

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



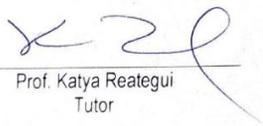
**DESORCIÓN DE GASES ASOCIADOS A LAS FRACCIONES
MACERALES DE VITRINITAS Y LIPTINITAS EN CARBONES DE
DIFERENTE RANGO**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Sabrina Torchia
López** como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico II y
optar al título de Licenciado en
Geoquímica

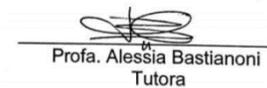
Caracas, octubre de 2019

ACTA

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo de Especial de Grado titulado: “**DESORCIÓN DE GASES ASOCIADOS A LAS FRACCIONES MACERALES DE VITRINITAS Y LIPTINITAS EN CARBONES DE DIFERENTE RANGO**”. Presentado por la Br. Sabrina Torchia López, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



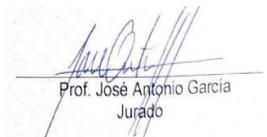
Prof. Katya Reategui
Tutor



Profa. Alessia Bastianoni
Tutora



Prof. Patricia Lugo
Jurado



Prof. José Antonio García
Jurado

A mis padres, por ser el soporte y fuerza necesaria que me ha impulsado durante todo este trayecto, este triunfo es de ustedes

AGRADECIMIENTOS

Infinitamente agradecida a la Universidad Central de Venezuela y Facultad de Ciencias, por más de cinco años ser mi casa de estudios y lugar de mi formación y aprendizaje académico.

A mis tutoras del trabajo de grado, las Profesoras Katya Reategui y Alessia Bastianoni, eternamente agradecida con ustedes, acompañándome a lo largo de esta travesía, atendiendo mis llamados de auxilio, y sobre todo desde la distancia. Gracias por el apoyo y confianza.

A mis profesores de la carrera universitaria, Prof Carlos Barrios, Laura Torres, Patricia Lugo, Williams Meléndez y Santiago Marrero, gracias a ustedes por darme la oportunidad de aprender cada día de ustedes, así como lograr transmitir sus conocimientos de forma amena y educativa.

Al Laboratorio 201 de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra, así como a su personal, por ser mí casa de trabajo durante esos largos meses.

Sumamente agradecida con el personal de los Laboratorios de Síntesis Organometálica de la Escuela de Química y el Laboratorio de Instrumental Analítico de la Escuela de Ingeniería Metalurgia y Ciencias de los Materiales, por su apoyo durante la realización de este trabajo, así como su disposición en todo momento hacia mi persona.

A todos mis compañeros de la carrera, que me acompañaron durante largas horas de estudio, así como momentos de ocio en el cafetín y en la AGQ, lo llevo por siempre conmigo. Así como también a Madaly, Armando, Kleider, Reiwil y Aury, a ustedes por las vivencias adquiridas juntos, risas infinitas compartidas y demás, sin ustedes esta experiencia nunca hubiese sido la misma, GRACIAS.

Un especial agradecimiento a la persona que me acompañó durante la mayor parte de esta aventura universitaria, en los buenos y peores momentos vividos, en la felicidad y en mis momentos infinitos de crisis existenciales (muchísimos). Gracias a ti por tu paciencia y ayuda durante la realización de este trabajo, por los sábados y domingos compartidos junto a un reactor y una llave más pesada que yo, a ti Jesús.

Gracias a mis padres y abuela, por su apoyo infinito, por ser ese combustible que necesito, son mi fuerza diaria y el motivo de esto es gracias a ustedes.

RESUMEN

Con la finalidad de evaluar la capacidad de desorción de gases exhibida por carbones de diferente madurez térmica y sus concentrados macerales enriquecidos en vitrinitas de alta densidad, baja densidad y liptinitas, se analizaron dos muestras de carbón disponibles en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica, con niveles de madurez térmica contrastantes, una muestra de carbón bituminoso (0,71%) correspondiente a la Formación Cerro Pelado (Facme), y una muestra de lignito (0,38%) correspondiente a la Formación Urumaco (Uru). Los concentrados macerales correspondientes a vitrinitas de alta densidad, vitrinitas de baja densidad y liptinitas fueron obtenidos mediante el método de centrifugación por gradiente de densidad (CGD). Los volúmenes de hidrocarburos gaseosos desorbidos fueron determinados mediante el uso de un reactor a presión atmosférica y temperatura controlada con una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 160°C.

Los resultados obtenidos muestran que no hay una tendencia específica en el grado de liberación de gases en el carbón con respecto a su contenido de vitrinita de alta densidad y baja densidad. Por su parte, se observó una tendencia positiva en el grado de desorción de gases en el carbón con respecto a su contenido de liptinita, presentando volúmenes de gas liberado de gran importancia, 10,7mL/g para el carbón de Cerro Pelado y 6mL/g para el carbón de Urumaco. La variabilidad en el comportamiento de los volúmenes liberados de los concentrados macerales respecto a los carbones totales refleja la ausencia de una relación lineal entre la madurez térmica de carbones y concentrados macerales y su rango, donde la Fm. Cerro Pelado desorbió mayores volúmenes en el concentrado de vitrinita de alta densidad (8,5 mL/g), mientras que la Fm. Urumaco en la liptinita (9,1 mL/g). A partir del volumen promedio de gas desorbido por la Fm. Cerro Pelado (10,7mL/g) se pudo calcular las reservas mínimas de gas para esta Formación (0,059TPC), presentando un atractivo para futuras investigaciones. De esta forma, puede concluirse que la capacidad de desorción de los hidrocarburos gaseosos es la suma de múltiples factores asociados a las condiciones del ambiente de sedimentación, las propiedades físicas y químicas particulares, así como la materia orgánica precursora, y la porosidad desarrollada.

Palabras clave: carbón, gases, desorción, maceral, vitrinita, liptinita.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. OBJETIVO GENERAL	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2. MARCO TEÓRICO.....	14
2.1. CARBÓN MINERAL.....	15
2.1.1. ORIGEN DEL CARBÓN.....	15
2.1.1.1. COMPOSICIÓN MACERÁLICA	16
2.1.1.1.1. GRUPO DE LA VITRINITA	18
2.1.1.1.2. GRUPO DE LA LIPTINITA	18
2.1.1.1.3. GRUPO DE LA INERTINITA	19
2.1.1.1.4. SEPARACIÓN DE LAS FRACCIONES MACERALES.....	19
2.1.1.2. CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN MINERAL SEGÚN SU RANGO	20
2.2. GASES ASOCIADOS A LOS MANTOS DE CARBÓN (CBG)	22
2.2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CBG	23
2.2.2. ORIGEN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN (CBG)	24
2.2.3. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA SORCIÓN DE LOS GASES	27
2.2.4. CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE CBG	30
2.3. ANTECEDENTES.....	32
2.4. MARCO GEOLÓGICO	35
2.4.1. FORMACIÓN CERRO PELADO	36
2.4.2. FORMACIÓN URUMACO.....	37
3. MARCO METODOLÓGICO	38
3.1. SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS	40
3.2. TRATAMIENTO PREVIOS DE LAS MUESTRAS	40
3.3. ANÁLISIS INMEDIATOS.....	41
3.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE $ZnBr_2$	42
3.5. SEPARACIÓN DE FRACCIONES MACERALES POR GRADIENTE DE DENSIDAD.....	43
3.6. DESORCIÓN DE GASES ALMACENADOS EN LAS FRACCIONES MACERALES Y CARBÓN TOTAL.....	45
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
4.1. ANÁLISIS INMEDIATOS.....	48
4.2. SEPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS CONCENTRADOS MACERALES	49
4.3. DESORCIÓN DE GASES ASOCIADOS A LOS CONCENTRADOS MACERALES Y CARBÓN TOTAL.....	52
4.3.1. COMPORTAMIENTO EN LA DESORCIÓN DE GASES.....	52
4.3.2. INFLUENCIA DE LA MADUREZ EN LA DESORCIÓN DE GASES.....	61
4.3.3. CONSIDERACIONES FINALES	78
5. CONCLUSIONES	79
6. RECOMENDACIONES	80
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
8. APÉNDICES	95

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. *DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA RADIOS H/C Y O/C EN CARBONES DE DISTINTOS RANGO Y COMPOSICIÓN MACERAL.* (TOMADO DE CASANOVA, 2017 Y MODIFICADO DE SINGH ET AL., 2015). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 2. *DIAGRAMA DE GENERACIÓN DE GASES POR DIFERENTES CARBONES EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA DURANTE LA ETAPA DE CARBONIFICACIÓN* (MODIFICADO DE FLORES, 2014, BASADO EN CLAYTON, 1998; HUNT, 1979; RICE, 1993). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 3. *ESQUEMA DEMOSTRATIVO DEL GAS BIOGÉNICO Y TERMOGÉNICO GENERADO, EN FUNCIÓN DEL RANGO, HUMEDAD, REFLECTANCIA Y ETAPAS DE MADURACIÓN* (MODIFICADO DE MOORE, 2012). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 4. *DISTRIBUCIÓN DE LA ESTRUCTURA POROSA DENTRO DE LA MATRIZ DEL CARBÓN, ASÍ COMO EL METANO ADSORBIDO* (MODIFICADO DE FLORES, 2014.). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5. *MIGRACIÓN DEL METANO A TRAVÉS DEL CARBÓN* (MODIFICADO DE HARPALANI Y SCHRAUFNAGEL, 1990). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 6. *MONTAJE EXPERIMENTAL PARA CUANTIFICAR GASES DESORBIDOS* (BERBESI ET AL., 2009). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 7. *UBICACIÓN DE LOS CARBONES EN LA ZONA DE ESTUDIO.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 8. *RESUMEN DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL LLEVADO A CABO.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 9. *METODOLOGÍA A UTILIZAR DURANTE LOS ANÁLISIS INMEDIATOS AL CARBÓN.* LEYENDA: MI= MASA INICIAL, MF=MASA FINAL. PARA LOS %CZ Y %MV, MI DEBE ESTAR CORREGIDA EN BASE AL %H, EXPRESADO EN BASE SECA LIBRE DE HUMEDAD. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA. 10. *ESQUEMA EXPERIMENTAL REALIZADO DE LA SEPARACIÓN MACERÁLICA POR CGD* (TOMADO DE PERAZA, 2008) ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 11. *CENTRIFUGADORA MODELO THERMO ELECTRON CORPORATION MODELO IEC HNS II UTILIZADA* (TOMADO DE CASANOVA, 2017). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 12. *MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA DESORCIÓN DE GASES UTILIZANDO UN REACTOR DE CALENTAMIENTO* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 13. *COMPARACIÓN DE LA DESORCIÓN DEL CARBÓN TOTAL PARA LA FM. CERRO PELADO.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 14. *COMPORTAMIENTO DE LA DESORCIÓN DE GAS DEL CARBÓN TOTAL Y CONCENTRADOS MACERALES PARA LA FM. CERRO PELADO* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 15. *MICROPOROS EN LA VITRINITA A TRAVÉS DE MEB* (TOMADO DE LI ET AL., 2017). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 16. COMPORTAMIENTO DE LA DESORCIÓN DE GAS DEL CARBÓN TOTAL Y CONCENTRADOS MACERALES DEL CARBÓN DE LA FORMACIÓN URUMACO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 17. COMPORTAMIENTO EN LA DESORCIÓN DE GAS EN CARBÓN TOTAL Y CONCENTRADOS MACERALES DE LA FM. MARCELINA (TOMADO DE CASANOVA, 2017). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 18. ESTRUCTURA QUÍMICA HIPOTÉTICA POR CARBONES DE DIFERENTE RANGO (TOMADO DE REATEGUI, 2007). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 19. *VOLUMEN TOTAL DE GAS DESORBIDO POR EL CARBÓN TOTAL, VITRINITA DE ALTA DENSIDAD, BAJA DENSIDAD Y LIPTINITA VS LA REFLECTANCIA DE LA VITRINITA DE LOS CARBONES:* A) VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO POR CARBONES DE DIFERENTE RANGO B) VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO POR VITRINITA ALTA DENSIDAD POR CARBONES DIFERENTE RANGO C) VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO POR VITRINITA BAJA DENSIDAD POR CARBONES DIFERENTE RANGO D) VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO DE LIPTINITA EN CARBONES DIFERENTE RANGO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 20. MODELO DE GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS EN CARBONES (TOMADO DE HUANG, 1999). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 21. COMPORTAMIENTO DE LA DESORCIÓN DEL CARBÓN TOTAL, VITRINITA DE ALTA DENSIDAD, BAJA DENSIDAD Y LIPTINITA EN CARBONES DE DIFERENTE RANGO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 22. *RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE VITRINITA DE ALTA DENSIDAD Y EL VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO DE CARBÓN PARA LAS FORMACIONES. CERRO PELADO (FACME), URUMACO (URU) Y MARCELINA.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 23. *RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE VITRINITA DE BAJA DENSIDAD Y EL VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO DE CARBÓN PARA LAS FORMACIONES. CERRO PELADO (FACME), URUMACO (URU) Y MARCELINA.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 24. *RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE INERTINITA Y EL VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO DE CARBÓN PARA LAS FORMACIONES. CERRO PELADO (FACME), URUMACO (URU) Y MARCELINA (TOMADO DE CASANOVA, 2017).* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 25. *RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE LIPTINITA Y EL VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO DE CARBÓN PARA LAS FORMACIONES. CERRO PELADO (FACME), URUMACO (URU) Y MARCELINA.* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 26. *VOLUMEN MÁXIMO DESORBIDO POR LAS MUESTRAS DE ESTUDIO: CARBÓN TOTAL, VITRINITA DE ALTA DENSIDAD, DE BAJA DENSIDAD, LIPTINITA E INERTINITA, Y PARA LA FM. MARCELINA PROPORCIONADO POR CASANOVA (2017).* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 27. *EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO MACERAL DURANTE LA CARBONIFICACIÓN (MODIFICADO DE VAN KREVELEN, 1991, TOMADO EN PATTANAIK ET AL., 2011).* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 28. SEPARACIÓN DE VITRINITA DE ALTA DENSIDAD DE LA FM. CERRO PELADO.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 29. SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN DEPOSITADA (VITRINITA DE ALTA DENSIDAD) Y SOBRENADANTE DE LA FM. URUMACO.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 30. MUESTRA DE VITRINITAS DE ALTA DENSIDAD CONTENIDA EN EL VASO DEL REACTOR PARR, PARA SU CUANTIFICACIÓN DEL VOLUMEN DE GAS DESORBIDO. NO SE OBSERVA HUMEDAD LUEGO DE LA PRUEBA.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. <i>CLASIFICACIÓN DE LOS GRUPOS MACERALES</i>	17
TABLA 2. <i>DENSIDAD DE FRACCIONES MACERÁLICAS Y MINERALES EN CARBÓN</i>	20
TABLA 3. <i>CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN DE ACUERDO A SU RANGO BASADO EN LA NORMA ASM</i>	21
TABLA 4. <i>FRACCIONES MACERALES SEPARADAS POR EL MÉTODO DE CENTRIFUGACIÓN POR GRADIENTE DE DENSIDAD PARA MUESTRAS DE LA FM. MARCELINA</i>	34
TABLA 5. <i>FRACCIONES MACERALES A SEPARAR POR EL MÉTODO DE CENTRIFUGACIÓN POR GRADIENTE DE DENSIDAD (PERAZA, 2008)</i>	42
TABLA 6. <i>CONDICIONES A ESTABLECER EN EL EXPERIMENTO DE DESORCIÓN DE GASES (TOMADO DE CASANOVA, 2017)</i>	46
TABLA 7. <i>ANÁLISIS INMEDIATOS DE LAS MUESTRAS DE CARBÓN SELECCIONADAS</i>	48
TABLA 8. <i>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SEPARACIÓN DE LAS FRACCIONES MACERALES DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO MEDIANTE EL MÉTODO DE CENTRIFUGACIÓN POR GRADIENTE DE DENSIDAD (CGD)</i>	49
TABLA 9. <i>VOLUMEN PROMEDIO DE GAS MÁXIMO DESORBIDO PARA LAS FORMACIONES CERRO PELADO Y URUMACO</i>	62
TABLA 10. <i>%HUMEDAD DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO</i>	95
TABLA 11. <i>%CENIZAS DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO</i>	95
TABLA 12. <i>%MATERIA VOLÁTIL DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO</i>	95
TABLA 13. <i>%CARBONO FIJO DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO</i>	95
TABLA 14. <i>ANÁLISIS PETROGRÁFICO DE MUESTRAS DEL CARBÓN DE LA FORMACIÓN CERRO PELADO (CANONICO, 2002)</i>	96
TABLA 15. <i>SEPARACIÓN DE VITRINITA ALTA DENSIDAD, VITRINITA BAJA DENSIDAD Y LIPTINITA DE FM. CERRO PELADO (FACME)</i>	96
TABLA 16. <i>SEPARACIÓN DE VITRINITA ALTA DENSIDAD, VITRINITA BAJA DENSIDAD Y LIPTINITA DE FM. URUMACO (URU)</i>	97
TABLA 17. <i>RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA SEPARACIÓN POR CENTRIFUGACIÓN POR GRADIENTE DE DENSIDAD PARA LA FM. MARCELINA (TOMADO DE CASANOVA, 2017)</i>	97
TABLA. 18. <i>VOLUMEN DE GAS MÁXIMO DESORBIDO POR LA FM. MARCELINA (TOMADO DE CASANOVA, 2017)</i>	98
TABLA 19. <i>VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR BLANCO (CUARZO CALCINADO)</i> ..	99
TABLA 20. <i>VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR EL CARBÓN TOTAL DE LA FM. CERRO PELADO</i>	99

