componente	Concentración (mg/L) (a 23 ±2 °C)
Naftaleno	19,9 ± 0,5
Acenaftileno	15,3 ± 0,4
Acenafteno	20,5 ± 0,5
Fluoreno	4,7 ± 0,1
Fenantreno	3,5 ± 0,1
Antraceno	0,8 ± 0,02
Fluoranteno	7,9 ± 0,02
Pireno	8,5 ± 0,2
Benzo (a) Antraceno	4,1 ± 0,1
Criseno	3,6 ± 0,1
Benzo (b) Fluoranteno	4,2 ± 0,1
Benzo (k) Fluoranteno	4,7 ± 0,1
Benzo (a) Pireno	4,9 ± 0,1
Indeno (1,2,3 c-d) Pireno	4,3 ± 0,1
Dibenzo (a,h) antraceno	3,5 ± 0,2
Benzo(ghl) Perileno	3,7 ± 0,1

Apéndice 3. Concentración de 16 EPA-HAP en las muestras bajo estudio

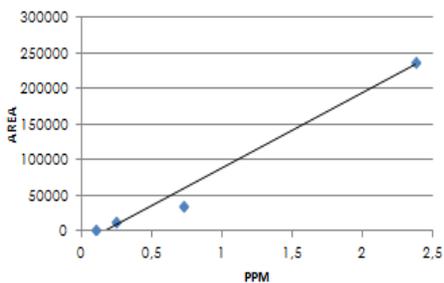
Tabla 17 Concentración de HAP para las muestras de estudio

HAP	FUP-1 (mg/Kg)	FQ-001 (mg/Kg)	AN(MINERO) (mg/Kg)	AN (EXPUESTO) (mg/Kg)	FACME (mg/Kg)	ZG-005 (mg/Kg)	ZG-022 (mg/Kg)	ZG-018 (mg/Kg)	ZG-015 (mg/Kg)	FeP-C ₃ (mg/Kg)	Fep-C ₅ (mg/Kg)	LA-ALC (mg/Kg)	COL-AN (mg/Kg)
Naftaleno	0,6 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,1 ± 0,001	0,1 ± 0,02	0,01 ± 0,0003	0,1 ± 0,03	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,1	0,04 ± 0,0009	ND	ND	ND	ND
Acenaftileno	0,6±0,01	0,1 ± 0,1	ND	ND	ND	0,8 ± 0,1	3 ± 1	0,9 ± 0,002	ND	ND	ND	ND	ND
Acenafteno	0,36 ± 0,03	0,1± 0,02	0,1±0,03	ND	0,01 ± 0,001	0,6 ± 0,03	ND	ND	0,1 ± 0,01	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	7±1	2± 0,1	0,4±0,1	4,4 ± 0,1	0,03 ± 0,01	11 ± 1	18 ± 1	9 ± 0,1	3,6 ± 0,04	ND	ND	ND	0,01 ± 0,003
Fenantreno	2 ± 0,2	0,9±0,1	0,3 ± 0,1	2,7 ± 0,2	0,01 ± 0,001	22 ± 1	25 ± 1	6 ± 1	2,6 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,02	0,2 ± 0,1	0,03 ± 0,01
Antraceno	0,2±0,002	0,1±0,002	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,01	0,004 ± 0,0004	1,4 ± 0,1	1 ± 0,03	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,02	ND	ND	0,01 ± 0,001	ND
Fluoranteno	0,1 ± 0,03	0,2 ± 0,03	0,1 ± 0,01	0,5 ± 0,1	0,01 ± 0,001	ND	1 ± 0,1	ND	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,01	0,6 ± 0,01	ND	0,02 ± 0,01
Pireno	0,4 ± 0,02	2,1 ± 0,03	0,2 ± 0,02	6,7 ± 0,7	0,01 ± 0,0003	3,4 ± 0,1	3 ± 0,2	2 ± 1	1 ± 0,1	1 ± 1	1,5 ± 0,3	2 ± 1	1,2 ± 0,4
Benzo (a) Antraceno	0,5 ± 0,1	ND	0,1 ± 0,02	1,3 ± 1	0,01 ± 0,0004	1 ± 0,4	ND	0,6 ± 0,1	0,1 ± 0,004	ND	ND	ND	ND
Criseno	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,07	0,4 ± 0,1	0,01 ± 0,0003	0,3 ± 0,1	ND	0,04 ± 0,001	0,2 ± 0,1	ND	ND	ND	ND
Benzo (b) Fluoranteno	2 ± 0,3	0,2 ± 0,04	ND	ND	ND	ND	ND	2,7 ± 0,2	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo (k) Fluoranteno	ND	0,1±0,01	ND	ND	ND	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo (a) Pireno	ND	0,1±0,002	0,1 ± 0,01	0,5 ± 0,2	0,01 ± 0,0004	ND	0,1 ± 0,01	ND	0,1 ± 0,03	ND	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3, c-d) pireno	2 ± 0,2	1 ± 0,2	0,5 ± 0,01	8 ± 1	0,03 ± 0,004	0,4 ± 0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02 ± 0,01
Dibenzo (a,h) antraceno	ND	ND	0,3 ± 0,03	2 ± 0,1	ND	ND	0,9 ± 0,03	ND	0,2 ± 0,03	ND	ND	ND	0,03 ± 0,02
Benzo(ghi) Perileno	4 ± 0,4	ND	0,3 ± 0,03	1,9 ± 0,01	0,01± 0,0002	0,3 ± 0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01 ± 0,01
∑HAP	18 ± 1	6,9±0,3	2,6± 0,1	29,4 ± 0,2	0,1 ± 0,01	41,3 ± 0,01	52 ± 3	23 ± 1	9,3 ± 0,5	2 ± 1	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,4	1 ± 1

Apéndice 4. Curva de calibración para todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados.

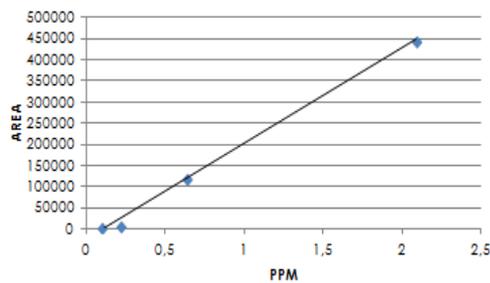


Benzo (a) Antraceno



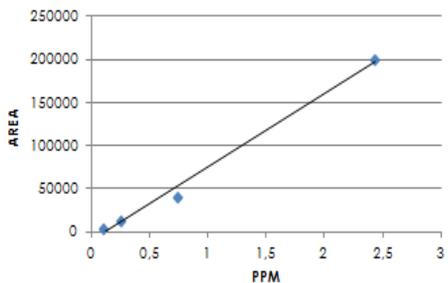
$$y = 106012x - 16878$$
$$R^2 = 0,9811$$

Criseno



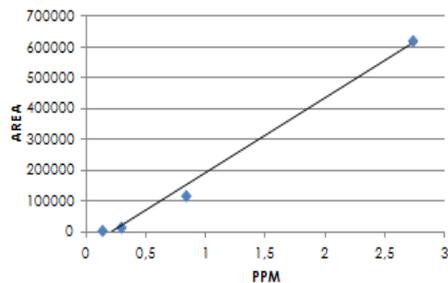
$$y = 227167x - 26179$$
$$R^2 = 0,9978$$

Benzo (b) Fluoranteno



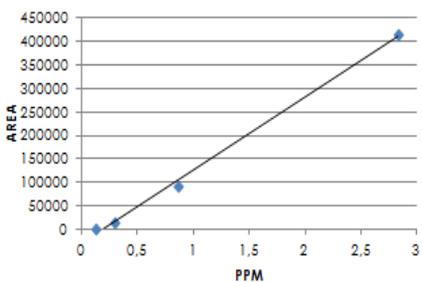
$$y = 85383x - 10183$$
$$R^2 = 0,9926$$

Benzo (k) Fluoranteno



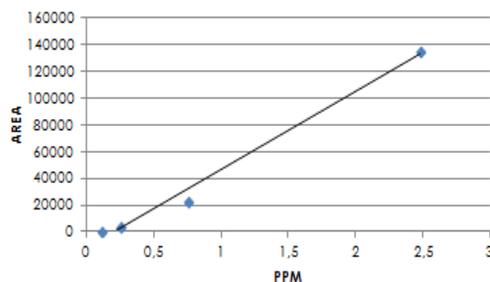
$$y = 243030x - 50131$$
$$R^2 = 0,9932$$

Benzo (a) Pireno



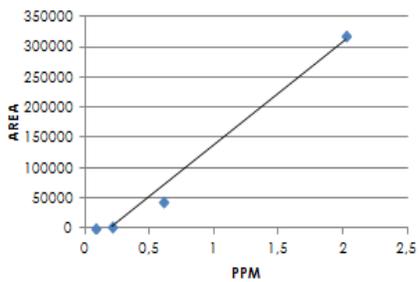
$$y = 155948x - 28401$$
$$R^2 = 0,9974$$