TABLA 21. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR VITRINITA DE ALTA DENSIDAD DE LA FM. CERRO PELADO.....	100
TABLA 22. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR VITRINITA DE BAJA DENSIDAD DE LA FM. CERRO PELADO.....	102
TABLA 23. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR LIPTINITA DE LA FM. CERRO PELADO.....	103
TABLA 24. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR VITRINITA DE ALTA DENSIDAD DE LA FM. URUMACO.....	104
TABLA 25. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR VITRINITA DE BAJA DENSIDAD DE LA FM. URUMACO.	105
TABLA 26. VOLUMEN DE GAS DESORBIDO POR LIPTINITA DE LA FM. URUMACO.	106

ÍNDICE DE APÉNDICES

APÉNDICE 1: ANÁLISIS INMEDIATOS.....	952
APÉNDICE 2: DATOS PETROGRÁFICOS DE MUESTRA DE ESTUDIO.....	93
APÉNDICE 3: SEPARACIÓN DE MACERALES POR GRADIENTE DE DENSIDAD.....	93
APÉNDICE 4: MEDICIONES DE DESORCIÓN DE GASES.....	95

1. INTRODUCCIÓN

En vista de la creciente demanda mundial de fuentes energéticas (OPEC, 2013) resulta de gran importancia investigar y caracterizar fuentes no convencionales de energía, que permitan satisfacer el consumo industrial global. Una de éstas, corresponde a los hidrocarburos gaseosos presentes en los mantos de carbón; llamados “*coalbed gas*” ó CBG (Flores, 2014). Tales hidrocarburos están compuestos principalmente de metano (CH_4), y en menor proporción de dióxido de carbono (CO_2), y nitrógeno (N_2). Además, de presentar hidrocarburos más pesados como etano (C_2H_6), trazas de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}), (Stricker *et al.*, 2006).

A nivel nacional, estudios recientes reportados en el “Statistical Review of World Energy” emitido por la BP (2018) revelan que las reservas totales de carbón en Venezuela están en el orden de 731 millones de toneladas. Entre otros estudios desarrollados en el país, asociados a explorar la potencialidad de los yacimientos carboníferos, se encuentra el elaborado por Escobar y Martínez (1993), confirmando las abundantes reservas de carbón. Ahora bien, procesos de producción asociados a los CBG suponen altos costos, sin embargo, Canónico (2002), Berbesi *et al.*, (2009), Rodríguez (2009), Casanova (2017) concluyeron que los carbones venezolanos del occidente de Venezuela pueden ser una viable fuente de energía no convencional.

Así, en vista del aumento en la explotación de estas reservas a nivel mundial, y considerando la presencia de cantidades importantes de carbón con rango adecuado para actuar como fuentes de CBG en Venezuela, se hace necesario comprender el comportamiento del contenido gasífero de sus carbones. Esto puede lograrse entendiendo la naturaleza del mismo, gracias al estudio de parámetros como su composición macerática, origen y rango, los cuales están íntimamente relacionados a la sorción de los gases (Chatterjee y Paul, 2013). Factores como la porosidad y permeabilidad, también son claves en el almacenamiento dentro del sistema poroso (macro, meso y micro), y para comprender la migración y flujo de los gases a través de los CGB (Gray, 1987; Flores, 2014). Todos los parámetros antes mencionados, se encuentran intrínsecamente relacionados, pues los grupos macerales dependen de la materia orgánica que les dio origen; sus propiedades químicas y físicas cambiarán de un carbón a otro, así como también variarán producto de su madurez térmica (Tissot y Welte, 1984).

Lo anterior se pudo comprobar al observar los resultados obtenidos a partir de las investigaciones realizadas en el territorio nacional (Berbesi, 2008; Rodríguez, 2009; Casanova, 2017), en las cuales, se encontraron resultados variables en el comportamiento de los carbones frente a pruebas de desorción de gases. Es decir, todos los factores mencionados anteriormente estarían influenciando el almacenamiento y difusión de los gases contenidos en carbones.

Los estudios mencionados previamente, se han centrado en evaluar la influencia del contenido maceral en la capacidad de generar y almacenar gases en carbones asociados a la Cuenca de Guasare, y las formaciones Urumaco y Cerro Pelado (Edo. Falcón), encontrando en algunas de las muestras analizadas que la capacidad de generar gases por parte de concentrados macerales enriquecidos en inertinita era mayor que aquella generada por el carbón total, tal comportamiento fue observado por Casanova (2017) en la Fm. Urumaco. Sin embargo, este comportamiento no es uniforme en las muestras analizadas, ya que la inertinita de la Formación Marcelina poseía menor capacidad de almacenamiento de gases con respecto al carbón total; no pudiendo realizarse tendencias específicas.

A nivel internacional, estudios como los de Keshavarz *et al.* (2017) y Li (2018) concluyen que existe una relación directa entre las características presentadas por concentrados macerales ricos en inertinita y vitrinita, y la desorción de hidrocarburos gaseosos. A partir de estas observaciones, surge la necesidad de conocer si concentrados macerales ricos en vitrinitas y liptinitas poseerán la capacidad de almacenar importantes volúmenes de gases, así como si se experimentará un comportamiento similar al de la Fm. Urumaco (Casanova, 2017). Es allí, donde radica la importancia de evaluar el comportamiento de la sorción de gases en concentrados macerales, ya que sin el análisis de estos, se pudiese subestimar el verdadero potencial de los mantos de carbón.

En base a lo previamente descrito y a las recomendaciones realizadas por Casanova (2017), se propone realizar la separación por gradiente de densidad de los concentrados macerales: vitrinitas y liptinitas en carbones de las formaciones Cerro Pelado y Urumaco, con el fin de cuantificar y explicar su comportamiento durante la desorción de gases.

A partir de lo expuesto, surge la principal interrogante de este trabajo de investigación:

¿Existirá una influencia de los macerales vitrinitas y liptinitas sobre el volumen de gases desorbidos en carbones venezolanos de diferente rango?

Para dar respuesta a esta interrogante, se proponen los siguientes objetivos:

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia de macerales del grupo de vitrinitas y liptinitas sobre la cantidad de gases desorbidos por carbones de diferente rango pertenecientes a la Cuenca Occidental de Venezuela (Formación Cerro Pelado y Formación Urumaco).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Cuantificar las fracciones macerales vitrinitas de alta densidad, vitrinita de baja densidad y liptinita de las muestras de carbón seleccionadas a través del método de centrifugación por gradiente de densidad (CGD).
- ◆ Determinar el volumen de gas desorbido en concentrados macerales de vitrinitas de alta densidad, baja densidad y liptinitas de las muestras de estudio.
- ◆ Evaluar la relación existente entre la capacidad de gases y el rango de los carbones a estudiar.

Entender la relación entre los parámetros que influyen en el almacenamiento y posterior producción de los hidrocarburos gaseosos asociados a los mantos de carbón en trabajos como el presente, resulta sumamente beneficioso en el conocimiento previo de posibles yacimientos no convencionales, así como contribuir en el entendimiento del manejo adecuado de estos yacimientos para fines industriales

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan una serie de fundamentos teóricos y conceptos claves para el desarrollo de esta investigación. En primer lugar, se explica el origen del carbón mineral, así como los procesos involucrados durante su maduración. Posteriormente, se abordará la información relacionada con su composición maceránica y la clasificación de este, para concluir con una breve descripción de los parámetros que controlan la capacidad de generación y almacenamiento de gases en el carbón (CBG). También se estudiarán las investigaciones previas nacionales e internacionales que sirven de base para este estudio. Se finalizará con el marco geológico asociado a las formaciones a estudiar.

2.1. CARBÓN MINERAL

El carbón es uno de los materiales naturales más complejos de analizar y estudiar, debido a que está compuesto por restos de plantas degradados a temperaturas inferiores a 50°C, además de contar con la presencia de fracción mineral (Orem y Finkelman, 2014). Es por tal razón que, para definir el carbón se hace uso de la definición operacional propuesta en 1956 por Schopf. De acuerdo a este investigador, el carbón es una roca sedimentaria que contiene más del 50% en peso y más del 70% de su volumen en material carbonáceo, diferenciándose en el tipo de materia orgánica que la originó, en su rango y en su grado de pureza.

2.1.1. ORIGEN DEL CARBÓN

El carbón proviene de restos concentrados de organismos del reino vegetal originándose mediante cambios físicos y químicos complejos bajo condiciones diferentes durante su formación, siendo el primero el decaimiento de la materia vegetal y su posterior acumulación en una cuenca determinada. Las diversas condiciones geológicas y fisicoquímicas que influyen en la formación del carbón son: la acción bacteriana, el soterramiento, la compactación y las elevadas temperaturas producto del calor geotermal (Esteves y Martínez 1997).

Según Tissot y Welte (1984) las condiciones tectónicas y climáticas del ambiente de formación son sumamente importantes ya que existe una relación directa entre las condiciones climáticas y la tasa de crecimiento de las plantas. Al aumentar la humedad y temperatura, el crecimiento de la vegetación aumenta, incrementando la biomasa presente en el ecosistema; este fenómeno suele ocurrir en pantanos tropicales de gran extensión. Por su parte, eventos tectónicos que permiten el desarrollo de depresiones, grabens, o en general áreas que presenten subsidencia, favorecen la acumulación y preservación de estas grandes concentraciones de biomasa. Así, las grandes acumulaciones de mantos de carbón, se produjeron durante periodos específicos, como en el Carbonífero Tardío, Pérmico Tardío, Jurásico a Cretácico Temprano, Cretácico Tardío al Terciario Temprano (Stach *et al.*, 1982; Orem y Finkelman, 2014).

2.1.1.1. COMPOSICIÓN MACERÁLICA

El carbón mineral está constituido microscópicamente por constituyentes morfológicos muy uniformes que representan el material identificable y remante de la materia orgánica precursora; en su mayoría plantas leñosas (Killops y Killops, 2005). La morfología de estos varía constantemente durante los procesos de turbificación y carbonificación. Según Cook (1975) la composición macerática representa esta fracción microscópica en el carbón y se encuentra controlada por las condiciones climáticas y el sustrato sedimentario sobre el cual la turba es formada, influyendo directamente en el material formador de la turba.

Por medio de la petrografía orgánica se puede reconocer el contraste en las propiedades ópticas de los macerales, observándose a través de la luz reflejada o transmitida. (Killops y Killops, 2005). Estos se dividen en tres grandes grupos: vitrinita (huminita), liptinita (exinita) e inertinita. Las vitrinitas están formadas esencialmente de tejidos leñosos, mientras que las liptinitas, originadas a partir de esporas, resinas, cutículas y polen son ricas en compuestos lipídicos; por último, la inertinita deriva principalmente de material vegetal oxidado previamente al desarrollo del proceso de carbonificación (Killops y Killops, 2005). Estos 3 grupos de macerales se dividen a su vez en subgrupos, los cuales permiten inferir el ambiente de sedimentación de los carbones asociados a ellos (McCabe, 1984).

El reconocimiento de los macerales presentes en una muestra de carbón puede ayudar al entendimiento del ambiente de depositación. El material vegetal que compone la turba posee diferencias en su composición química, y estas diferencias se ven transmitidas a los macerales presentes en los carbones de bajo rango. Es por ello que en carbones de bajo rango, las diferencias químicas son notables, más al incrementar el proceso de carbonificación, donde ocurre una convergencia en las características químicas y físicas, dificultando su discriminación petrográfica en carbones de alto rango (Stach *et al.*, 1982). Para poder realizar la identificación de estos componentes orgánicos, es necesario el análisis de características físicas-ópticas como: la forma y morfología, color, porosidad, distribución, textura y estructuras, isotropía o anisotropía óptica, propiedades fluorescentes (Suárez, 2012).

Tabla 1. Clasificación de los grupos macerales (Modificado de Atlas Coal Geology, 1998).

Grupo Maceral	Subgrupo	Maceral	Características	Propiedades Ópticas
VITRINITA	Telovitrinita	Telinita Colotelinita	Paredes celulares de tejidos leñosos, derivada de la textinita Paredes celulares de tejidos leñosos, derivada de la ulminita	Bajo luz reflejada presenta un color gris claro. Esta aumenta progresivamente con la madurez térmica, variando desde 0,5% hasta 7%. Posee una reflectancia intermedia.
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita Colodetrinita	Detritus orgánico Tejidos leñosos altamente descompuestos	
	Gelovitrinita	Corpogelinita Gelinita	Secreciones de las paredes celulares Coloides húmicas	
LIPTINITA		Esporinita Cutinita Suberinita Resinita Alginita Bituminita Clorofilinita Exsudatinita	Polen, esporas de plantas Cutículas de plantas Pared celular suberinizada Resinas, ceras, aceites Algas Residuos algas y plancton Clorofila Exsudados secundarios	Bajo luz blanca reflejada presenta un color que varía de gris oscuro a negro. A una reflectancia de vitrinita (Ro) cercano a 1,3% inicia una convergencia entre esta y la vitrinita. Posee una reflectancia baja.
INERTINITA		Fusinita Semifusinita Esclerotinita Macrinita Inertodetrinita Micrinita	Pared celulares oxidadas Paredes celulares parcialmente oxidadas Paredes celulares de hongos Geles Detritus Restos secundarios en la generación de petróleo	Bajo luz reflejada presenta una coloración gris, blanco grisáceo. Su reflectancia dependerá de la composición química de los diferentes macerales del grupo. Posee una reflectancia alta.