Indeno(1,2,3,c-d) pireno



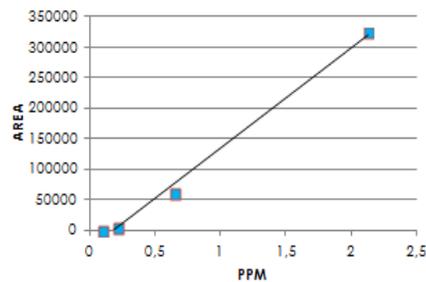
$$y = 58317x - 11821$$
$$R^2 = 0,99$$

Dibenzo (a,h) antraceno



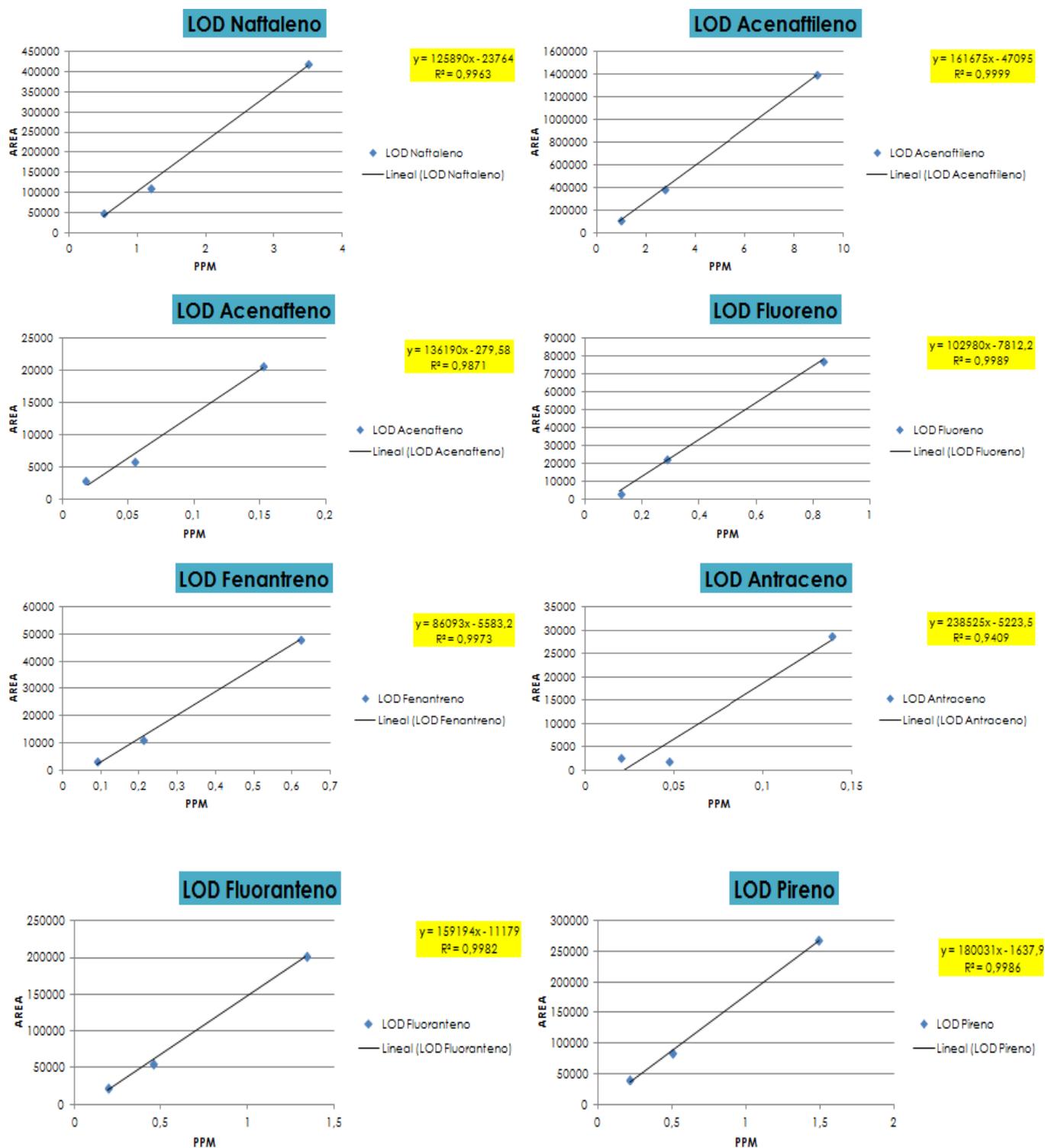
$$y = 170212x - 32613$$
$$R^2 = 0,9833$$

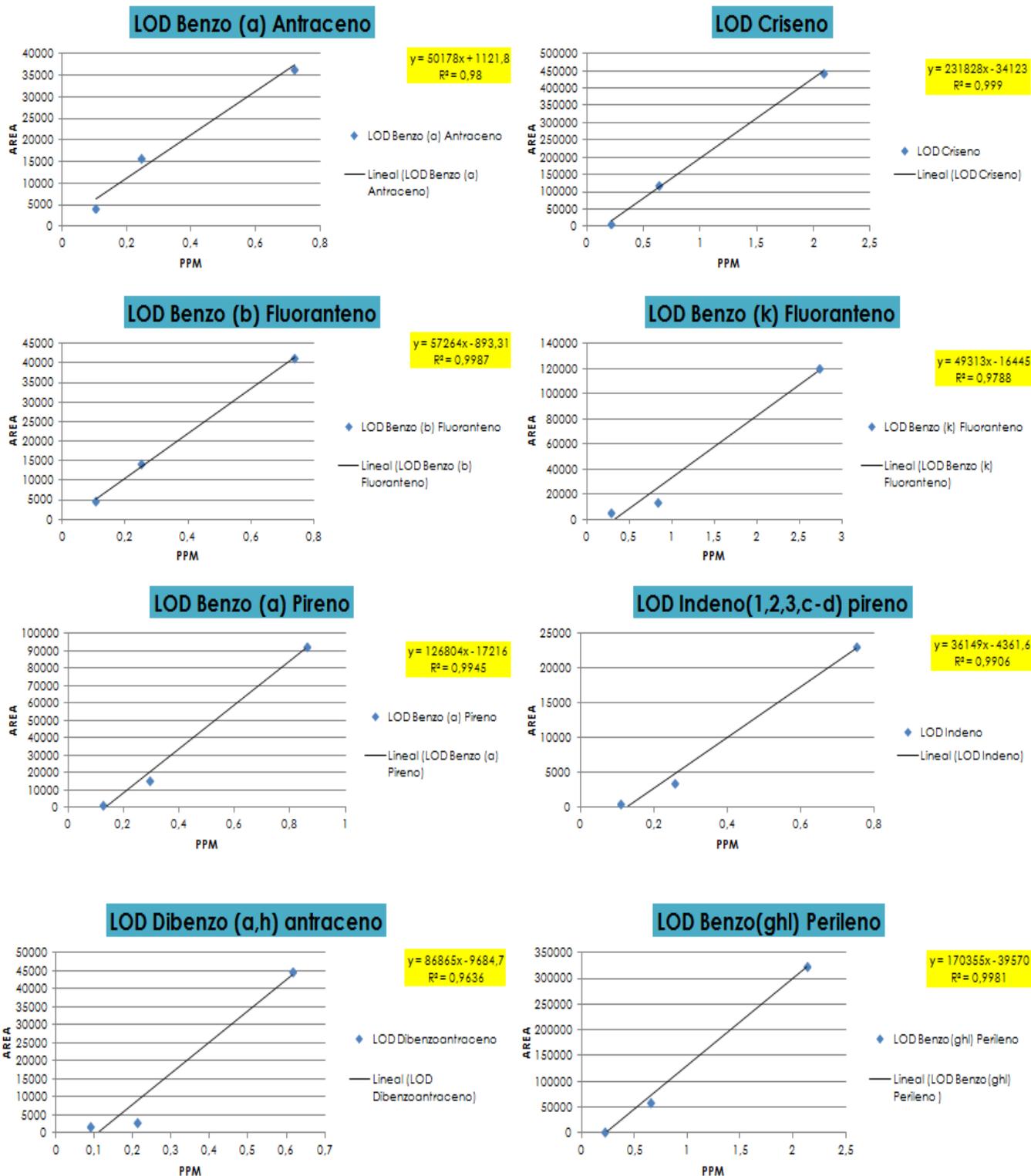
Benzo(ghi) Perileno



$$y = 164055x - 28624$$
$$R^2 = 0,9936$$

Apéndice 5. Límites de detección para cada componente estudiado.