2.1.1.1.1. GRUPO DE LA VITRINITA

La vitrinita, es el grupo más abundante en carbones húmicos, y si se trata de carbones de bajo rango se conoce como huminita (lignitos a sub-bituminosos). Se forma a partir de macromoléculas como la lignina y celulosa, proveniente de tejidos leñosos de plantas superiores, así como también de material detrítico y precipitados químicos (Teichmüller, 1989). Las transformaciones del tejido leñoso hasta el material carbonizado inician durante la formación de la turba, donde la celulosa es degradada y removida del material; mientras que las macromoléculas aromáticas (lignina) son preservadas selectivamente. La estructura poliaromática de la vitrinita aumenta progresivamente con la madurez; de 70% en C para carbones sub-bituminosos, a 90% en C para antracitas, por lo que a partir de la medida del parámetro óptico de reflectancia de vitrinita (R_o) es posible determinar el grado térmico al que ha sido sometido el carbón (*“International Committee for Coal and Organic Petrology”* ICPP, 1998; Killips y Killips, 2005).

Sin importar el origen de la vitrinita/huminita, ésta se puede subdividir en tres grupos, indicados en la tabla 1. El parámetro dominante en esta clasificación es el grado de degradación, pudiendo reconocerse este grupo maceral por su morfología.

2.1.1.1.2. GRUPO DE LA LIPTINITA

El grupo de la liptinita deriva de material no humificable y rico en hidrógeno, como resinas, ceras, polen y grasas, presentes en algas y plantas (Teichmüller, 1989; Taylor *et al.*, 1998). Como se describe en la tabla 1, las fuentes principales de este maceral son lípidos, proteínas, celulosa y algunos carbohidratos, presentando altos porcentajes de compuestos alifáticos (Teichmüller, 1989; Guo y Bustin 1998).

Dentro de los macerales del grupo de las liptinitas, los subgrupos macerales más comúnmente encontrados en carbones húmicos formados en ambientes terrígenos son: esporinitas, cutinitas, resinitas y suberinitas. Aquellos subgrupos macerales más abundantes en carbones sapropélicos, como alginitas, bituminitas y exsudatinitas, serán poco comunes en carbones húmicos. De esta forma, puede decirse que este grupo se

encuentra en bajas proporciones en carbones húmicos (Taylor *et al.*, 1998; O’Keefe *et al.*, 2013).

2.1.1.1.3. GRUPO DE LA INERTINITA

El grupo de la inertinita es bastante amplio y variado, y su origen y material precursor es difícil de definir. Agrupa macerales que poseen 4 posibles orígenes: i) tejidos de hongos o plantas superiores que mantengan detalles estructurales (p.ej. fracturas), ii) fragmentos detríticos finos, iii) material amorfo gelificado, y iv) secreciones celulares alterados por procesos redox y bioquímicos durante la turbificación (ICCP, 2001). Los procesos que le dieron origen a estos macerales son considerados controversiales, pudiendo evidenciarse 3 corrientes: i) alteración del material vegetal por fuego, ii) por acción de la actividad microbiana, oxidando o deshidratando el material vegetal en ambientes anaeróbicos, y iii) por acción bioquímica (O’Keefe *et al.*, 2013). En cuanto a su composición química, Scott (2002) propone considerar que las inertinitas corresponden a materiales con un elevado contenido de carbono, y un bajo contenido de hidrógeno y oxígeno, así como una fuerte aromatización. Sin embargo, debe acotarse que el contenido de carbono dependerá específicamente del origen del maceral (ICCP, 2001).

2.1.1.1.4. SEPARACIÓN DE LAS FRACCIONES MACERALES

La presencia de diferencias en las propiedades físicas de los macerales, como su densidad, ha permitido el desarrollo de técnicas para su separación que permiten conocer la proporción de los mismos dentro de una muestra de carbón de madurez conocida. El método de centrifugación por gradiente de densidad ó “*density gradient centrifugation*” (DGC) desarrollado por Dyrkacz y colaboradores (Dyrkacz y Horwitz, 1980; Dyrkacz *et al.*, 1981; Dyrkacz *et al.*, 1984; Dyrkacz *et al.*, 1992) es ampliamente usado por su alta resolución, eficiencia y simplicidad; pues gracias al uso de soluciones de densidad conocida pueden separarse de manera rápida los distintos grupos macerales presentes en una muestra dada de carbón. Para efectos de esta investigación se utilizarán 6 soluciones (Tabla 2), las cuales fueron evaluadas por Peraza (2008), en carbones de la cuenca occidental venezolana, obteniendo buenos rendimientos durante la separación de los macerales.

Tabla 2. *Densidad de fracciones macerálicas y minerales en carbón.* (Tomado de Taulbee, 1989).

Densidad (g/mL)	Fracción
> 1,54	Fracción enriquecida en material mineral
1,54 – 1,45	Fracción enriquecida con mineral e inertinita
1,45 – 1,34	Fracción enriquecida con inertinita
1,34 – 1,28	Fracción enriquecida con vitrinita de alta densidad
1,28 – 1,24	Fracción enriquecida con vitrinita de baja densidad
< 1,24	Fracción enriquecida con liptinita

2.1.1.2. CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN MINERAL SEGÚN SU RANGO

En función del rango, los carbones pueden clasificarse tomando en cuenta su grado evolutivo a lo largo del proceso de maduración térmica. En el caso de los carbones húmicos, la *American Society for Testing and Materials* (ASTM); divide los carbones en 4 grupos: lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita, siendo este último el de mayor grado evolutivo (Flores, 2014).

El rango del carbón viene definido sobre la base de diferentes parámetros como: contenido de humedad (%Hum), contenido de material volátil (%MV), reflectancia de la vitrinita (%Ro), y el poder calórico (BTU/lb). El contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno ayudan en esta determinación, ya que la maduración de la materia orgánica viene acompañada de variaciones en la composición elemental, tal como se indica en la figura 1. En esta clasificación no es posible utilizar un único parámetro ya que las variaciones de éstos no suelen ser uniformes durante todo el proceso de maduración; por ejemplo, el contenido de humedad varía a grandes rasgos durante las primeras etapas de la carbonificación, pero a altos rangos la variación es muy sutil. En la tabla 3 se resumen las características asociadas a los distintos carbones sobre la base de las recomendaciones de la ASTM.

A medida que aumenta la temperatura, la profundidad y la presión, los cambios fisicoquímicos de la materia orgánica se acentúan, por lo que la diferenciación entre este material vegetal y el carbón será mayor, tal como se indica en la Tabla 3. De esta forma, el lignito (carbón de menor rango) es el que presenta las mayores semejanzas respecto al material orgánico inicial. Durante la evolución térmica de lignitos a carbones subbituminosos y bituminosos, continúan los cambios composicionales y estructurales,

pasando de huminita a vitrinita; en esta etapa todavía es posible apreciar algunas estructuras celulares (Teichmüller, 1989).

Tabla 3. Clasificación del carbón de acuerdo a su rango basado en la norma ASTM. (Modificado de Orem y Finkelman, 2014).

Rango	Ro	%MV	%C _{fijo}	%HUM	Poder calórico (BTU/lb)
Lignito (L)	Mayor a 0,2 y menor a 0,3		≈60%	≈35%	Lignito A: <6.300 Lignito B: 6.300-8.300
Subbituminoso (SB)	Mayor a 0,3 y menor a 0,5	Entre 14 y 30% (C,B,A)	≈80%	8-25%	SB C: 8.300-9.500 SB B: 9.500-10.500 SB A: 10.500-11.500
Bituminoso (B)	Entre 0,5 y 2,5	SB alto volátil (C,B,A): >31 SB medio volátil: 22-31 SB bajo volátil: 14-22%	80-90%	<8%	B alto volátil C: 11.500-13.000 B alto volátil B: 13.000-14.000 B alto volátil A >14.000
Antracita	Entre 2,5 y 11	Entre 14 y 2%	>90%	<1%	

Nota: (%MV) SB A>SB B> SB C

Con el aumento del rango del carbón, otros parámetros cambian de manera constante, observándose las siguientes tendencias (Levine, 1993; Killips y Killips, 2005):

- Aumento de la gravedad específica.
- Disminución de la porosidad producto de la presión de los sedimentos suprayacentes.
- Disminución del contenido de humedad y materia volátil.
- Incremento de la aromaticidad, incremento del contenido de carbón.
- Pérdida de grupos funcionales como O, H, N adheridos a la estructura aromática.
- Incremento de la reflectancia de la vitrinita (%Ro).
- Aumento del poder calórico.
- Aumento en dureza, brillo y contenido de C.

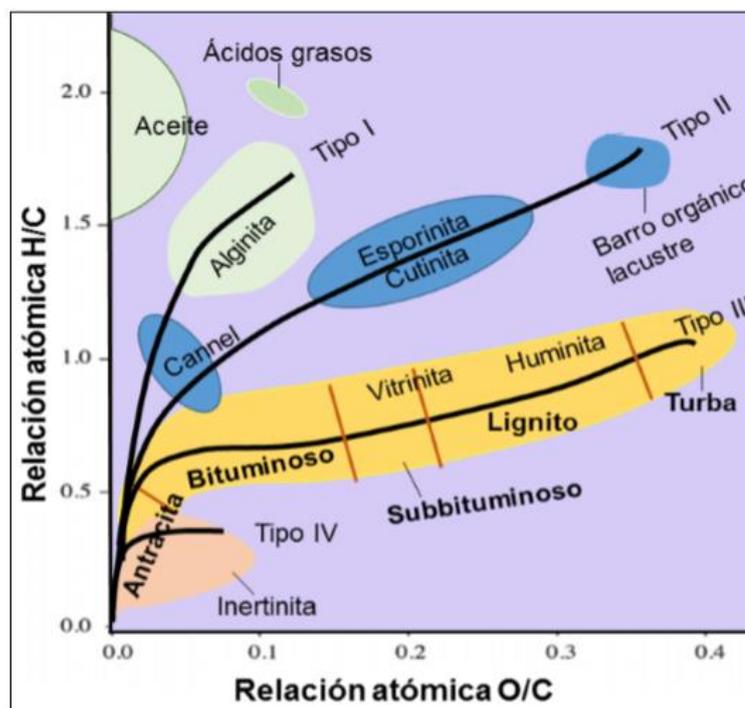


Figura 1. Diagrama de Van Krevelen para radios H/C y O/C en carbones de distintos rango y composición maceral. (Tomado de Casanova, 2017 y modificado de Singh *et al.*, 2015).

La porosidad es uno de los factores que se ven afectados a lo largo de este proceso. Con el incremento del rango, el contenido de meso y macroporos se reduce, ocasionando una difusión más lenta del contenido gaseoso (Laxminarayana y Crosdale, 1999; Prinz *et al.*, 2004). A su vez, diversos estudios han reportado que la composición macerática condiciona también el sistema poroso del carbón, afectando la difusión de gases a través de los gases asociados a los mantos de carbón, conocidos como “coalbed gas” (CBG) (Smith y Williams, 1984; Unsworth *et al.*, 1989; Crosdale y Beamish, 1995; Beamish y Crosdale, 1995; Keshavarz *et al.*, 2017). En la sección 2.2.3 será abordado con más detalle este punto.

2.2. GASES ASOCIADOS A LOS MANTOS DE CARBÓN (CBG)

Los procesos involucrados en el origen del carbón, así como la porosidad y permeabilidad individual, le confieren a los mantos carboníferos la capacidad de actuar como rocas fuentes y almacenadores de grandes cantidades de gas natural. Los gases hidrocarburos y no hidrocarburos representan el recurso más importante de estos yacimientos no convencionales de hidrocarburos, por lo cual, el entendimiento de su comportamiento y origen es fundamental en el uso de los CBG para fines económicos.

2.2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CBG

Usualmente se suele hablar de CBM o “*coal bed methane*”, en referencia a los mantos metaníferos de carbón; sin embargo, Flores (2014) enfatiza que el término correcto a utilizar debe ser “*coalbed gas*” (CBG), ya que si bien es cierto que el metano (CH_4) es el componente sorbido mayoritariamente en los mantos de carbón y el gas más limpio; no es el único hidrocarburo gaseoso presente. El CBG está constituido molecular e isotópicamente de CH_4 (como compuesto principal), y CO_2 y N_2 como compuestos secundarios (Stickert *et al.*, 2006; Flores, 2014). Otros gases hidrocarburos como etano, propano, butano y pentano están presentes como trazas (Flores *et al.*, 2008; Rice, 1993). Los hidrocarburos gaseosos (C_1 - C_4) antes mencionados se encuentran en proporciones variables (C_{2+} de 0-99%), el CO_2 en concentraciones que pudiesen llegar al 99%, mientras que gases como N_2 , O_2 , H_2 y He se encuentran en bajas concentraciones (Rice, 1993; Clayton, 1998; Crosdale *et al.*, 1998). También pueden ser generadas pequeñas cantidades de H_2S , sin embargo su elevada solubilidad en agua, puede conllevar a pérdidas por lixiviación de los mantos carboníferos; un fenómeno similar sucede con el N_2 , al ser sumamente volátil, poseer un diámetro molecular pequeño y una baja afinidad a la sorción en las moléculas aromáticas del carbón, es fácilmente liberado de la matriz porosa del mismo.

Lo anteriormente mencionado, evidencia una gran variabilidad en la proporción de estos gases dentro del CBG. Sin embargo, se han identificado ciertos parámetros capaces de influenciar su proporción (relación C_1/C_{2+}), entre ellos se incluyen: (i) el mecanismo que origina de la generación de gases (biogénico o termogénico), (ii) la composición elemental de los macerales, especialmente la relación H/C, (iii) la madurez térmica alcanzada por el carbón, y (iv) posible retención de n-alcanos ($>\text{C}_1$) en la matriz de carbones de bajo rango.

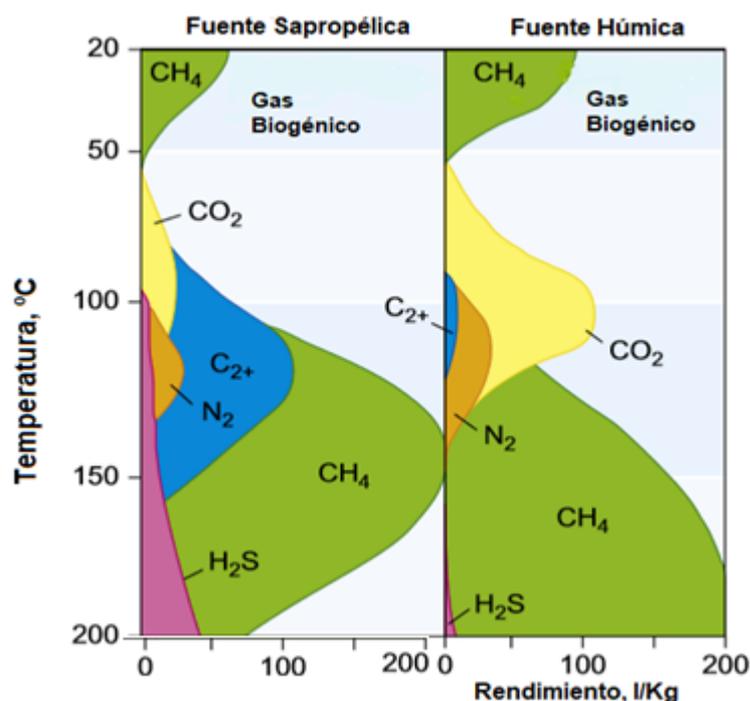


Figura 2. Diagrama de generación de gases por diferentes carbonos en función de la variación de temperatura durante la etapa de carbonificación (Modificado de Flores, 2014, basado en Clayton, 1998; Hunt, 1979; Rice, 1993).