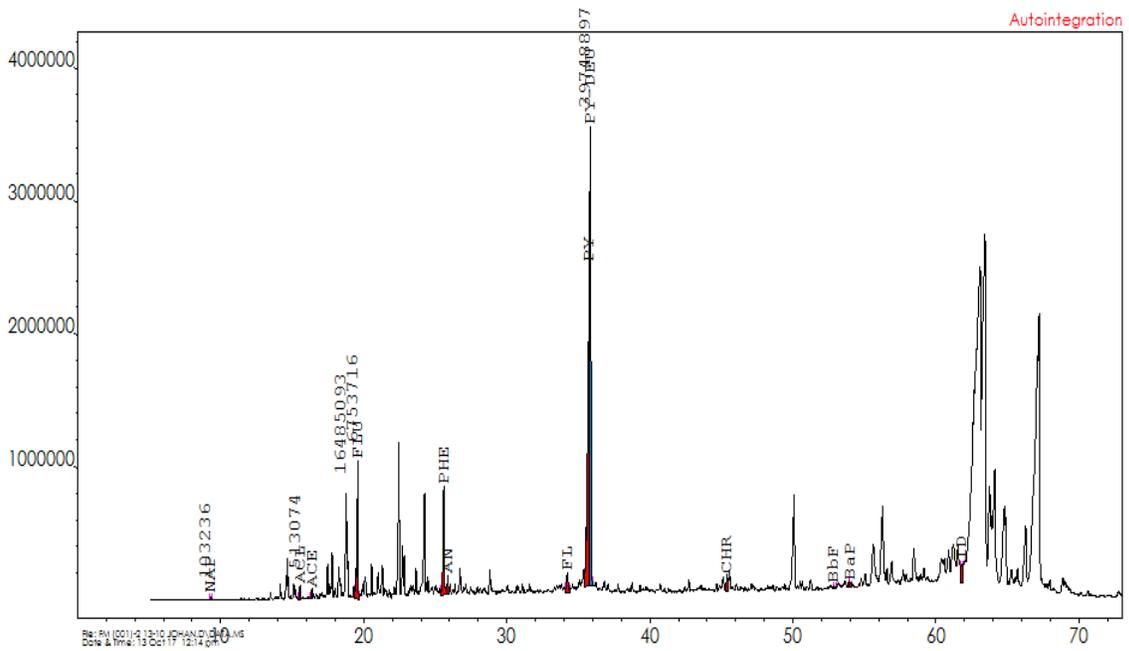
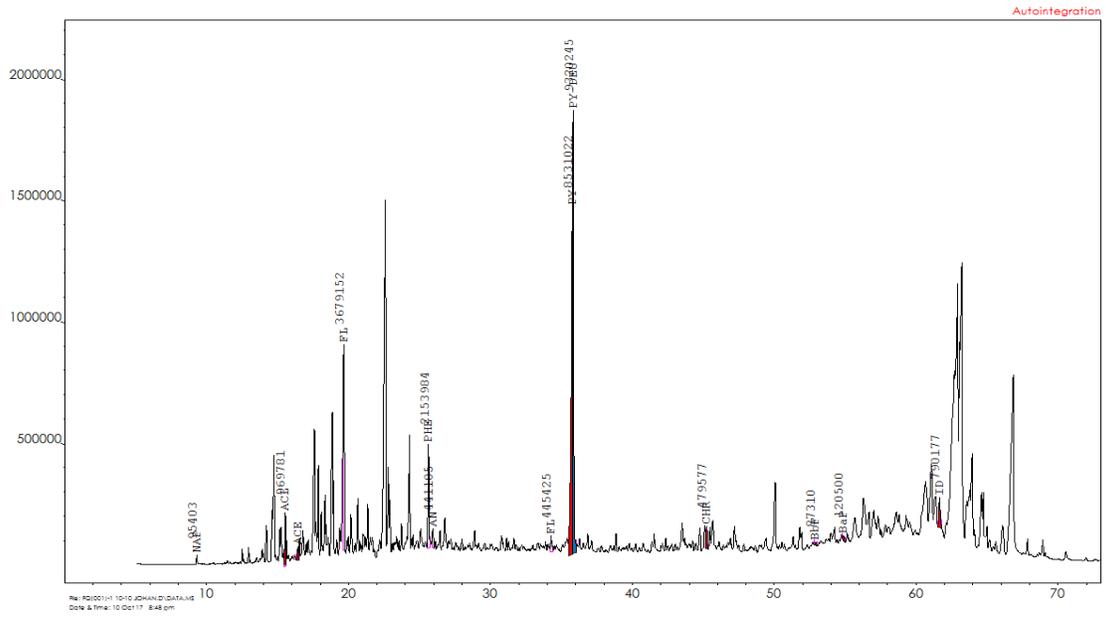




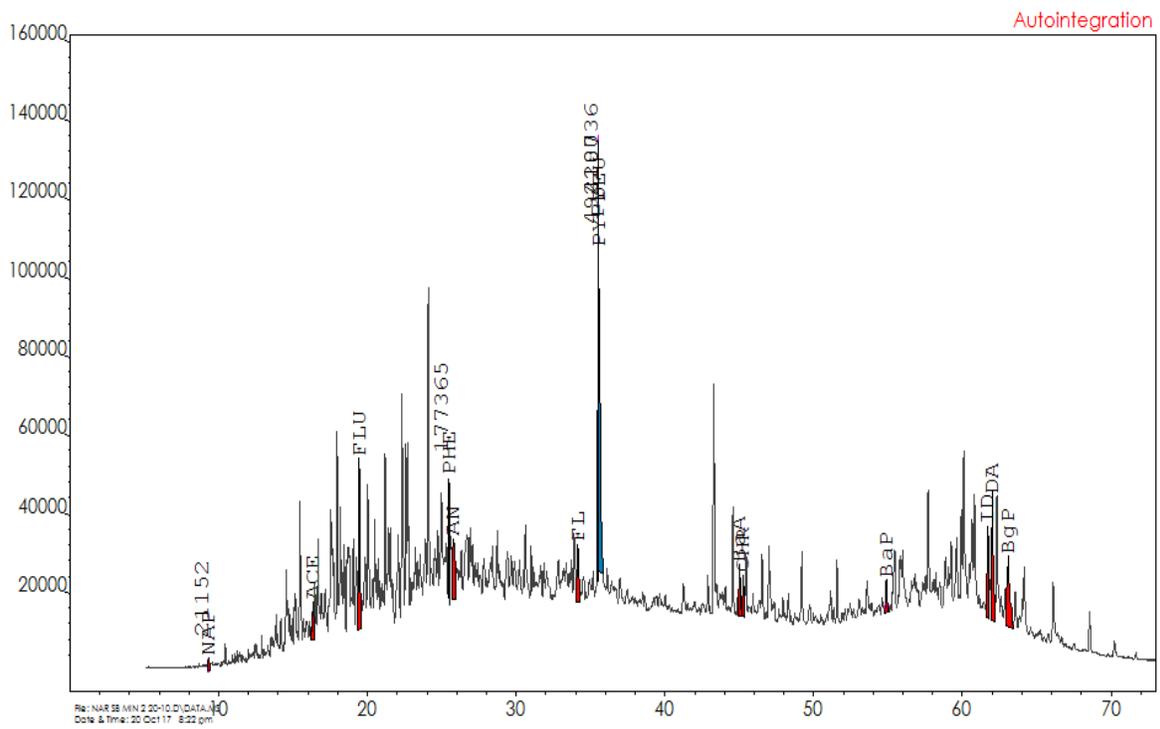
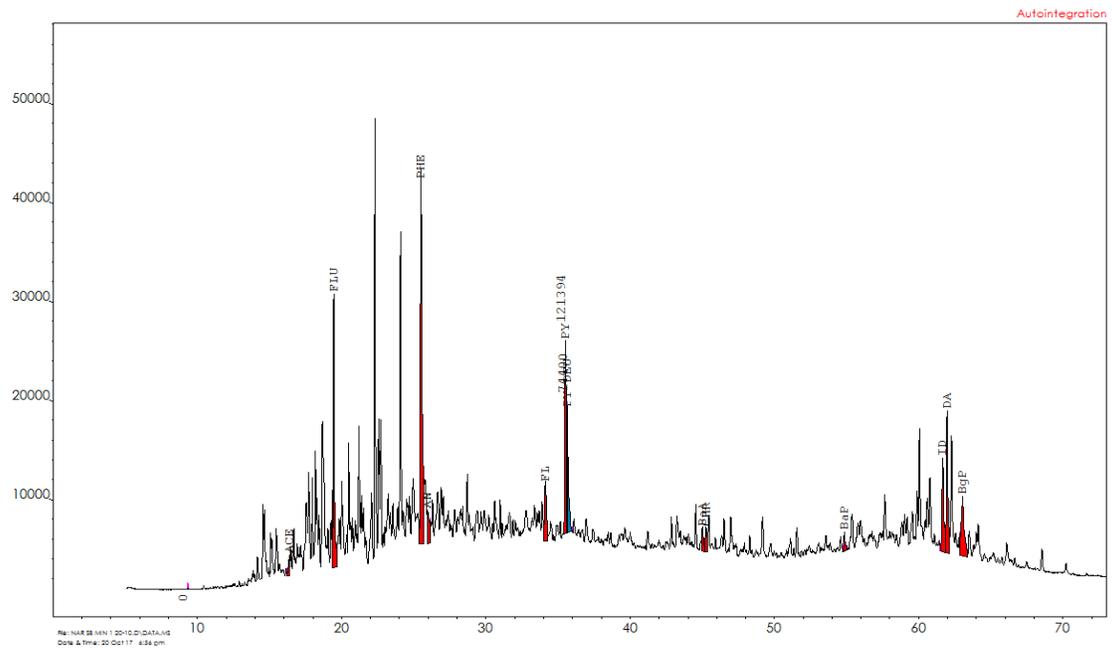
Apéndice 6. Cromatogramas de las muestras extraídas con diclorometano