Los mantos de carbón contienen las mayores concentraciones de CH₄, en carbonos de bajo y elevado rango, con composiciones variables de otros gases en carbonos de madurez intermedia (Hunt, 1979; Rice, 1993; Clayton, 1998), es decir, a medida que el proceso de carbonificación tiene lugar, la generación de gases variará dependiendo de la etapa en la que se encuentre, y por consiguiente esto se verá asociado al rango alcanzado por el carbón, tal como se señala en la figura 2.

2.2.2. ORIGEN DE LOS GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN (CBG)

Los gases contenidos en los mantos de carbón (CBG) provienen de dos procesos diferentes, estando influenciados principalmente por la madurez térmica alcanzada por el carbón, así como por la materia orgánica que le da origen; de acuerdo a Moore (2012) el material húmico produce mayor contenido de gases respecto al material sapropélico.

Existen dos tipos de procesos que pueden dar origen al CBG y condicionar su composición química: biogénicos y termogénicos; según Moore (2012) los gases originados por procesos biogénicos se encuentran en menor proporción en los CBG con

respecto a los termogénicos, en donde la transición de un tipo de gas a otro no es continua, es decir, es posible encontrar mezcla de estos gases. Esto puede observarse en la figura 3.

La generación de **gas por procesos biogénicos, denominado gas biogénico**, se produce comúnmente a poca profundidad y a temperaturas menores a 100°C (Park y Liang, 2016). Los principales gases generados son el CH₄ y el CO₂. El CH₄ se forma a partir de: (i) procesos metabólicos complejos realizados principalmente durante la fermentación; (ii) por acción de bacterias metanogénicas; (iii) a través de reacciones de demetilización de la materia orgánica; y (iv) a partir de la reducción de CO₂ (Whiticar *et al.*, 1986; Hunt, 1991; Smith y Pallasser, 1996; Clayton 1998; Wang *et al.*, 2018). El CO₂ por su parte puede originarse a partir de la descarboxilación de la materia orgánica a través de la actividad bacteriana (Clayton, 1998; Wu *et al.*, 2017).

Este gas biogénico, también puede presentar dos orígenes diferentes a lo largo del tiempo. En etapas tempranas de la formación del carbón (turba y lignito), se forma el gas biogénico primario como consecuencia de la acción de las bacterias durante la turbificación. El gas biogénico secundario, es formado durante etapas más avanzadas de la maduración térmica, a raíz de la infiltración de aguas meteóricas ricas en nutrientes y que promueven el crecimiento de bacterias (Clayton, 1998; Wang *et al.*, 2018). Una hipótesis sobre las condiciones tectónicas que promuevan esta situación, es el desarrollo de un levantamiento o “*uplift*” de la cuenca sedimentaria (Tao *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2018).

Por otra parte, el **gas termogénico** se genera con el aumento de la madurez térmica durante la formación de carbones en el rango bituminoso, los cuales poseen una reflectancia de la vitrinita aproximadamente de 0,66%, tal como se detalla en la figura 3. La producción de este gas viene dada por un aumento de la presión y temperatura a valores de 110°C, durante etapas avanzadas del proceso de carbonificación (Flores, 2014). Los gases se producen a partir de reacciones de craqueo térmico de las moléculas de mayor masa molecular para formar moléculas de menor masa molecular (Stolper *et al.*, 2015). Los principales compuestos moleculares que componen al gas termogénico son CH₄ y CO₂ (Clayton, 1998), y en algunos casos hidrocarburos más pesados, o también conocidos como gases húmedos; los cuales se forman durante las primeras etapas de la carbonificación, pero con el aumento del rango irán craqueándose, formando gas seco (CH₄) (Scott *et al.*, 1994).

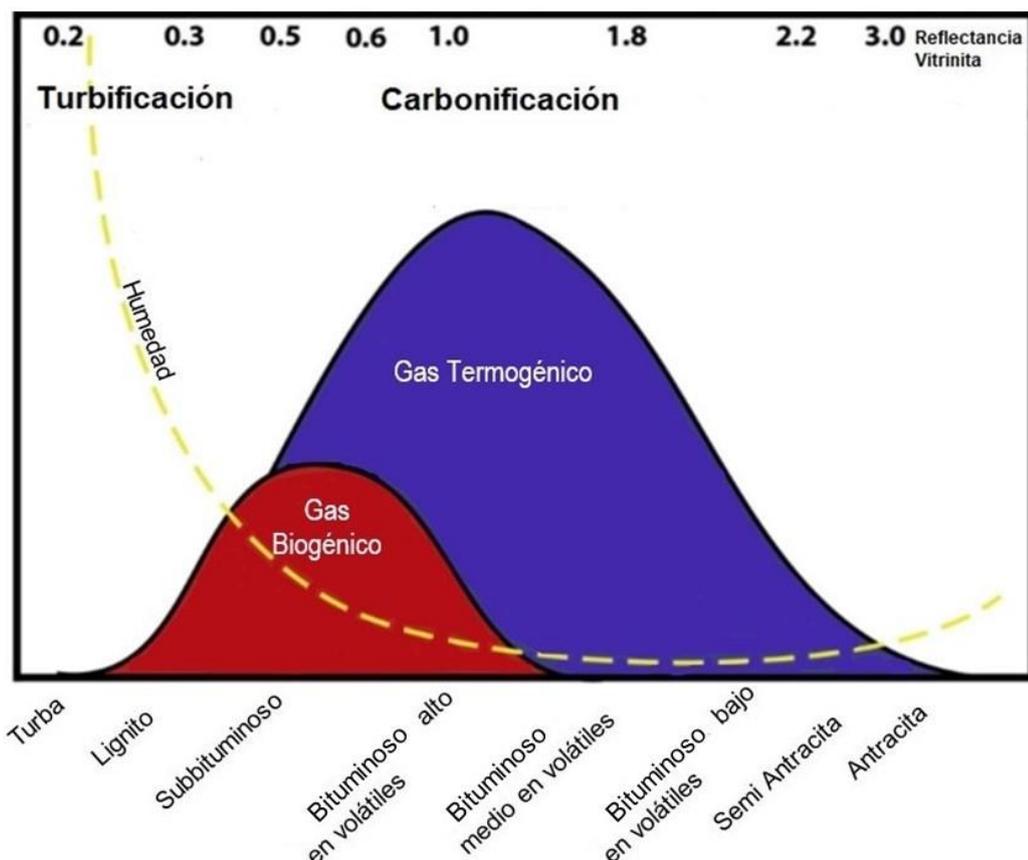


Figura 3. Esquema demostrativo del gas biogénico y termogénico generado, en función del rango, humedad, reflectancia y etapas de maduración (Modificado de Moore, 2012).

La generación de hidrocarburos gaseosos estará limitada en gran medida por la disponibilidad de hidrógeno contenido en el carbón, lo cual se relaciona con la presencia de cadenas alifáticas que disminuirán a medida que se avance en madurez (Hunt, 1991). Es por esto, que se considera que macerales del grupo de la liptinita son buenos generadores de hidrocarburos. Sin embargo, diversos estudios (Powell y Boreham, 1991; Mukhopadhyay y Hatcher, 1993; Wilkins y George, 2002) encontraron que dependiendo del maceral, existen diferencias en la capacidad de generación de hidrocarburos gaseosos; la suberinita produce mayor cantidad que la alginita. Hasta la fecha y luego de una revisión bibliográfica exhaustiva, no se ha encontrado una investigación que proponga una explicación para la causa de este comportamiento.

El comportamiento de los otros grupos macerales como generadores de hidrocarburos también ha sido evaluado, encontrándose que la vitrinita genera importantes volúmenes de gases, y dependiendo de su contenido de hidrógeno (> 5,5%) pueden también generar hidrocarburos líquidos (Bertrand, 1984; Smith y Cook, 1984; Saxby y Shibaoka, 1986), mientras que la inertinita al poseer una baja concentración de

hidrógeno, como consecuencia de su estructura aromática, no generará hidrocarburos líquidos (Saxby y Shibaoka, 1986; Wilkins y George, 2002), solo produciendo gases como CH₄, en cantidades importantes.

2.2.3. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA SORCIÓN DE LOS GASES

El estudio de la sorción de los gases dentro de la estructura del carbón permite lograr un máximo recobro del gas dentro de los CBG, así como comprender y prevenir los problemas relacionados con el almacenamiento de los gases durante la minería de carbón (Croisdale et al., 1998). Estos reservorios se comportan muy diferente a los yacimientos convencionales de gas natural, viéndose afectados por la estructura porosa heterogénea, el sistema de fracturas, y las propiedades fisicoquímicas del carbón (Ward, 2002; Li et al., 2014; Singh et al., 2015).

La porosidad y distribución de los poros tendrá un gran impacto en el área superficial y la capacidad de almacenar gas, pudiendo dividirse en: (i) macroporos (>50nm), (ii) mesoporos (entre 50nm y 2nm), y (iii) microporos (<2nm), dependiendo en gran medida de su composición y rango (Unsworth *et al.*, 1989). De acuerdo a Croisdale *et al.* (1998), Flores (2014) y Zhao *et al.* (2016), el almacenamiento y flujo de estos gases depende de las conexiones existentes entre los diferentes tipos de poros, siendo los microporos beneficiosos para una adsorción efectiva de los gases. Mientras que el contenido de mesoporos producirá una mejor conexión, beneficiando el flujo y producción de los gases.

En el caso de los reservorios de CBG, los gases pueden encontrarse retenidos de la siguiente manera: (i) adsorción molecular entre los microporos (<2nm diámetro), o atrapados dentro de la estructura molecular del carbón, (ii) atrapados dentro de la matriz porosa del carbón, (iii) como gas libre en los mesoporos y macroporos, fracturas y planos de foliación o “cleats”, (iv) como gas disuelto en el agua dentro las fracturas (Bustin y Clarkson, 1998; Croisdale *et al.*, 1998; Faiz *et al.*, 2007).

El desarrollo de la estructura porosa durante la carbonificación sustenta el incremento en la capacidad de sorción con el aumento del rango. Si bien es cierto que durante la madurez térmica la estructura porosa disminuye (con un aumento durante las últimas etapas de madurez), el incremento significativo de la microporosidad a expensas de los macro y mesoporos, permitirá una efectiva sorción (Van Krevelen, 1993; Moore, 2012).

De forma que carbones bituminosos alto en volátiles presentarán la mitad del volumen de microporos observado en carbones bituminosos medio en volátiles.

Diversos estudios se han encargado de estudiar la dependencia del almacenamiento de los CBG a ciertos parámetros. De forma general, ésta será proporcional a: (i) el contenido de micro y meso poros; (ii) la reflectancia de la vitrinita; (iii) el carbono fijo; y (iv) la presión. Mientras que será inversamente proporcional a: (i) el contenido de cenizas; (ii) la temperatura; (iii) el porcentaje de material volátil; y (iv) la humedad (Rice, 1993; Bustin y Clarkson, 1998; Laxminarayana y Crosdale, 1999; Gurdal y Yalc, 2000; Laxminarayana y Crosdale, 2002; Faiz *et al.*, 2007). Además se ha encontrado que puede estar condicionada por el origen del carbón, es decir, el sistema sedimentario, donde sistemas continentales presentan una mayor preservación de los gases con respecto a sistemas epicontinentales (Li *et al.*, 2016).

El comportamiento de estos gases, sobre todo el CH_4 , ha sido ampliamente estudiado (Bustin y Clarkson, 1998; Crosdale *et al.*, 1998; Flores, 2014; Zhou *et al.*, 2016), encontrándose que la sorción molecular, a nivel de microporo, juega un rol fundamental en la adsorción del CH_4 por parte de la estructura porosa, gracias a las fuerzas de “Van der Waals” (Fig. 4). Este proceso es conocido como una sorción física o fisisorción donde la energía de interacción es bastante débil, siendo un proceso reversible (Crosdale *et al.*, 1998; Busch y Gensterblum, 2011). Así, la composición química de estos gases, influenciará la capacidad de sorción de los poros del carbón, a raíz de las diferencias en tamaño y polaridad de las moléculas gaseosas presentes (Faiz *et al.*, 2007; Moore, 2012).

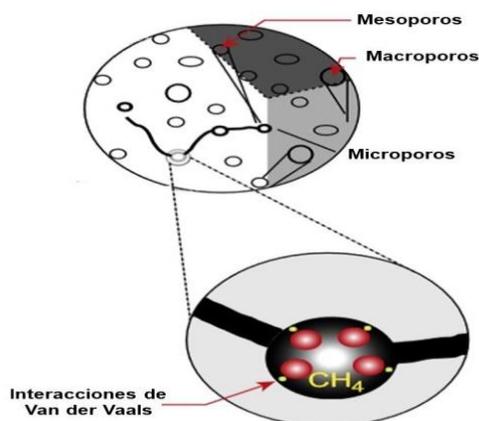


Figura 4. Distribución de la estructura porosa dentro de la matriz del carbón, así como el metano adsorbido (Modificado de Flores, 2014.).

El transporte de los gases en el del CBG ocurre comúnmente mediante dos procesos: (i) flujo laminar a través del sistema de planos de foliación, (ii) procesos de difusión y sorción en la matriz del carbón (Harpalani, 1997 en Busch y Gensterblum, 2011). Las moléculas de gas contenidas en el sistema de microporos de la matriz del carbón, se difunden hacia los meso y macroporos, para luego migrar hacia el sistema de fracturas (Flores, 2014), los cuales proveen caminos de flujo durante la desorción de los gases (Zhao *et al.*, 2019), tal como se observa en la figura 5.



Figura 5. Migración del metano a través del carbón (Modificado de Harpalani y Schraufnagel, 1990).

Debido a las variaciones inherentes en el origen de los macerales y posteriores modificaciones de sus propiedades fisicoquímicas, no resulta complicado esperar que la capacidad de almacenamiento de gases esté ligada a la composición macerática (Faiz *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2012). Se cree que esta influencia el desarrollo del sistema poroso, parámetro determinante de la sorción de los gases (Crosdale *et al.*, 1998).

La influencia que presenta el contenido maceral asociado a la materia orgánica precursora, así como al rango en la capacidad de sorción y desorción de gases ha sido ampliamente estudiada, pudiéndose proponer algunas generalizaciones, las cuales no son aplicables a todas las cuencas sedimentarias. Por ejemplo, ciertos estudios suelen asociar una mayor capacidad de sorción al grupo de la vitrinita, como consecuencia del mayor contenido de microporos en su estructura, respecto a la inertinita, la cual posee una mayor cantidad de mesoporos (Bustin y Clarkson, 1998; Crosdale *et al.*, 1998). Sin embargo, estudios como los de Faiz *et al.* (2007), Guo *et al.* (2012) y Li *et al.* (2016), encontraron que el maceral inertinita tiene mayor capacidad de adsorción de los gases con respecto a la vitrinita.

Con respecto al potencial de desorción de gases, Crosdale *et al.* (1998) afirman que la inertinita al poseer un sistema de meso y macroporos, puede desorber más rápidamente cierto volumen de gas con respecto a la vitrinita; otra explicación para la

elevada capacidad de desorción de gas exhibida por este maceral es la presencia de un sistema de fracturas que faciliten la expulsión de los gases de la matriz porosa. En carbones bituminosos de bajo rango, la inertinita se caracteriza por ser más macroporosa que microporosa, a diferencia de la vitrinita. Con el aumento del rango y las reacciones de craqueo, la mesoporosidad en la inertinita aumenta, pero disminuyendo en la vitrinita, viéndose reflejado en la desorción de los gases. Donde la presión y temperatura son parámetros fundamentales en los procesos de difusión y desorción de gases (Xiangchun et al., 2012).

El grupo de la liptinita por su parte se caracteriza por ser muy macroporoso, encontrándose que el CH₄ se encuentra en la mayoría de los casos retenido en el agua de poro (Chalmers y Bustin, 2007). Diversos estudios, realizados en carbones bituminosos con un bajo porcentaje de liptinitas, concluyeron que este maceral no tenía la capacidad de influir sobre el contenido de gas liberado por los carbones, caso contrario a la vitrinita (Lamberson y Bustin, 1993; Laxminarayana y Crosdale, 2002). Sin embargo, Scott *et al.* (2007) encontraron una posible relación entre el contenido de liptinitas y el aumento en el contenido de gas observado en carbones abundantes en vitreno, cuya %Ro se encuentra entre 0,4-0,5, provenientes de la Cuenca Surat en Australia. Esto es explicado por el elevado contenido de liptinitas presentes en estos carbones (15-20%), en contraste con el de los trabajos anteriormente mencionados los cuales estudiaron carbones altos y bajos en volátiles con muy bajo contenido de liptinitas (<1%).

2.2.4. CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE CBG

Calcular la cantidad de metano contenida en los mantos de carbón es fundamental para evaluar posibles problemas durante la explotación del yacimiento, así como para potenciales producciones comerciales (Daimond y Schatzel, 1998). La cantidad de gas desorbido puede estimarse por medio de métodos directos, los cuales tienen un error asociado aproximadamente igual a 5%, subestimando el contenido real de gas liberado (Behar *et al.*, 1995). Tal situación es consecuencia de la liberación de los gases ocluidos en el sistema de macroporos, de acuerdo a Zhao *et al.* (2016).

Para el cálculo del volumen total de gas desorbido, es necesaria la obtención de tres medidas, cuya sumatoria es equivalente al total de éste:

- Gas perdido: según Diamond y Schatzel (1998) y Moore (2012), corresponde a la porción del gas total que escapó de la muestra durante su recolección y previo sellado en la cámara de desorción. No puede ser medido directamente, por ello debe ser estimado, lo que acarrea que sea considerada la medida menos fiable del volumen total de gas (Diamond y Schatzel, 1998).
- Gas medido ó desorbido: este gas puede ser medido directamente. Una vez la muestra de carbón es sellada en una cámara de desorción, y conectada al manómetro, se podrá obtener la lectura del volumen desorbido a través del desplazamiento de cierta cantidad de agua contenida en un cilindro. Su valor dependerá de las condiciones operacionales (Diamond y Schatzel, 1998; Moore 2012)
- Gas residual: este gas se caracteriza por haber quedado retenido en la estructura porosa del carbón, impidiendo su desorción. Por ello se pulveriza la muestra de carbón aproximadamente a 250µm, procediendo a calcular el volumen de gas en un montaje similar al anterior (Diamond y Schatzel, 1998; Moore 2012).

Casanova (2017) mejoró el montaje experimental desarrollado por Berbesi *et al.* (2009) (Fig.6) el cual tiene como objetivo realizar una determinación directa del contenido de gas sorbido en una muestra de carbón, a partir de una modificación del dispositivo de Jerz y Rimstidt (1999). Este montaje arrojó mejores resultados de volumen de gas desorbido por unidad de muestra, con respecto al realizado por Berbesi *et al.* (2009), los cuales analizaron las mismas muestras de carbón.

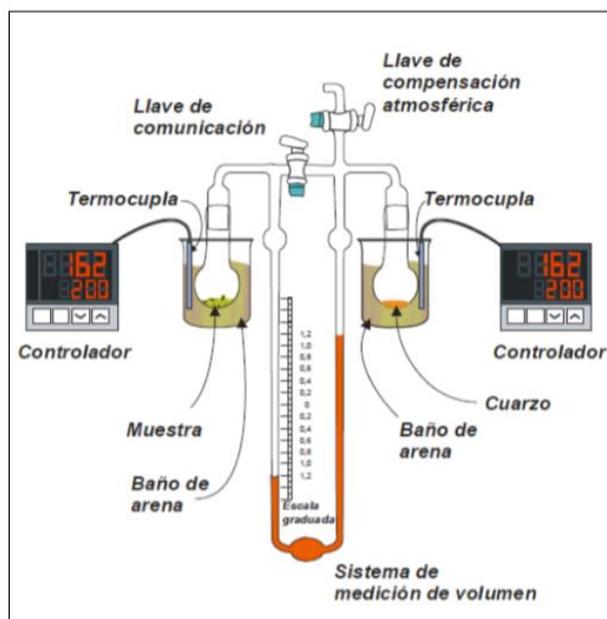


Figura 6. Montaje experimental para cuantificar gases desorbidos (Berbesi et al., 2009).

2.3. ANTECEDENTES

A continuación, se presentan una serie de trabajos de investigación con foco en el ámbito internacional y nacional, que servirán como base para realizar este trabajo de investigación.

Internacionales:

Las técnicas de centrifugación por gradiente de densidad han sido ampliamente estudiadas por el grupo liderado por Dyrkacz (Dyrkacz y Horwitz, 1980, Dyrkacz *et al.*, 1981; Dyrkacz *et al.*, 1984; Taulbee, 1989). El estudio publicado en 1992 por Dyrkacz y colaboradores resume los resultados previamente obtenidos, y reporta que con esta técnica es posible obtener separaciones de concentrados macerales con un alto rendimiento (≥ 90 %) para carbones subbituminosos altos en volátiles. Las consideraciones propuestas por estos autores fueron: pulverizar finamente de 20-60g de la muestra de carbón y demineralizar con HCl/HF, seguidamente añadir un surfactante (Brij-35) a las soluciones de diferente densidad de CsCl, centrifugando por 3 horas a 2000rpm.

Scott *et al.* (2007) analizaron la capacidad de carbones del Subgrupo Wallon en Australia, de contener cantidades económicamente rentables de gases comportándose así como CBG. Las muestras de carbón presentaban rangos desde subbituminosos a

bituminosos altos en volátiles (Ro 0.39-0.65%). El contenido de gas total desorbido fue determinado por el método de desorción lenta, siguiendo los pasos de la “*Australian Standard, AS 3980-1999*”, colocando las muestras en unos recipientes especiales y simulando temperaturas de formación, así como el análisis petrográfico. Estos presentan altas concentraciones de vitrinita (>70%), así como de liptinitas (10-20%). Estos encontraron que el contenido de gases variaba sutilmente con el contenido maceral; estratos que presentaban una disminución del contenido de vitrinita tenían menor contenido de gas con respecto a estratos con altas concentraciones de vitrinitas y de liptinitas, los cuales poseían mayor contenido de gas; el contenido de liptinita obtuvo una relación más regular con el contenido de gas, con respecto a la vitrinita e inertinita.

Keshavarz *et al.* (2017) estudiaron la influencia que presenta la composición maceral y el rango del carbón en la capacidad de desorción de CH₄ y CO₂ en carbones australianos bituminosos y subbituminosos. Para lograr esto, utilizaron un equipo que contenía celdas de referencia y una celda para la muestra, control de presión y temperatura, y un instrumento que medía el gas liberado. Se obtuvo que aquellas muestras que presentaban un contenido mayor de inertinita en carbones de rango medio-bajo (%Ro<1,2), su capacidad de difusión de gases era elevada con respecto a los que poseían mayor proporción de vitrinita. Sin embargo, la diferencia en la tasa de difusión en carbones de mayor rango (%Ro≥1,2) era muy sutil, no presentando una tendencia específica, los autores proponen dos posibles respuestas a este comportamiento: las propiedades de la inertinita a mayor madurez puede parecer a la vitrinita o a variaciones regionales que dependen de la madurez y la composición macerática.

Nacionales:

Peraza (2008) optimizó el método de centrifugación por gradiente de densidad vastamente analizado por Dyrkacz y colaboradores, para así lograr obtener fracciones macerales de considerable pureza a partir de muestras de carbón bituminoso asociado a la Fm. Marcelina. Esto se logró a través de la utilización de soluciones de ZnBr₂ de diferente densidad, indicado en la tabla 4. Las condiciones definidas por esta autora fueron: (i) 20g de muestra de entre 100 y 200 mallas, (ii) durante la separación agregar 5 gotas de CH₃OH al embudo de separación por 1h, (iii) centrifugar a 500rpm de 20-

30min. Se obtuvo fracciones enriquecidas de los 3 grupos macerales, cuya pureza fue comprobada por medio de análisis de infrarrojos y termogravimétricos.

Tabla 4. Fracciones macerales separadas por el método de centrifugación por gradiente de densidad para muestras de la Fm. Marcelina (Peraza, 2008).

Intervalo de densidad (g/mL)	Composición maceral	% en peso de la fracción
>1,54	Mineral	1,44 ±0,01
1,54 > x > 1,45	Mineral + Inertinita	0,75 ±0,01
1,45 > x > 1,34	Inertinita	2,28± 0,01
1,34 > x > 1,28	Vitrinita de alta densidad	50,15±0,01
1,28 > x > 1,24	Vitrinita de baja densidad	43,80±0,01
<1,24	Liptinita	1,50±0,01

Berbesi *et al.* (2009) evaluaron los gases de carbones asociados a la Cuenca de Guasare (Formación Marcelina) así como su composición macerálica. La cuantificación del contenido gasífero se logró a través de un dispositivo (Fig. 6) que contenía dos cámaras, una para la muestra de carbón, y la otra para contener el blanco (cuarzo), siendo unidas por un manómetro. Las condiciones de calentamiento eran 8°C por minuto comenzando a una temperatura de 25°C hasta 240°C. Obteniendo en promedio 0,51 cm³/g de gas sorbido por unidad de carbón. Al analizar el gas desorbido por las fracciones macerálicas, se encontró que el maceral que mayor gases liberaba fue la inertinita (0,56 cm³/g), siendo mayor que el liberado por el carbón total. A través de esto, lograron establecer un orden de desorción del contenido maceral: inertinita > vitrinita baja densidad > liptinita~vitrinita alta densidad. Por último, se obtuvo que el CH₄ era el gas mayoritario asociado a los CBG de origen termogénico.

Rodríguez *et al.* (2013) establecieron diferencias entre el contenido de gas desorbido por carbones pertenecientes a las formaciones Cerro Pelado y Marcelina. Por medio del dispositivo utilizado por Berbesi *et al.* (2009), encontraron que las muestras de la Fm. Cerro Pelado posee un volumen de gas sorbido (2,57 cm³/g) mayor al presentado por la Fm. Marcelina (0,56 cm³/g). Estos investigadores sugieren que las diferencias encontradas son consecuencia de parámetros como el grado de madurez del carbón, la materia orgánica precursora, contenido de materia mineral, la composición maceral, la naturaleza y distribución del espacio poroso; vinculado estrechamente a una mayor

interacción entre los espacios microporosos y los gases, favoreciendo una sorción más efectiva, a diferencia de macroporos. Se recomienda analizar la influencia que estos parámetros presentan en la sorción de gases de estos carbones.

Casanova (2017) investigó la influencia del rango y la composición maceral; con un enfoque principal en la inertinita; en su capacidad de liberar gases por carbones pertenecientes la Cuenca Occidental de Venezuela de las formaciones Urumaco, Cerro Pelado, Marcelina y Matatere. Se encontró que no hay una tendencia particular en la desorción de gases en el maceral inertinita, ni con el rango de los carbones correspondientes. A pesar de esto, la inertinita desorbió volúmenes considerables de gases entre $4,0 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ y $11,9 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, en carbones maduros e inmaduros (Marcelina y Urumaco) respectivamente. La autora encontró que al comparar resultados obtenidos de carbones de rangos similares pero de diferente sistema depositacional, el volumen de gas desorbido para el maceral inertinita era mayor en el carbón de ambiente transicional (Fm. Cerro Pelado) con respecto al carbón de ambiente continental (Fm. Marcelina); por lo que la materia orgánica precursora pudiese estar influyendo en el contenido de gas desorbido por este maceral.

2.4. MARCO GEOLÓGICO

El territorio nacional se caracteriza por poseer amplias reservas de recursos naturales no renovables, entre ellos el carbón mineral, las cuales para finales del año 2017 se ubicaron en el orden de las 731 mt (BP, 2018). Las condiciones ambientales tuvieron que haber sido las correctas para permitir la generación, acumulación, maduración y posterior transformaciones de la materia orgánica acumulada en las diversas cuencas sedimentarias en el país. Siendo el occidente del país centro de las principales reservas carboníferas.

Este trabajo de investigación se centrará en 2 carbones de diferente madurez y origen ubicados en el Estado Falcón, las formaciones Cerro Pelado y Urumaco. En la figura 7 se presenta la ubicación geográfica de dichas formaciones.



Figura 7. Ubicación de los carbones en la zona de estudio.

2.4.1. FORMACIÓN CERRO PELADO

Esta formación se encuentra ubicada en la zona noroccidental del Estado Falcón. Está compuesta principalmente por areniscas con estratificación cruzada, lutitas y carbones (Guerra, 2001), la cual presenta contactos (inferior y superior) concordantes y transicionales. El contacto inferior con Formación Agua Clara rica en lutitas fosilíferas y el inferior con Formación Querales rica en lutitas bioturbadas. Su localidad tipo se ubica en el Cerro Pelado y Cerro Hormiga, entre Agua Clara y Urumaco, la cual posee un espesor aproximado de 1000m, extendiéndose a lo largo del frente de montañas de Falcón central y occidental.

Se caracteriza por presentar carbones cuyos espesores varían entre 0,1m a 2,7m, siendo este máximo en la Quebrada El Paují (Díaz de Gamero, 1989). Son carbones jóvenes, de edades comprendidas entre el Mioceno medio al Pleistoceno, producto de una sedimentación de facies costeras permitiendo el desarrollo de los mantos carboníferos, siendo el ambiente sedimentario de esta unidad el frente deltaico y complejo litoral (Hambalek *et al.* (1994), con las facies asociadas a este, pudiendo identificar el sistema fluvial que le dio origen como proto-orinoco.

Los carbones que componen a esta formación han sido clasificados como **subbituminosos**, con presencia poco abundante de capas de lignitos (González de Juana *et al.*, 1980), sin embargo, Reategui (2008) reporta la presencia de carbones en el rango de **bituminosos altos en volátiles**.

2.4.2. FORMACIÓN URUMACO

Durante el Mioceno las condiciones marinas continúan su oscilación, más hacia el oeste del Estado Falcón bajo condiciones menos marinas se comienza a depositar esta formación bajo facies costero-continental, cuyas secciones poseen espesores de entre 1700m y 2000m (González de Juana *et al.*, 1980). La localidad tipo se encuentra alrededor del caserío Urumaco, dividiéndose en 3 miembros. El miembro inferior se caracteriza por estar compuesto por lutitas estratificadas, yesíferas, azules y marrones, a veces con presencia de capas delgadas de calizas fosilíferas, algunas lutitas presentan vetas delgadas de carbón y madera. Por su parte, el miembro intermedio, presentan una composición muy similar, pero con predominio de influencia continental; observándose restos esqueléticos (moluscos marinos). Y el miembro superior presenta una mayor influencia continental, con predominio de capas de areniscas y lechos de carbón de baja madurez, siendo estos clasificados como **lignitos** (Reategui, 2008); las areniscas presentan un espesor de entre 3m y 7m siendo fácilmente disgregables y de grano fino (Valencia, 2007).

Un rasgo característico de esta formación es la presencia de fósiles vertebrados marinos ubicados entre sus estratos, todo esto acorde a una facie continental fluvio-lacustre y de estuario. Así como un importante aporte de restos vegetales producto de los bosques fluviales o de manglares que predominaron durante su formación.