Naftaleno (NAP); Acenaftileno (ALC), Acenafteno (ACE); Fluoreno (FLU); Fenantreno (PHE); Antraceno (AN); Fluoranteno (FLU); Pireno (PY); Benzo (a) antraceno (BaA); Criseno (CHR);

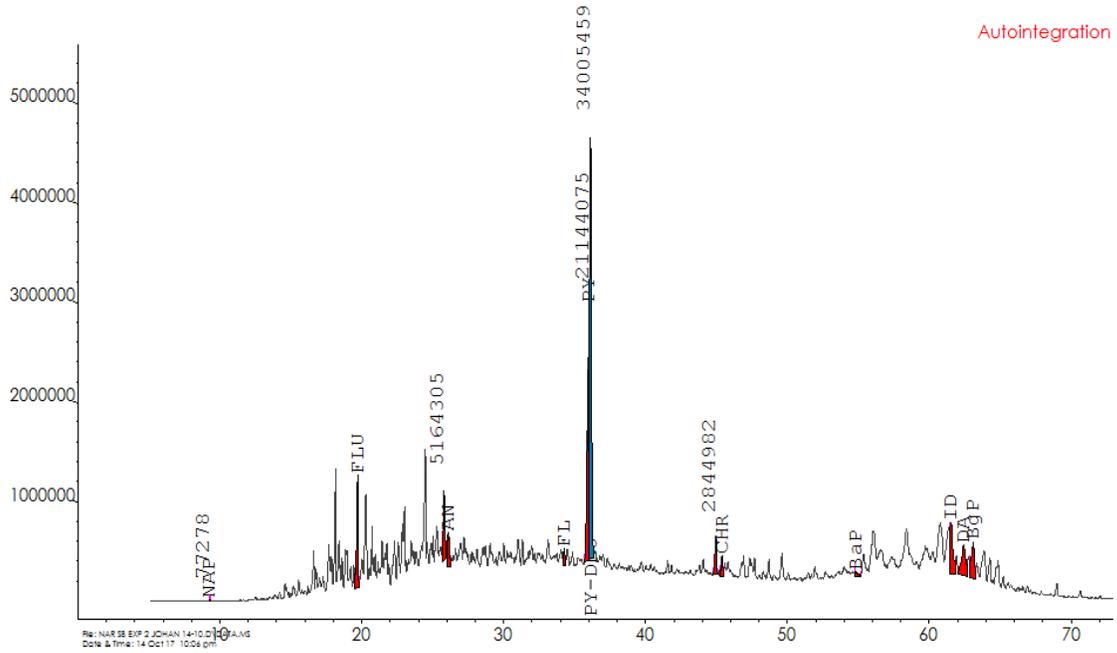
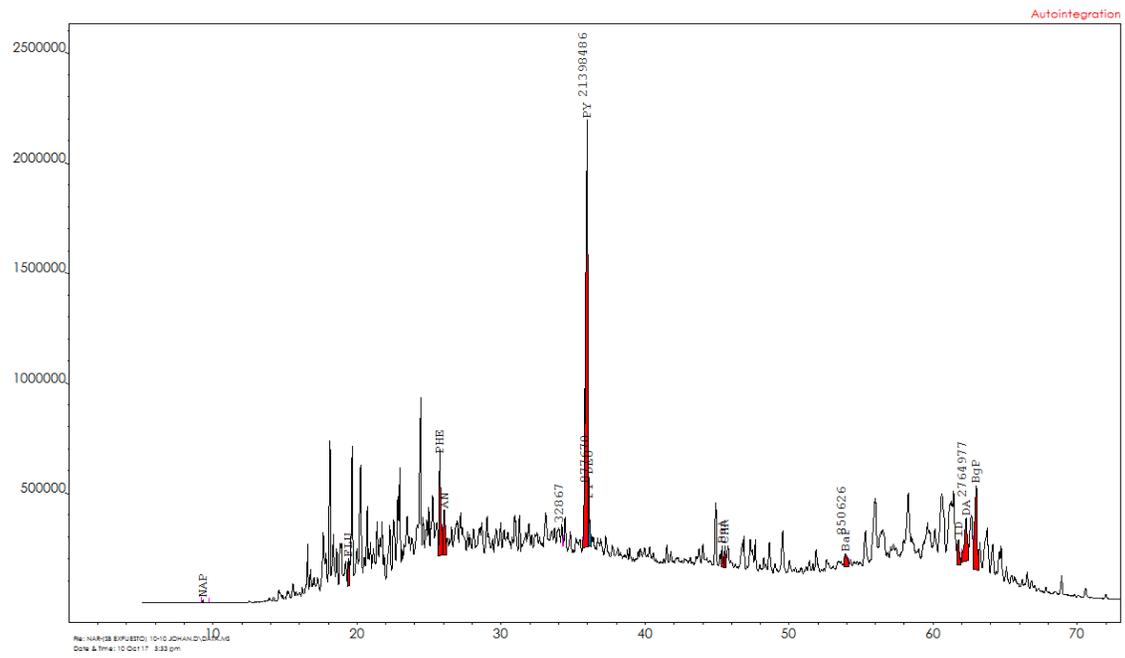
FQ-001



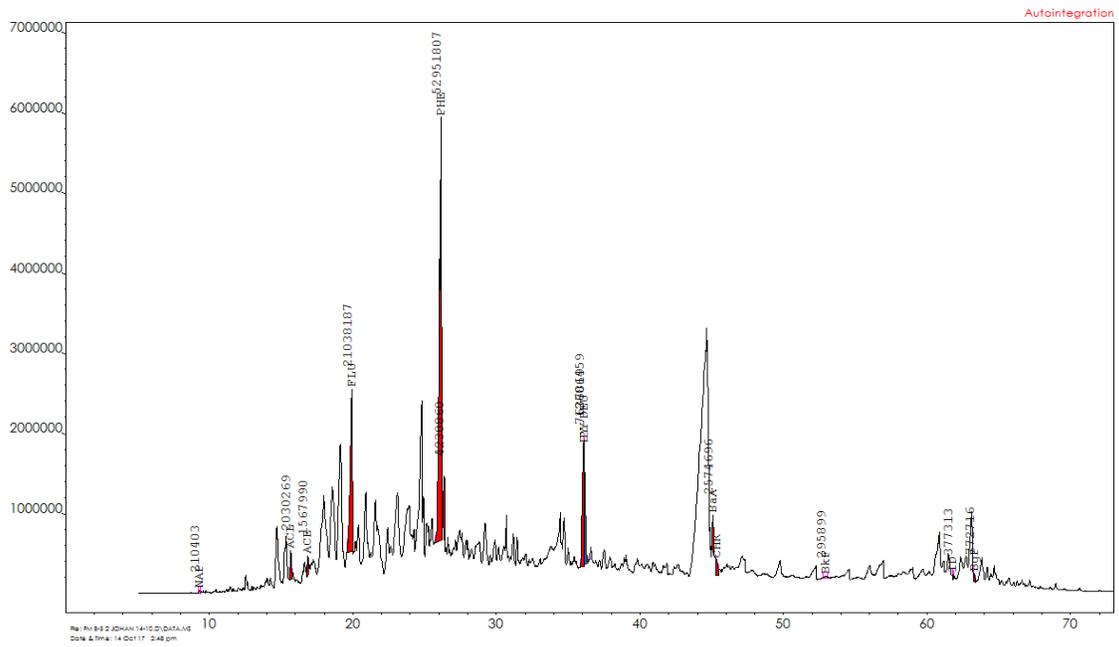
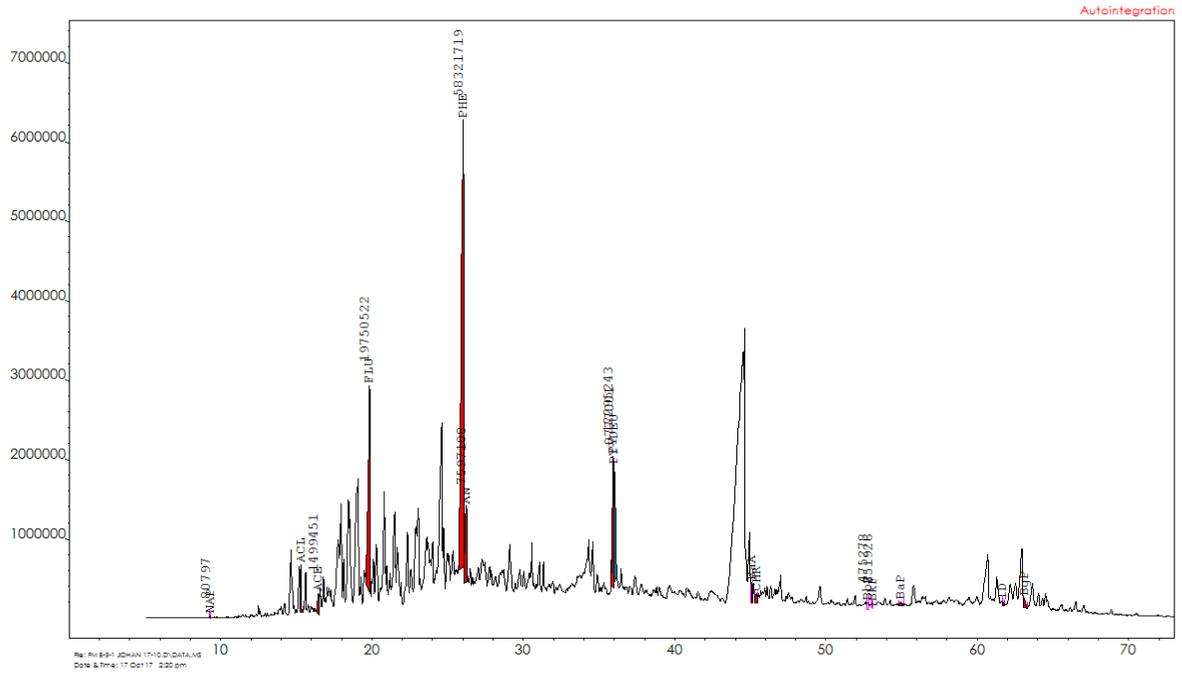
AN (minero)