3. MARCO METODOLÓGICO

La metodología experimental desarrollada en esta investigación constó de dos etapas: la primera fue la selección de las muestras de carbón a utilizar, y una segunda etapa experimental en el laboratorio, en la cual se realizó el tratamiento de las muestras, los análisis inmediatos del carbón, separación por centrifugación del gradiente de densidad (CGD), la desorción de gases.

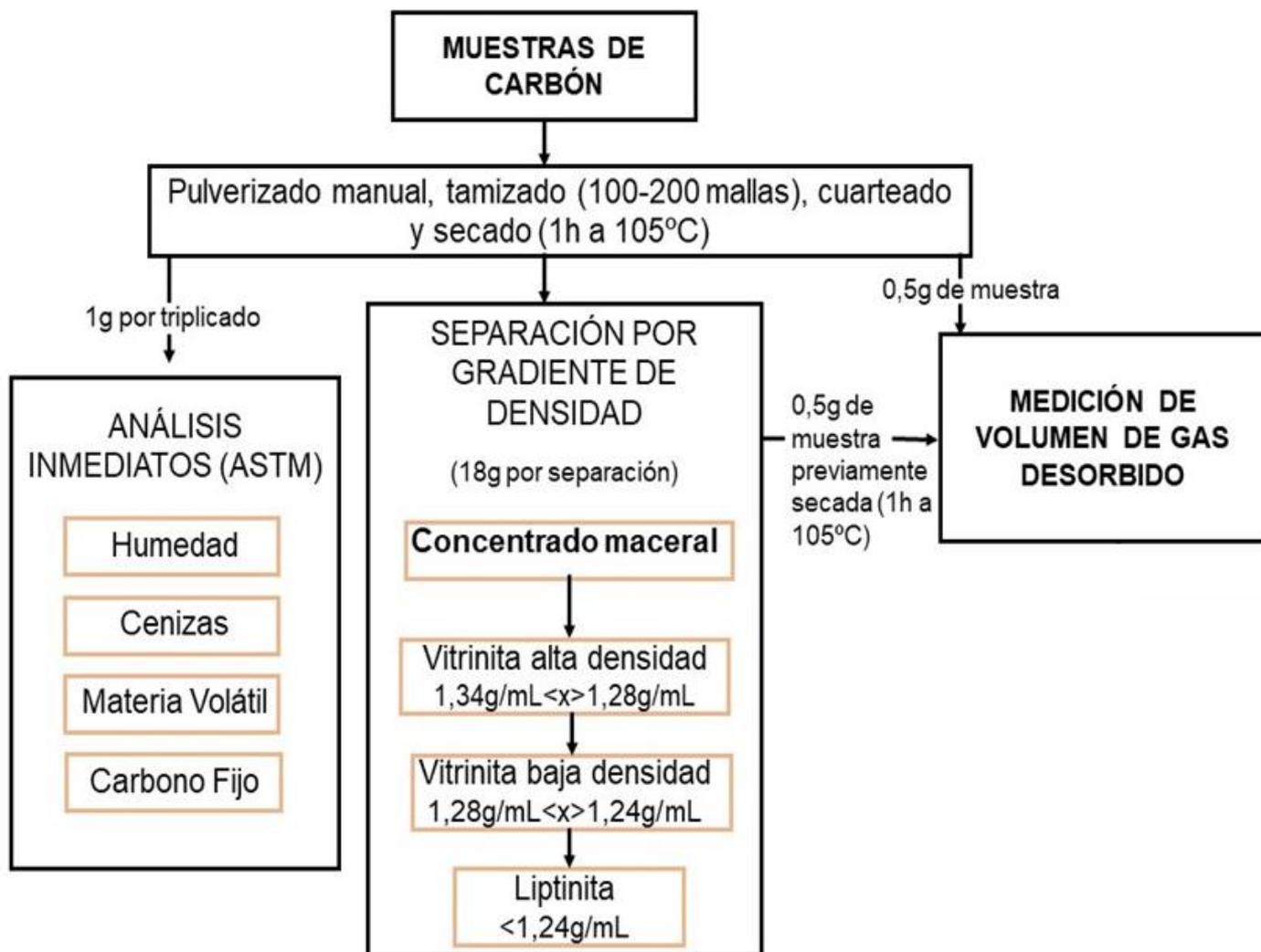


Figura 8. Resumen del esquema experimental llevado a cabo.

3.1. SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras correspondientes de carbón a analizar en esta investigación estaban disponibles en la colección del Laboratorio de Geoquímica Orgánica 201 del Instituto de Ciencias de la Tierra (Facultad de Ciencias, UCV) recolectadas durante diversas campañas de muestreo. Las muestras de la Formación Cerro Pelado (FACME) fueron recolectadas por Rodríguez (2009), en las cercanías del poblado Agua Clara (Estado Falcón) (coordenadas UTM: 389.410E y 1.233.745N). Por su parte la Formación Urumaco (URU) fue recolectada por Valencia (2007) en la Quebrada El Paují, 3Km aguas arriba desde la carretera interestatal Zulia-Falcón, con unas coordenadas de 381.500E, 1.240.800N. De acuerdo a lo reportado por ambos investigadores, los muestreos se realizaron de forma no probabilística, cuya variabilidad vertical fue de suma relevancia.

De la muestra del carbón correspondiente a la Formación Urumaco solo se disponía de las fracciones macerales de vitrinita alta densidad, inicialmente separadas por Casanova (2017), sobre la cual se realizaron los análisis posteriores. Los análisis inmediatos, y el cálculo de los volúmenes desorbidos por el carbón total para la Fm. Urumaco, no fue posible de efectuar por lo que se utilizaron los valores reportados por esta para los posteriores análisis y discusión de resultados.

3.2. TRATAMIENTO PREVIOS DE LAS MUESTRAS

Las muestras de carbón seleccionadas se disgregaron y pulverizaron en un mortero de ágata, tamizándolas entre 100 a 200 mallas. Seguidamente se mezclaron y homogenizaron mediante cuarteo manual. La humedad es un parámetro clave durante el proceso de desorción de gases, es por ello que las muestras fueron ser sometidas a un secado previo en la estufa, durante 1h a 100°C. Debido a que Casanova (2017) indicó que las muestras húmedas al colocarse en el reactor, producirían interferencias que complica la lectura del volumen de gas desorbido.

3.3. ANÁLISIS INMEDIATOS

Para la realización de estos análisis se utilizaron las metodologías propuestas por la ASTM para determinar de forma directa el porcentaje de humedad (D3173), cenizas (D3174) y materia volátil (D3175). Mientras que de forma indirecta, se determinó el porcentaje de carbono fijo. Estos valores son expresados como base seca libre de humedad (bslh). Los análisis se realizaron por triplicado para cada una de las muestras.

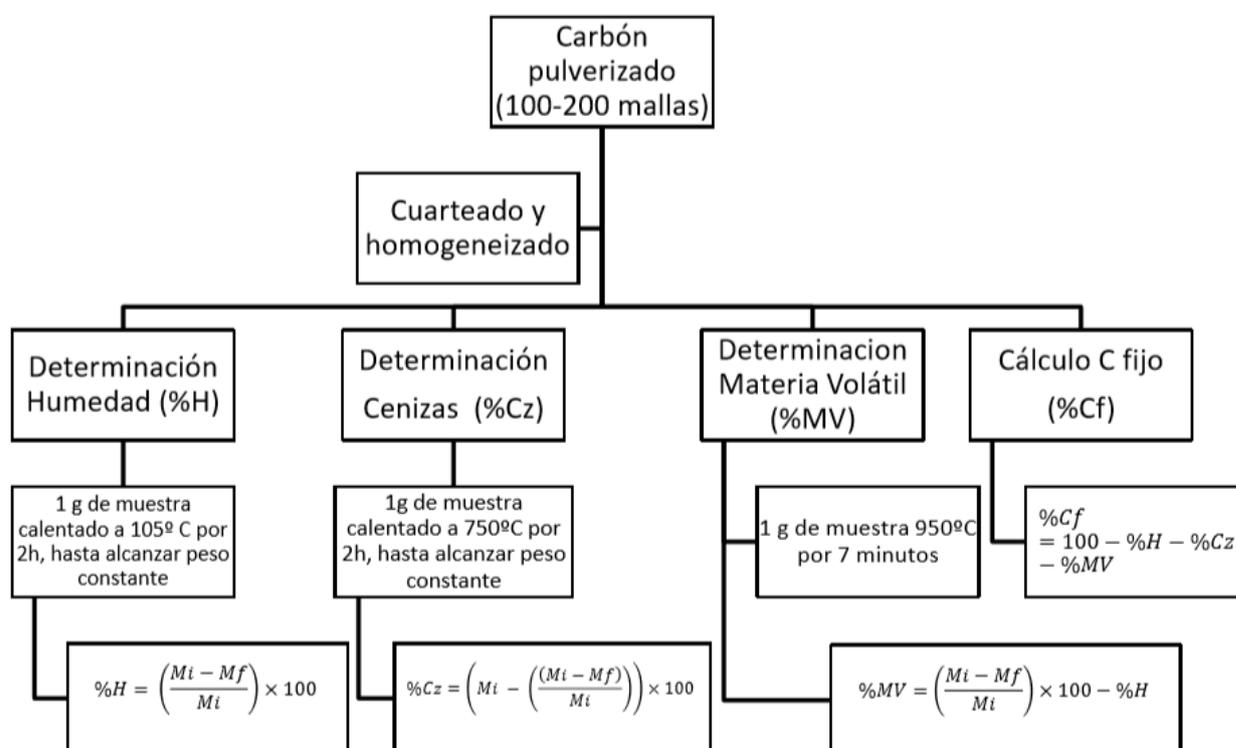


Figura 9. Metodología a utilizar durante los análisis inmediatos al carbón. Leyenda: Mi= masa inicial, Mf=masa final. Para los %Cz y %Mv, Mi debe estar corregida en base al %H, expresado en base seca libre de humedad.

La figura 9 se resume la metodología a utilizada. Un punto importante a tener en cuenta, para expresar los resultados en base seca libre de cenizas (daf), es que los valores primero deben llevarse a base seca libre de humedad (bslh) y multiplicarse por el valor daf. Este análisis permite entender las características particulares de cada carbón.

$$bslh = \frac{100 - \%H}{100}$$

Ecuación 1. Conversión a base seca libre de humedad.

$$daf = \frac{100}{100 - \%C_z}$$

Ecuación 2. Conversión a base seca libre de cenizas.

3.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE $ZnBr_2$

Para la separación de los concentrados macerales correspondientes a vitrinita de alta densidad, vitrinita de baja densidad y liptinita, se realizaron soluciones de diferentes densidades que permitieron dicha separación. Para este procedimiento se utilizaron soluciones de bromuro de zinc ($ZrBr_2$) (98% m/m, Riedel-de Haën); sal altamente soluble en agua, cuyas soluciones resultantes no interactuaron con los constituyentes del carbón. La metodología llevada a cabo es basada en los trabajos de Dyrkacz *et al.* (1984) y Peraza (2008). Las densidades de las soluciones utilizadas se presentan a continuación:

Tabla 5. Fracciones macerales a separar por el método de centrifugación por gradiente de densidad (Peraza, 2008).

1,28g/mL	Vitrinita de alta densidad
1,24g/mL	Vitrinita de baja densidad
<1,24g/mL	Liptinita

Los resultados y recomendaciones realizados por Peraza (2008) se tomaron en cuenta para la preparación de estas soluciones. Inicialmente, se preparó una solución madre cuya densidad fue de 1,28g/mL, mediante calentamiento y agitación continua. Seguidamente, se procedió a preparar la solución de densidad 1,24g/mL, a partir de la solución madre. Estas soluciones se prepararon el día de su utilización, pues se observó una alteración en la densidad ($\pm 0,1$ g/mL) de todas las soluciones realizadas, debido a cambios de temperatura ambiente. Para comprobar la densidad de las soluciones preparadas, se cuantificaron por peso de un volumen específico de la solución en balones aforados de 5mL, realizándose por triplicado con la ayuda de una balanza analítica ($\pm 0,0001$ g).

3.5. SEPARACIÓN DE FRACCIONES MACERALES POR GRADIENTE DE DENSIDAD

Las muestras a utilizadas fueron concentrados macerales remanentes de Casanova (2017) los cuales contenían las vitrinitas de alta densidad, baja densidad y liptinitas, para las formaciones Cerro Pelado (Facme) y Urumaco (Uru). Previo a esta investigación, se extrajo el material mineral y la inertinita, a partir de soluciones de mayores densidades (ZnBr_2), 1,54-1,45-1,34 (g/mL), con el fin de separar la fracción mineral, fracción mineral + inertinita, y las inertinitas. El concentrado de Facme corresponde a la unión de la réplica A y D, por otro lado, Uru corresponde a la unión de las réplicas A y B, remanentes.

La figura 10 ilustra el procedimiento realizado. Se pesaron aproximadamente 18g de cada concentrado maceral colocándolo en un embudo de separación de 250mL, adicionándole 125mL de la solución de ZnBr_2 correspondiente, así como 15 gotas de CH_3OH (mayor mojabilidad del carbón). Hay que mencionar que Peraza (2008) realizó una optimización del método de CGD, donde sustituyó las soluciones de CsCl indicadas previamente por Dyrkacz y su grupo. Esta investigadora encontró elevada pureza de los concentrados macerales separados. Esto fue realizado por duplicado para cada concentrado maceral.

Seguidamente se agitó vigorosamente el embudo y se dejó reposar por 90 minutos aproximadamente. Finalizado el tiempo, se obtuvo un material depositado en el fondo del embudo, el cual corresponde a la fracción de vitrinitas de alta densidad. Este material fue removido, filtrado y lavado con agua destilada, para garantizar la completa remoción del ZnBr_2 se realizaron pruebas con AgNO_3 . Finalmente, el material fue acumulado en un papel de filtro ADVANTEC qualitative N° 2, para posteriormente ser secado en la campana. Este papel de filtro permite reducir las pérdidas por adherencia de partículas de carbón en el papel (menos de 0,09 gramos por filtro), resultado contrastante contra 4 gramos correspondiente a papel de filtro como Macherey Nagel N° 5B.

El sobrenadante remanente (Fig. 10) fue llevado a tubos de centrífuga, realizando centrifugación por gradiente de densidad, durante 30 minutos a 100rpm, y centrifugando 2 veces cada tubo; se decidió cambiar las condiciones empleadas por Peraza (2008) debido a que no se lograban obtener las fracciones macerales separadas con claridad. La centrífuga empleada fue Thermo Electron Corporation modelo IEC HNS II (Fig 11),

la cual se encuentra disponible en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica (201), del Instituto de Ciencias de la Tierra.

Finalizada la centrifugación, el material depositado en los tubos de centrífuga fue removido con la ayuda de una pipeta pasteur, para ser filtrado, secado y cuantificado junto a la fracción previamente depositada en el embudo. El material remanente fue acumulado con la ayuda de una espátula en los papeles de filtro, lavado, secado y cuantificado. Una vez seco, fue nuevamente introducido al embudo de separación, donde se añadió la solución de menor densidad, sucesiva, continuando la separación secuencial, hasta obtener el concentrado maceral enriquecido en liptinitas, correspondiendo al material sobrenadante remanente.

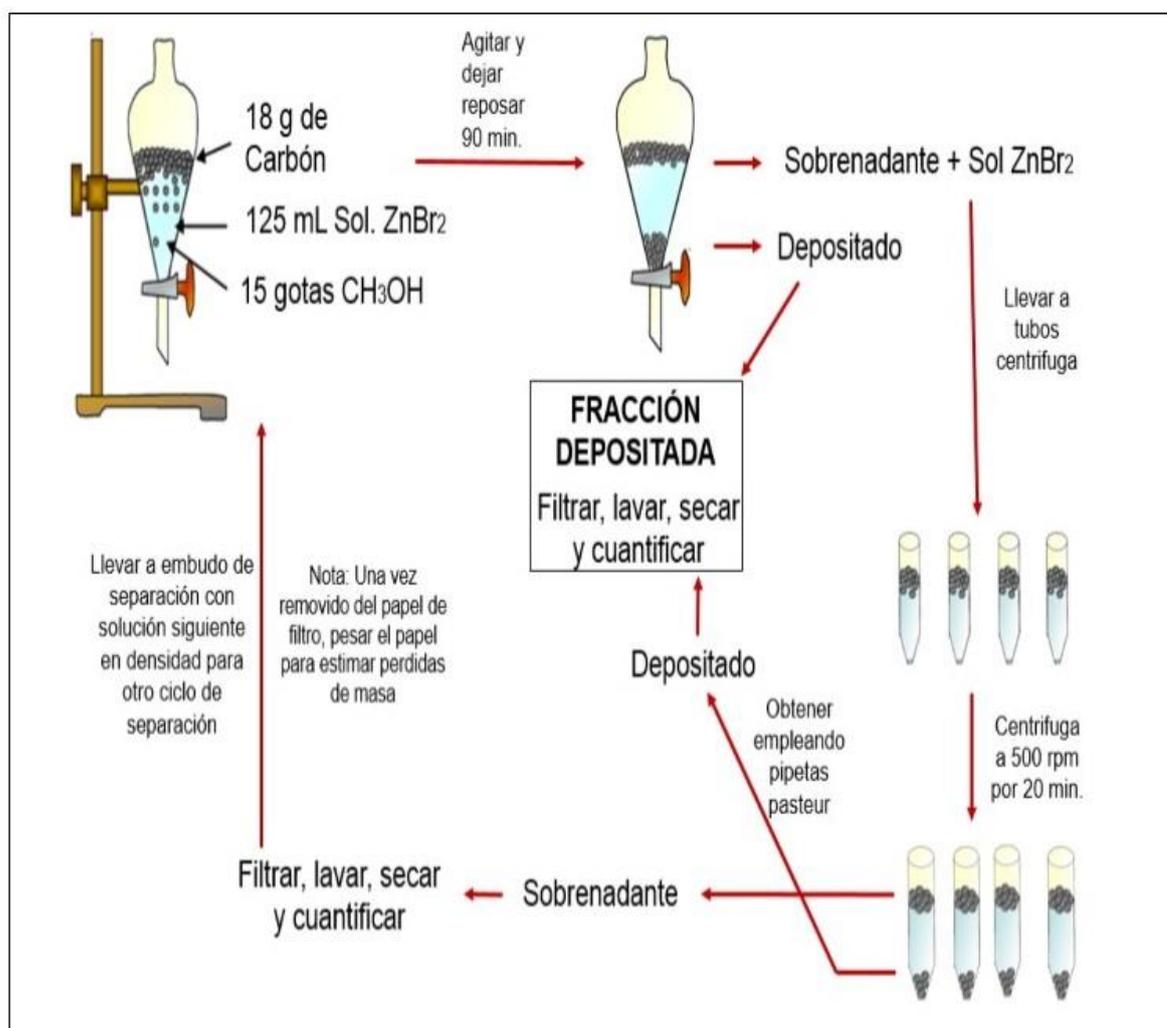


Figura. 10. Esquema experimental realizado de la separación maceral por CGD (Tomado de Peraza, 2008)



Figura 11. Centrifugadora modelo Thermo Electron Corporation modelo IEC HNS II utilizada (Tomado de Casanova, 2017).

3.6. DESORCIÓN DE GASES ALMACENADOS EN LAS FRACCIONES MACERALES Y CARBÓN TOTAL

Para calcular el volumen de gas desorbido proveniente de los concentrados macerales y el carbón total de las muestras seleccionadas, se utilizó el montaje propuesto en Casanova (2017). Este consistió en un reactor Parr, cuya capacidad de almacenamiento es de 100mL, el cual presenta un cabezal con un termopar asociado, así como un medidor de presión conectado a un detector digital de 1°C y 1 psi de apreciación. Para la estimación del volumen de gases liberados, se utilizó una bureta de gases con capacidad de 50mL, la cual contenía una solución saturada de KCl; esta estaba conectada al montaje previamente descrito. Tanto los concentrados macerales como las muestras de carbón total correspondientes a cada formación evaluada, fueron analizados por triplicado.

Se realizaron mediciones con un blanco de referencia, compuesto por cuarzo calcinado (calentado a 750 °C por 2h). Seguidamente, se procedió a realizar las mediciones del volumen de gas desorbido por muestra de carbón y concentrados macerales obtenidos por el método de CGD, tomando 0,5g de la muestra libre de humedad; secada previamente a cada experiencia a 105°C durante 1h.

El vaso de vidrio que contenía las muestras a analizar se encontraba ubicado dentro del reactor Parr, fue lavado con diclorometano y solución sulfocrómica una vez

terminada la desorción de cada muestra. Las piezas para realizar el montaje fueron suministradas por el Laboratorio de Síntesis Organometálica (SOM) de la Escuela de Química (Fac. de Ciencias, UCV) y utilizadas en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica 201 del Instituto de Ciencias de la Tierra, observado en la figura 12. En la tabla 6 se presentan las condiciones de trabajo utilizadas, tomadas de Casanova (2017).

Tabla 6. Condiciones a establecer en el experimento de desorción de gases (Tomado de Casanova, 2017).

Parámetro	Valor
Masa muestra libre de humedad	0,500g
Blanco (cuarzo calcinado)	0,500g
Programa de calentamiento	Spr (Calentamiento progresivo hasta la T final)
Tasa de calentamiento	2°C/min
T inicial (°C)	T ambiente laboratorio
T final (°C)	160

Leyenda: Spr programa de calentamiento



Figura 12. Montaje experimental para la desorción de gases utilizando un reactor de calentamiento

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el siguiente apartado se presentarán los resultados obtenidos de esta investigación logrados a partir del diseño experimental explicado en el apartado anterior, así como su correspondiente interpretación. Estos serán presentados en el siguiente orden: (i) caracterización de las muestras a partir de los análisis inmediatos, (ii) resultados obtenidos por la separación centrifugación por gradiente de densidad (CGD), (iii) y el análisis del comportamiento experimentado en la desorción de gases para las muestras de carbón total y correspondientes concentrados macerales, en carbones de distinto rango.

4.1. ANÁLISIS INMEDIATOS

Los resultados obtenidos de los análisis inmediatos de las muestras de carbón analizadas para las formaciones Cerro Pelado (Facme) y Urumaco (Uru), así como su correspondiente clasificación a partir de las normas ASTM, se presentan en la tabla 7. Tal como fue mencionado en el marco metodológico, se realizaron 3 réplicas de cada análisis en cada muestra, para poder realizar el cálculo del error asociado. Los cálculos detallados se encuentran incluidos en el **apéndice 1**.

Tabla 7. Análisis Inmediatos de las muestras de carbón seleccionadas.

Análisis	Facme	Uru
Humedad (%)	3,2±0,3	5,5 ±0,2 ^b
Materia Volátil (%)	48±1	44±1 ^b
Cenizas (%)	2,2 ±0,1	5,10±0,03 ^b
Carbono Fijo (%)	47±1 ^b	46±1 ^b
Reflectancia de la Vitrinita (%)	0,71 ^a	0,38 ^a
Clasificación ASTM	Bituminoso alto en volátiles	Lignito

Estos valores reportados corresponden a las muestras como se reciben.

^aReategui, 2008 ^bCasanova, 2017

Al comparar los valores obtenidos para Cerro Pelado con aquellos reportados por Rodríguez (2009) y Casanova (2017) se pudo verificar la ausencia de diferencias. De esta forma, puede inferirse que el almacenamiento de las muestras por un período de tiempo prolongado no parece haber afectado de forma significativa las propiedades del carbón, por lo que se espera que su contenido gasífero tampoco. Debido a que no se contaba con suficiente masa de la Fm. Urumaco, no fue posible realizar estos análisis para dicha muestra. Es por ello que para efectos de esta investigación, se tomarán los resultados obtenidos por Casanova (2017).

4.2. SEPARACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS CONCENTRADOS MACERALES

En la tabla 8 se muestran los porcentajes en masa correspondiente a los concentrados macerales de vitrinitas de alta densidad, baja densidad y liptinitas obtenidos a partir de las muestras de carbón de las formaciones Cerro Pelado (Facme) y Urumaco (Uru), luego de aplicar el método de centrifugación por gradiente de densidad (CGD). Los porcentajes reportados están expresados en base a la masa inicial utilizada por Casanova (2017), en vista que se partió de las fracciones remanentes previamente obtenidos por esta autora, las cuales una vez se separó la fracción mineral y las inertinitas, contenían a las vitrinitas y liptinitas de cada carbón de estudio. Los resultados correspondientes a cada réplica realizada en la separación de los concentrados macerales de análisis correspondiente para las formaciones Cerro Pelado y Urumaco, así como las imágenes correspondientes para la metodología aplicada se incluyen en el **apéndice 2** de este manuscrito.

Tabla 8. Resultados obtenidos de la separación de las fracciones macerales de las muestras de estudio mediante el método de centrifugación por gradiente de densidad (CGD).

Fracción	Facme	Uru
%Vitrinita _{ad}	0	47 ± 2
%Vitrinita _{bd}	56 ± 1	8,4 ± 0,1
%Liptinita	11 ± 1	7,8 ± 0,8
%Mineral ^a	3 ± 2	1,1 ± 0,1
%Mineral + Inertinita ^a	1 ± 3	4 ± 1
%Inertinita ^a	2 ± 1	22 ± 2
%Pérdida	13 ± 2	11 ± 3

Leyenda: ad: alta densidad, bd: baja densidad
Resultados reportados en base a la masa inicial de Casanova (2017).
^aResultado de Casanova (2017).

Tal como indica la tabla 8, las pérdidas asociadas a esta metodología superan el 10% para ambas muestras, esto se asume como consecuencia del trasvase de las muestras al embudo de separación, pérdidas intrínsecas a los procesos de filtración, y aquellas pérdidas asociadas al momento de la remoción de las muestras del papel de filtro.

La comparación de los resultados obtenidos para la composición maceral de la Fm. Cerro Pelado, empleando la técnica de CGD, con aquellos reportados por Canónico (2002) y disponibles en el **apéndice 2** (aprox. 90% de vitrinitas, entre 6 y 15% de liptinitas y < 4% inertinita) evidencia similitudes entre ambos métodos. Por ejemplo, en este estudio el contenido de liptinitas está dentro del rango (11%) reportado por Canónico (2002). Las pequeñas diferencias observadas en los valores de vitrinita reportados pueden ser explicadas por las pérdidas asociadas a la CGD, las cuales rondan el 10%, como fue mencionado en la tabla 8. Adicionalmente, la ausencia de diferencias pronunciadas entre ambos resultados permite reforzar la aplicación de la CGD como una primera aproximación para cuantificar el contenido maceral de muestras de carbón, pudiendo ser aplicado en aquellos casos donde no se cuenta con la instrumentación necesaria para realizar análisis de petrografía orgánica, técnica de cuantificación maceral por excelencia. En el caso de la muestra de la Fm. Urumaco no se cuentan con datos previos sobre su composición maceral, razón por la cual no fue posible realizar una comparación de los valores obtenidos en esta investigación.

Para ambas muestras evaluadas, los concentrados macerales más abundantes corresponden al grupo de las vitrinitas, encontrándose diferencias en los concentrados macerales en segundo lugar de abundancia, pues para la Fm. Cerro Pelado eran las liptinitas, mientras que para la Fm. Urumaco eran las inertitas. Esto último basado en los resultados reportados por Casanova (2017).

Estudios como los de Dyrkacz y Bloomquist (1991) y Glikson *et al.* (1997) plantean que no solo hay una diferencia en la densidad del grupo de la vitrinita, si no en sus propiedades ópticas y fisicoquímicas. Diversos investigadores llaman a las vitrinitas de alta densidad, las cuales poseen mayor reflectancia, “vitrinitas A”, y a las de baja densidad y menor reflectancia, como “vitrinitas B”. Las vitrinitas A tienden a ser más homogéneas y se asocian al maceral Colotelinita, cuya composición química tiende a ser más aromática (Davies *et al.*, 1988). Las vitrinitas B son texturalmente menos homogéneas, se asocian al maceral Colodetrinita y pueden tener en la mayoría de los casos mezclas con otros macerales; suelen tener mayor relación de H/C producto de una contribución de materia orgánica no humificable (Stach *et al.*, 1975; Glikson *et al.*, 1997). Las vitrinitas B además han sido asociadas a la generación de gas y crudo (Glikson *et al.*, 2000). Una identificación de los subgrupos macerales presentes en cada categoría,

no fue posible en este estudio, ya que no se cuenta con un microscopio petrográfico que permita realizar los análisis pertinentes.

En 1970, Stach propone que todas las diferencias observadas en la reflectancia de ambos grupos de vitrinitas reflejan la influencia de las condiciones paleoambientes sobre las características de la turba, partiendo del hecho que el material precursor de la materia orgánica para cada maceral es diferente. Las concentraciones obtenidas para las vitrinitas de alta y baja densidad en los dos carbones estudiados (tabla 8), pareciera reflejar tal relación, pues existen diferencias en los ambientes sedimentarios propuestos para las formaciones Cerro Pelado y Urumaco. Los carbones asociados a Cerro Pelado corresponden a una facie costera, dentro de un delta progradante (Hambalek *et al.*, 1994) donde es posible un mayor aporte de materia orgánica mixta (material leñoso así como un material más alifático). Esto podría explicar las mayores proporciones de vitrinita de baja densidad asociadas a estas muestras. Por otra parte, el lignito asociado a Urumaco presenta mayor concentración de vitrinita de alta densidad. De acuerdo a González de Juana *et al.* (1980) y Villarroel (2007), los carbones se encuentran en el miembro superior de la Formación Urumaco, para este miembro ha sido propuesto un mayor carácter continental, con aportes importantes de restos vegetales asociados a bosques fluviales o de manglares, bajo una cobertura boscosa densa (Linares, 2004). De esta forma puede suponerse que esta elevada presencia de vitrinitas de alta densidad sería consecuencia de un mayor aporte de un material rico en lignina y celulosa respecto al registrado en los carbones asociados a la Fm. Urumaco. Esta suposición cobra mayor fuerza si se consideran las concentraciones de liptinitas obtenidas para ambos carbones. En este caso se aprecia como la Fm. Cerro Pelado presenta los mayores valores de este grupo maceral, pudiendo estar asociado a un mayor aporte de material no humificable, como consecuencia de una depositación en un ambiente sedimentario más costero con respecto a la Fm. Urumaco, reforzando lo anteriormente mencionado.

4.3. DESORCIÓN DE GASES ASOCIADOS A LOS CONCENTRADOS MACERALES Y CARBÓN TOTAL

Mediante al uso del montaje indicado en la figura 12, fue posible estimar el volumen desorbido por los concentrados macerales de vitrinita de alta densidad, baja densidad y liptinita, así como el del carbón total asociado a las muestras de las formaciones Cerro Pelado y Urumaco. Este apartado estará dividido en cuatro etapas: (i) el comportamiento de la desorción de los gases asociados a los concentrados macerales y al carbón total, (ii) influencia entre la madurez y el volumen de gas desorbido (iii) volumen máximo desorbido de carbones y concentrados macerales en las muestras de estudio (iv) consideraciones finales.