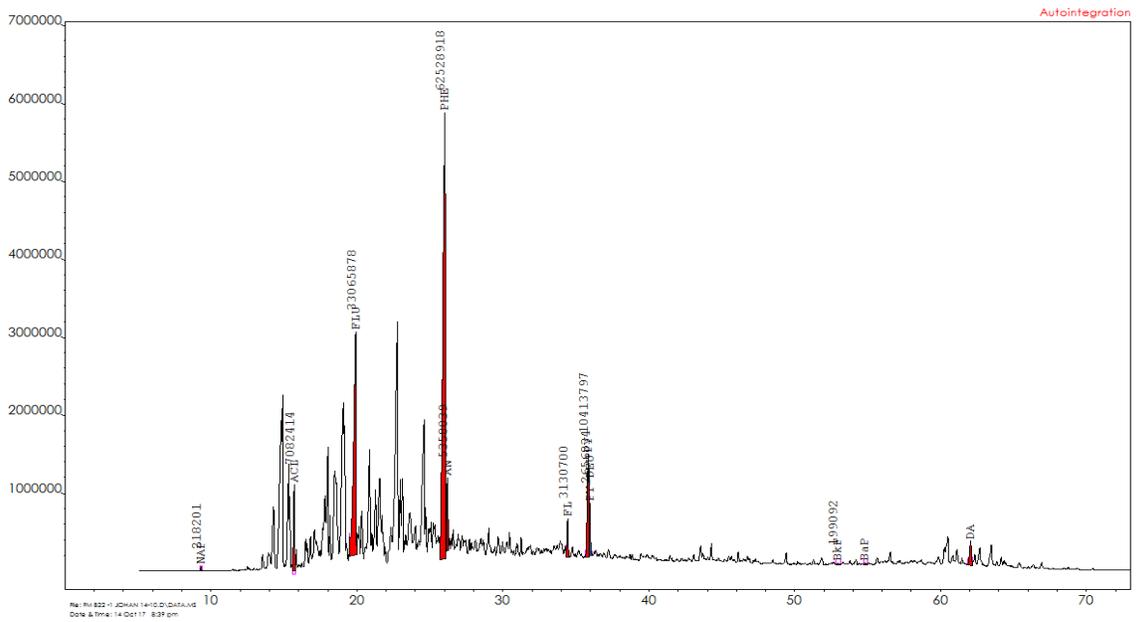
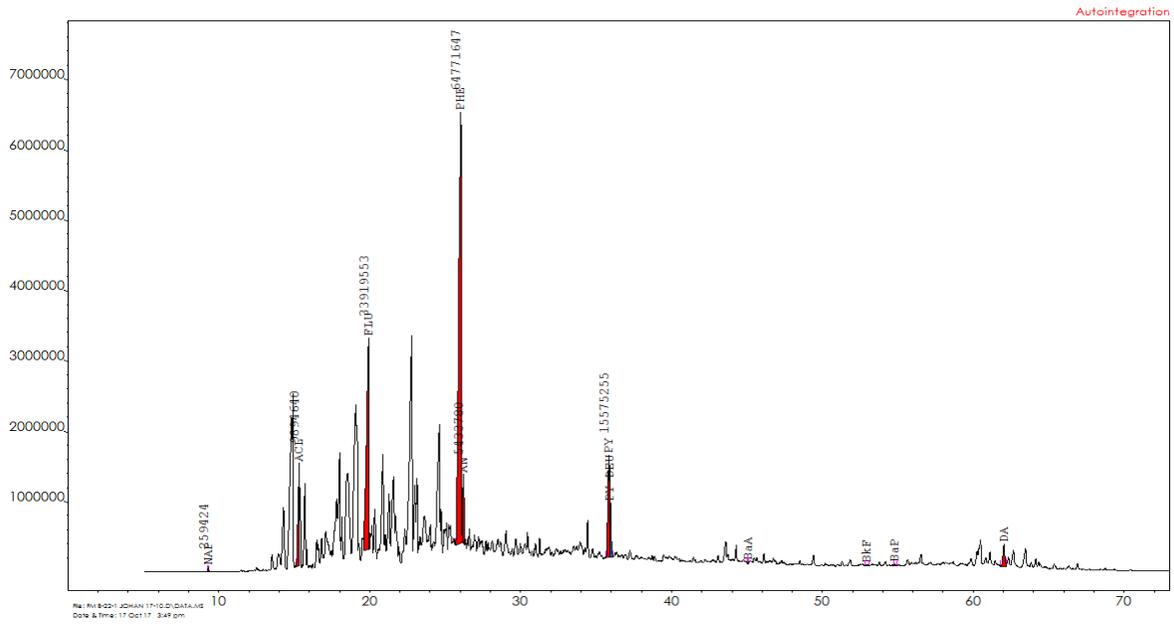
AN (expuesto)



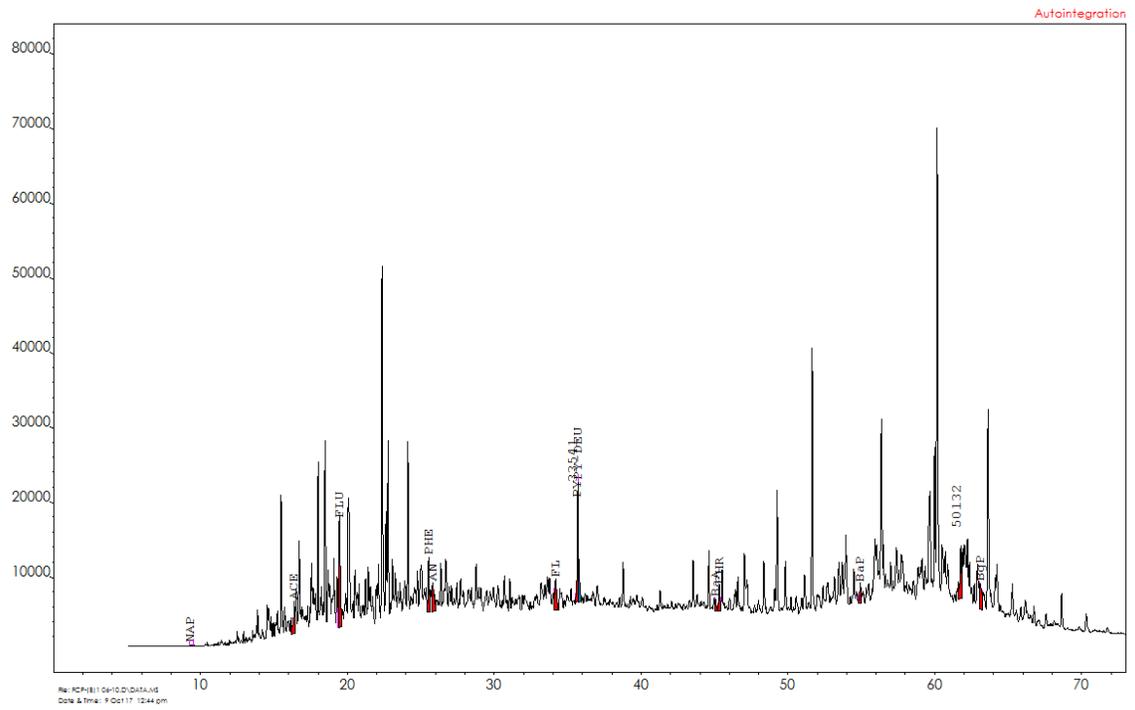
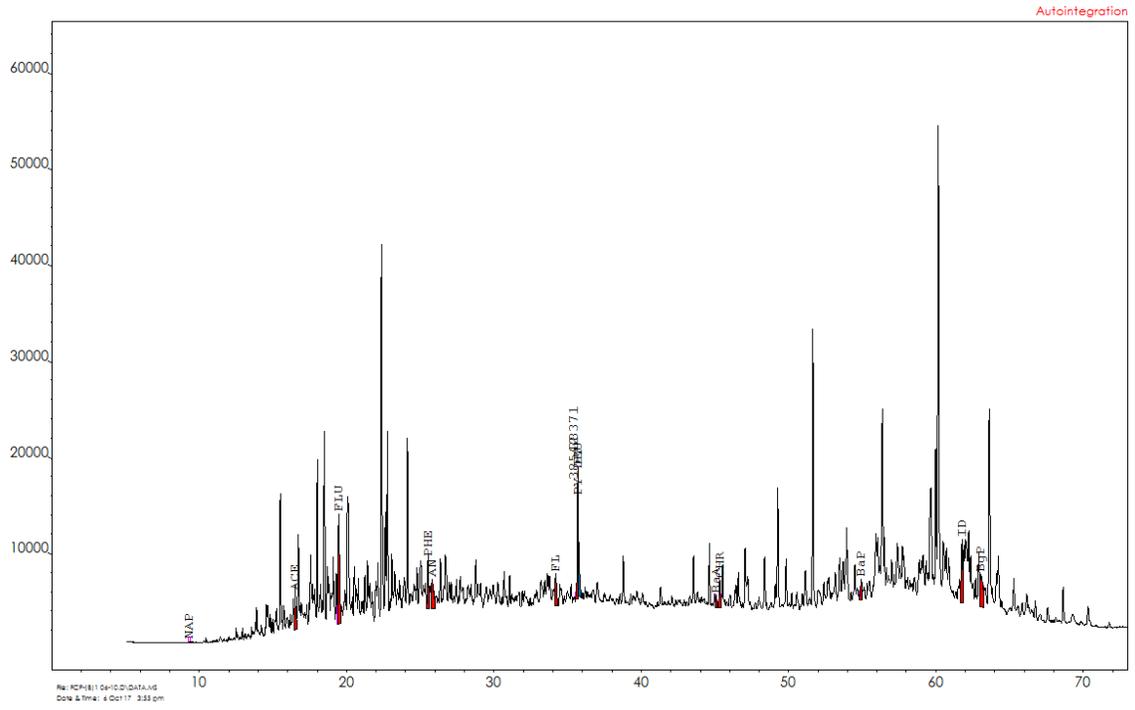
ZG-005



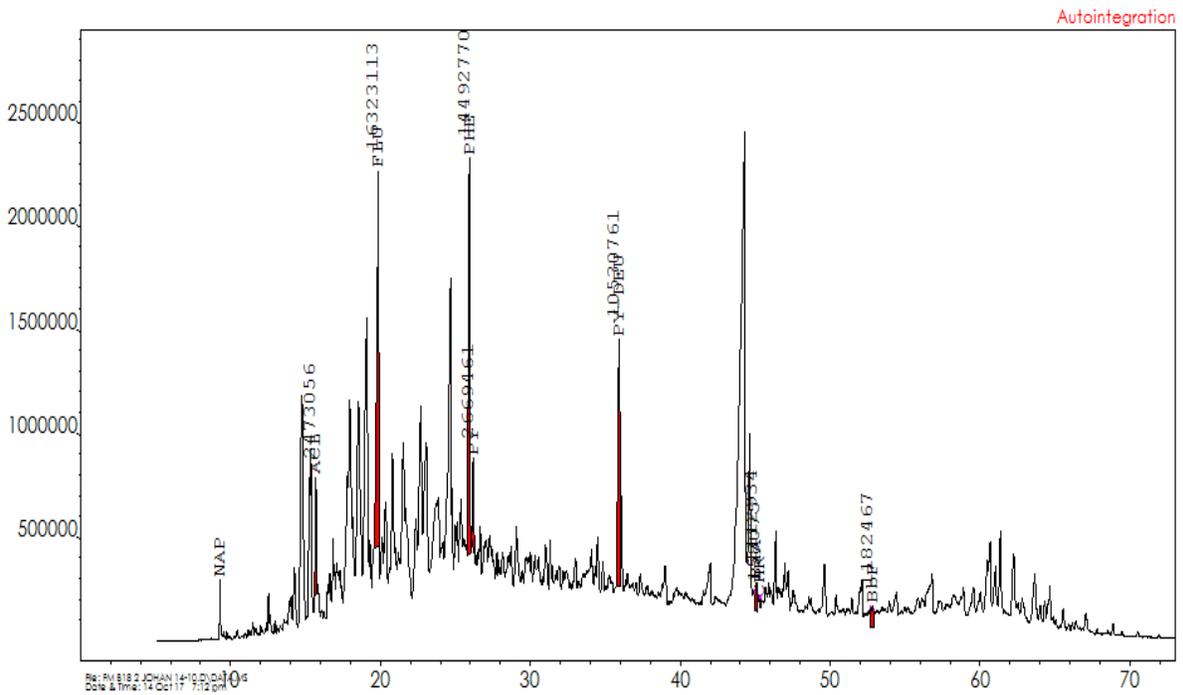
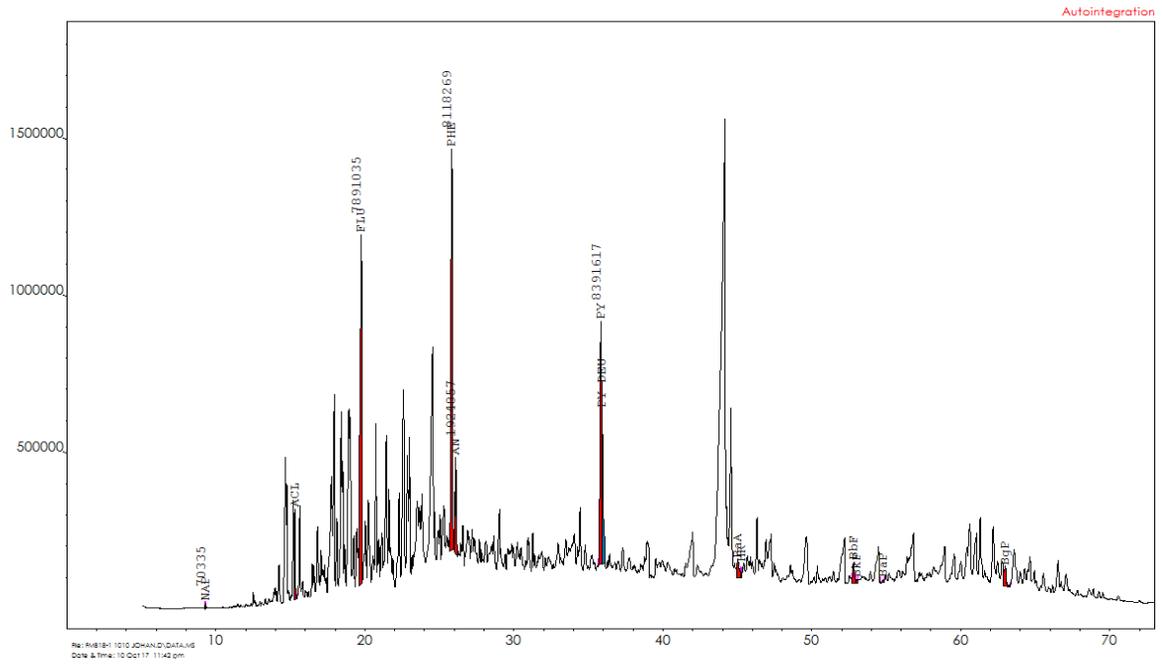
ZG-022



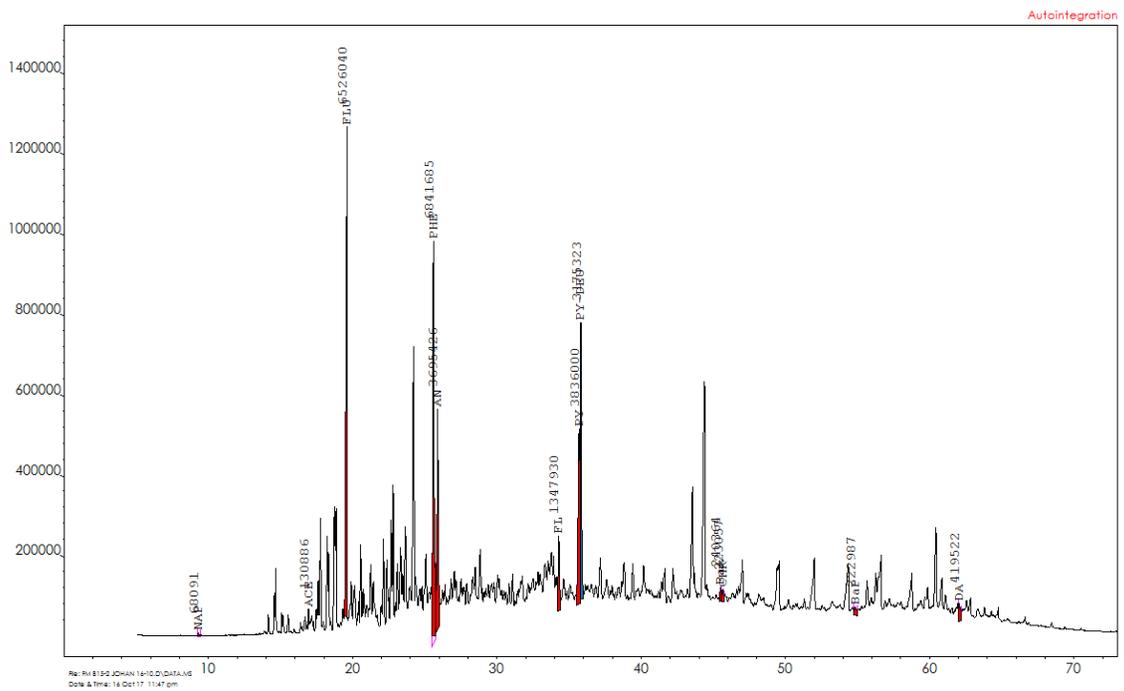
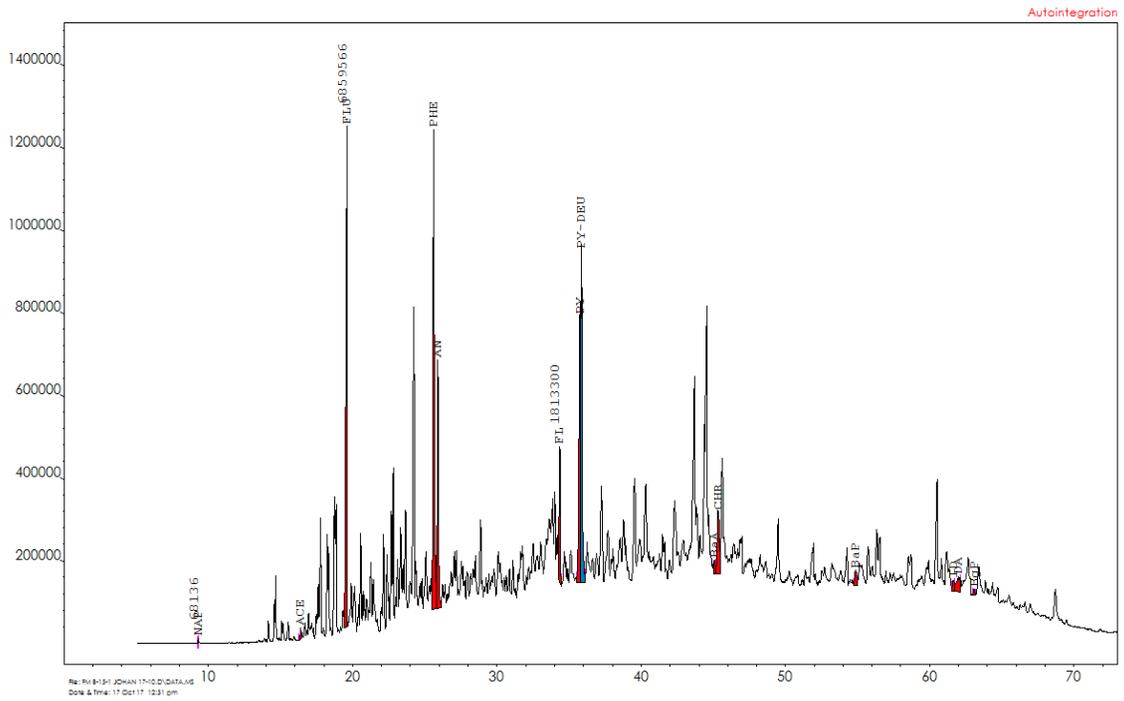
Facme



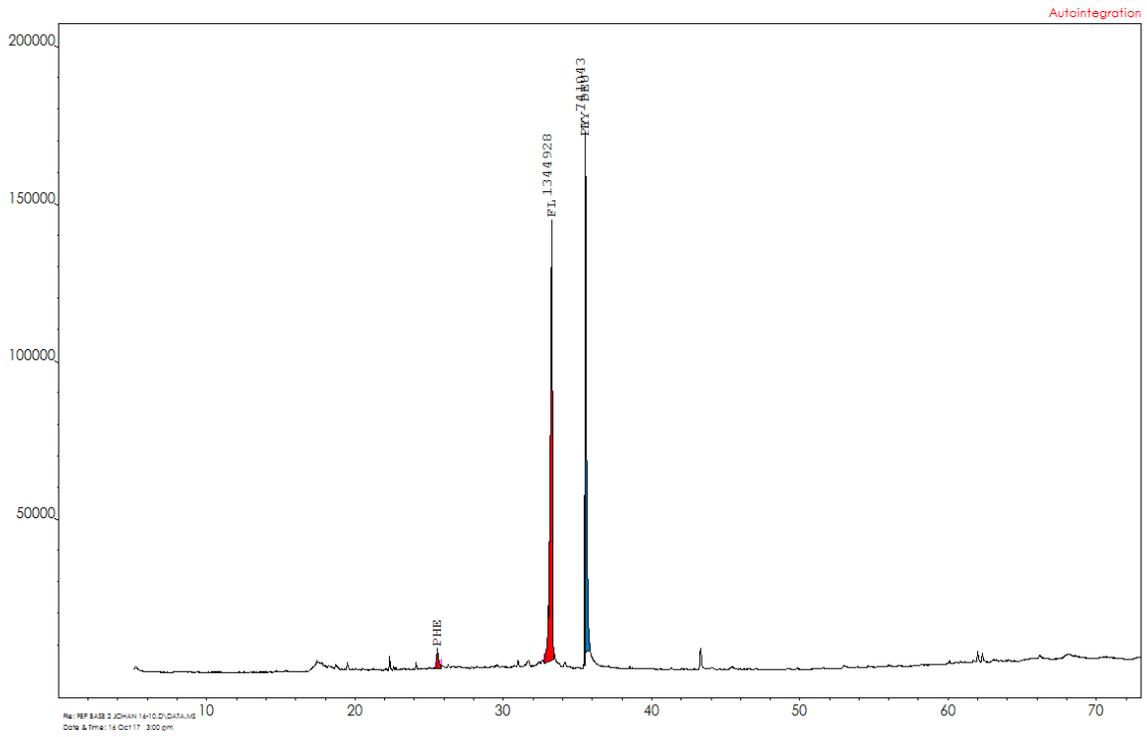
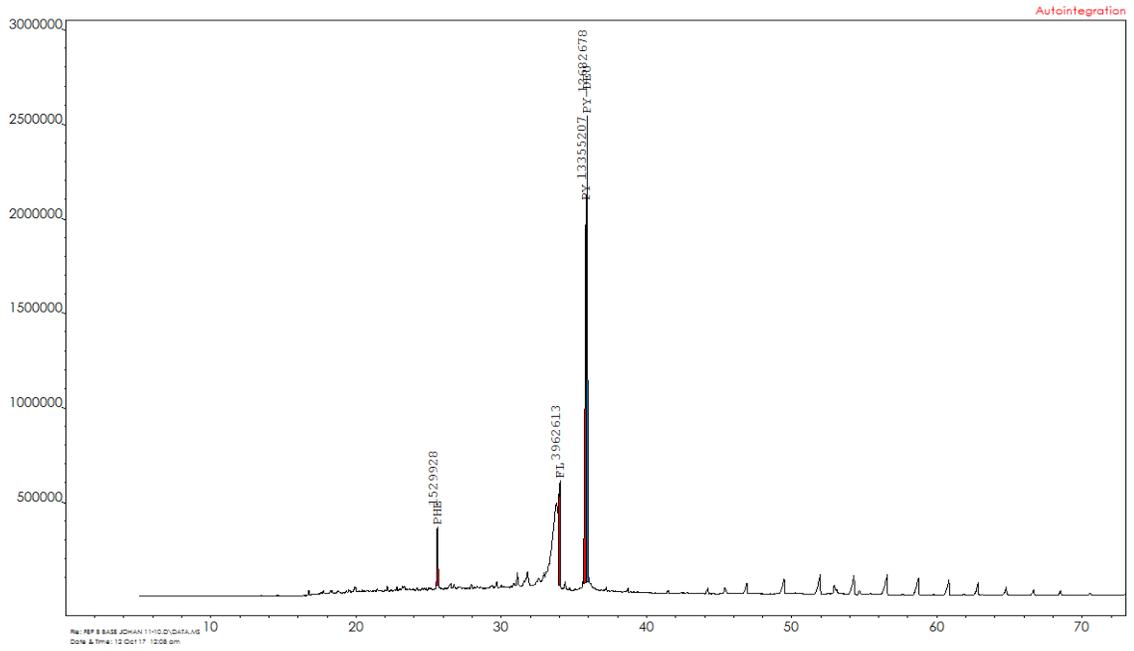
ZG-018



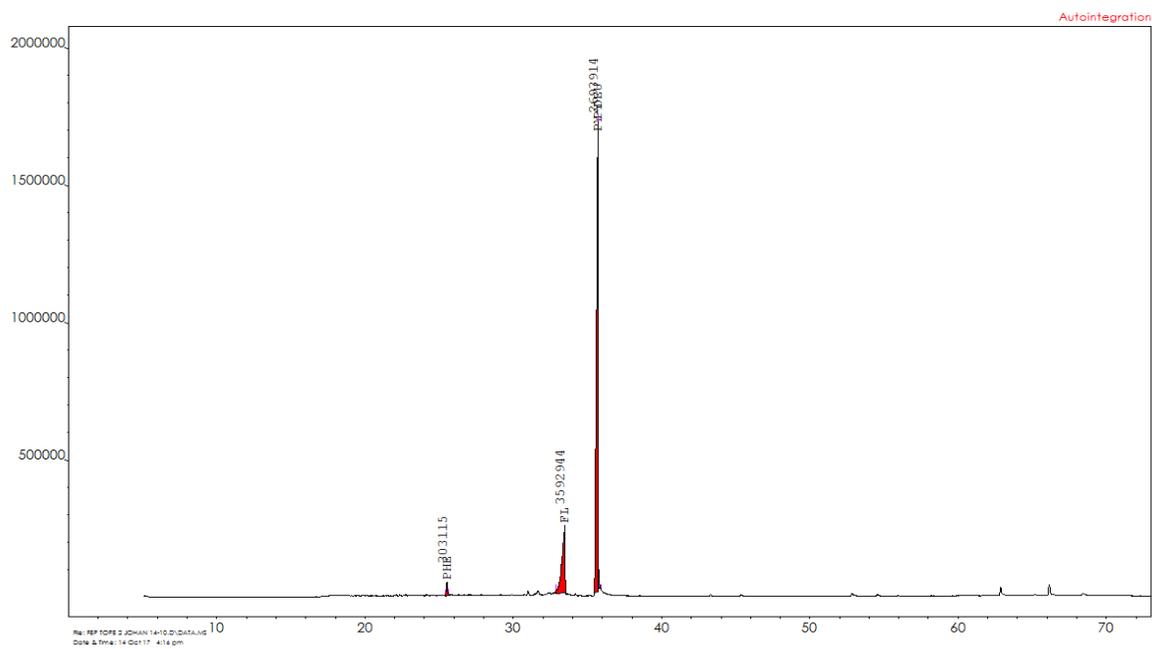
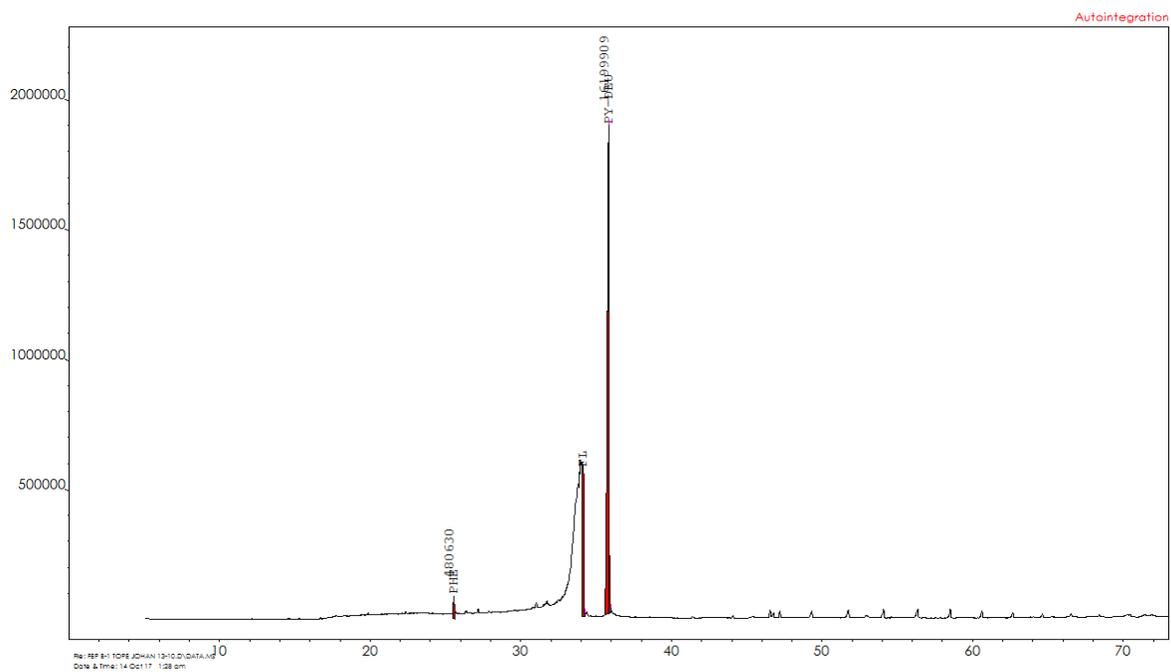
ZG-015



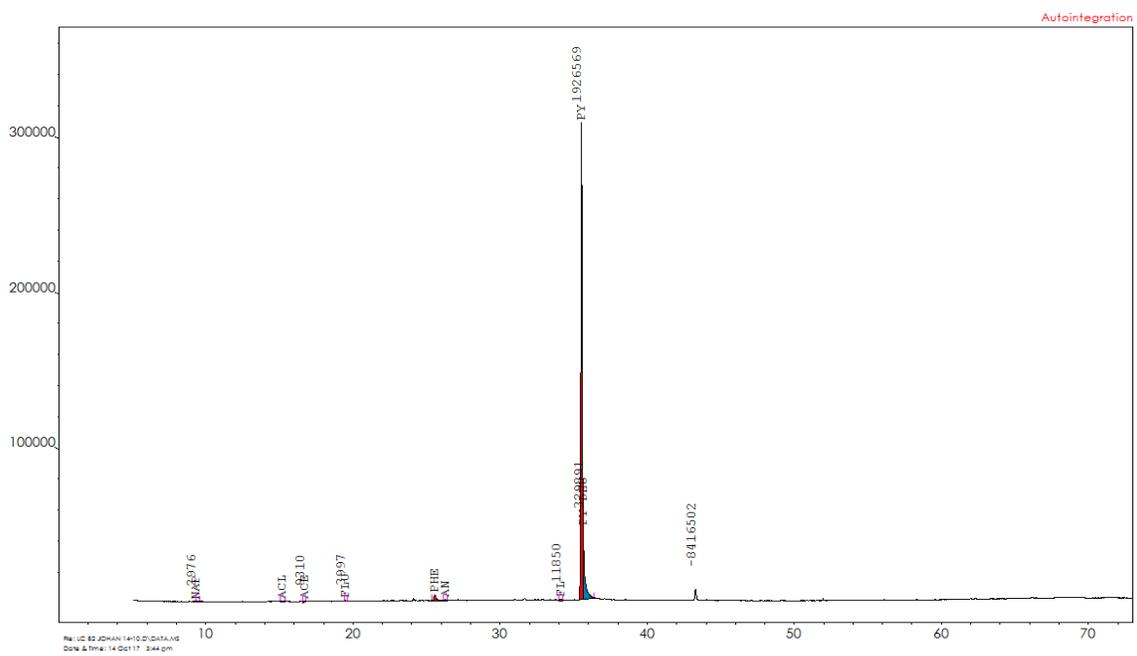
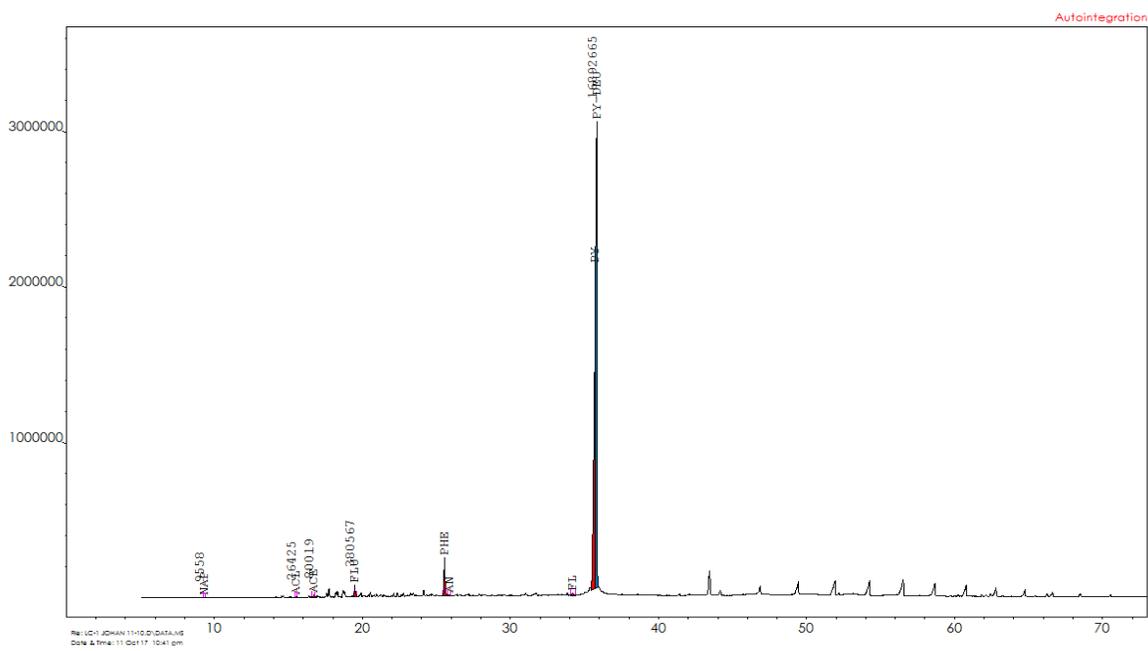
Fep-C₃



Fep - C5



LA-ALC



COL-An