4.3.1. COMPORTAMIENTO EN LA DESORCIÓN DE GASES

A continuación, se presentará el comportamiento obtenido durante la desorción de gases para las muestras bajo estudio (ver **apéndice 4** para las tablas de desorción). La figura 13 compara los volúmenes desorbidos por los carbones correspondientes a la Fm. Cerro, a partir de los datos obtenidos en esta investigación, conjunto a los reportados por Casanova (2017). En esta figura puede apreciarse un comportamiento similar para ambas muestras, además de la presencia de dos pulsos de gases desorbidos a diferentes rangos de temperatura. De forma general, ambas muestras exhiben volúmenes de desorción similares y comienzan el proceso de a bajas temperaturas, llegando a un máximo de liberación para el primer pulso, a 60°C para la muestra correspondiente a esta investigación y a 70°C para la muestra tratada por Casanova (2017). El segundo máximo de volumen de desorción, ocurre entre los 90 y los 140°, observándose a 105°C el máximo de desorción. Para la muestra de esta investigadora esto ocurre a 115°C, con diferencias en el volumen desorbido de aproximadamente 1mL/g, tales diferencias pueden estar reflejando la variabilidad natural de los mantos de carbón. Adicionalmente se puede notar, como en ambos casos existe una relevante inflexión a aproximadamente 80°C, así como una aparente desviación de 10°C en los puntos de máxima desorción de gases. Todo lo anterior evidencia que en este trabajo fueron reproducidas las condiciones experimentales utilizadas por Casanova (2017), lo

que permite la comparación de los resultados obtenidos entre ambos trabajos de investigación, por ejemplo entre los valores obtenidos durante el proceso de desorción de gases asociados a los concentrados macerales ricos en inertinita para los carbones de las formaciones Cerro Pelado y Urumaco, así como para los concentrados macerales y el carbón total de la Fm. Marcelina, a partir de la cual se observa la variación del volumen de gas liberado con el aumento del rango del carbón, siendo esta de mayor madurez que la Fm. Cerro Pelado.

Durante el proceso de desorción de gases a temperatura controlada, fue posible visualizar fluctuaciones en el volumen desorbido, las cuales son consecuencia de cambios abruptos en el volumen de gas liberado por las muestras de estudio, esto pudiendo apreciarse en los cambios de pendiente en las curvas de desorción.

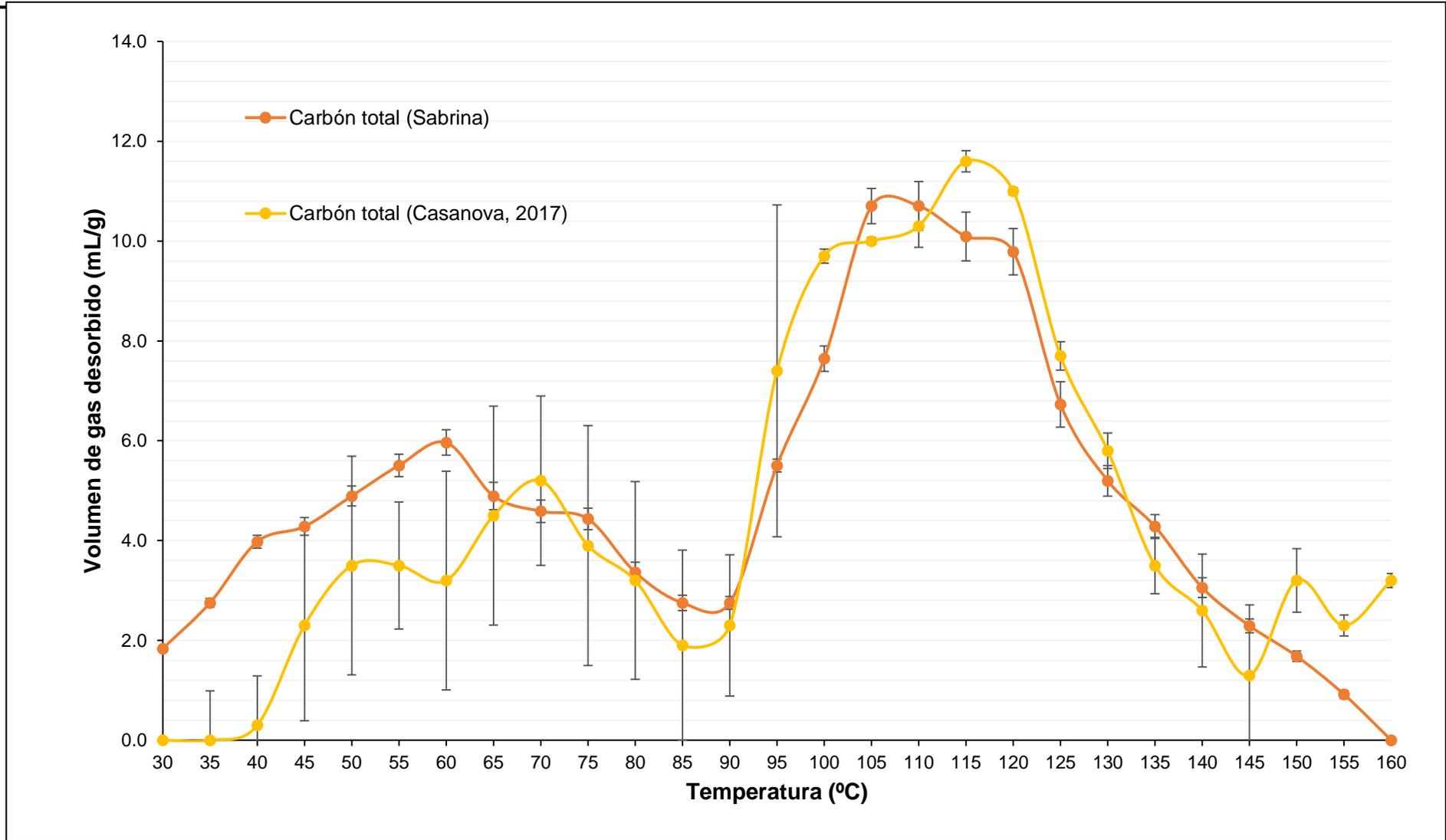


Figura 13. Comparación de la desorción del carbón total para la Fm. Cerro Pelado.

La figura 14 muestra la distribución del proceso de desorción de gases, en el rango de temperatura estudiado, de los macerales y el carbón total de la Fm. Cerro Pelado, en esta distribución es posible identificar un comportamiento bimodal.

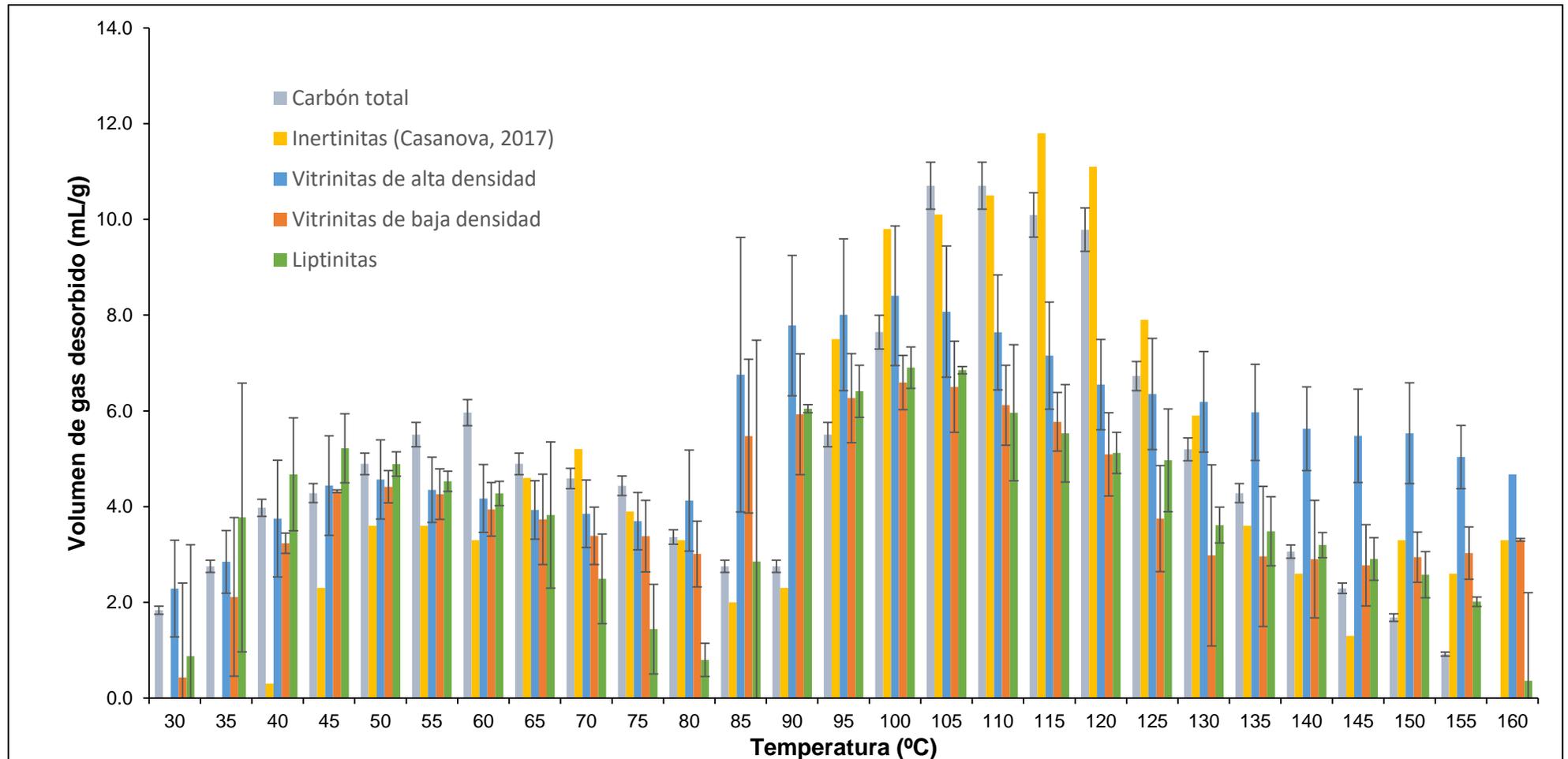


Figura 14. Comportamiento de la desorción de gas del carbón total y concentrados macerales para la Fm. Cerro Pelado

Tomando esto en cuenta, y recordando el diagrama de curvas de generación de gases para carbones húmicos (figura 2) de Clayton (1998), es posible inferir que esta distribución pueda deberse a diferencias presentes en la composición de los gases desorbidos. Por ejemplo, aquellos liberados a rangos de temperatura entre 30-80°C, corresponden a gases cuya interacción de Van der Waals con la estructura del carbón es más débil. Mientras que aquellos generados a temperaturas mayores a 80°C, pudiesen ser gases cuya sorción es más fuerte, por lo cual necesitan mayor temperatura para desorberse. Tomando en cuenta el diagrama de Clayton (1998), puede suponerse que los gases desorbidos durante esta última etapa correspondan a CH₄, gas generado en mayores proporciones por los carbones húmicos (Hunt, 1979; Rice, 1993; Clayton, 1998; Flores, 2014). Cui *et al.*, (2003) y Bush *et al.*, (2003) por su parte, explican que ciertos gases, poseen distintos tiempos de difusión unos con respecto, donde el CO₂ presenta un menor tiempo de difusión con respecto al CH₄, siendo esta la posible explicación al comportamiento observado. A partir de esto se puede inferir que los gases liberados a temperaturas inferiores a 70°C corresponderían a CO₂, mientras que aquellos liberados a mayores temperaturas serían CH₄. Sin embargo, es fundamental realizar estudios de caracterización de gases que permitan relacionar mejor este comportamiento bimodal a los tipos de gases desorbidos.

Si bien es cierto que los concentrados macerales de vitrinitas de alta densidad, baja densidad y liptinitas para la Fm. Cerro Pelado presentan un comportamiento similar durante la mayor parte del proceso de desorción de gases, las vitrinitas de alta densidad experimentan un punto de inflexión a 75°C, y las vitrinitas de baja densidad y liptinitas a 85°C. Este comportamiento sugiere que las vitrinitas de alta densidad presentan mejores interconexiones de sus poros que favorecen la liberación de los gases a menor temperatura, es decir, con menor esfuerzo, la figura 15 refleja este posible comportamiento descrito. A este grupo suelen asociarse las Colotelinitas (ICCP, 1998), las cuales poseen una composición química sumamente homogénea. Por otro lado, Wang *et al.* (2017) indica que una abundancia en macerales ricos en vitrinitas favorece la permeabilidad y posteriores procesos de migración y flujo de gases; así como es el maceral más reactivo y abundante en carbones húmicos (Scott, 2002; O'Keefe *et al.*, 2013). Tal situación podría además explicar porque este maceral desorbe la mayor cantidad de gas durante la mayor parte del proceso.

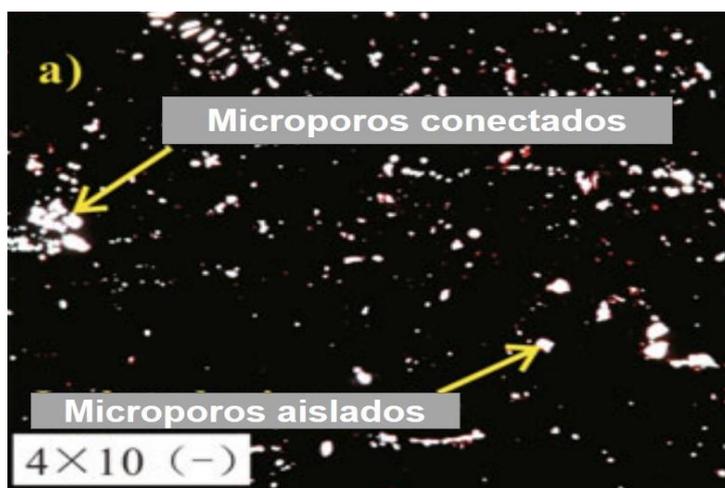


Figura 15. Microporos en la vitrinita a través de MEB (Tomado de Li et al., 2017).

Por otra parte, la vitrinita de alta densidad parece estar compuesta por un material mucho más homogéneo y de origen leñoso, de mayor aromaticidad, asociado al maceral Colotelinita. Esta “homogeneidad” composicional pudiera promover un sistema poroso más homogéneo y de sitios activos para la adsorción y posteriores procesos de liberación de gas. Tal como Crosdale *et al.* (1998) indican, la vitrinita posee un excelente sistema poroso (microporos y mesoporos) para generar y desorber gases. Caso contrario sucede en las vitrinita de baja densidad, caracterizadas por formarse bajo un material sumamente heterogéneo y menor aromaticidad, asociado al maceral Colodetrinita (ICCP, 1998), por lo que la distribución y forma de sus poros podría estar condicionada por las características de la materia orgánica parental, influyendo en su capacidad de desorción de gas. La liptinita por su parte presenta el mismo comportamiento y capacidad de desorción de gases que las vitrinitas de baja densidad, pero partiendo del hecho que estas se caracterizan por presentar un rico sistema de macroporos (Flores, 2014), es probable que su volumen poroso y la morfología de los poros no fuese favorable para estos procesos.

No obstante, a partir de los 125°C ocurre una disminución del volumen de gas desorbido tanto por los concentrados macerales como por el carbón total correspondiente a la Fm. Cerro Pelado (Facme), esto pudiera estar reflejando el final del proceso de desorción de los gases. La mayor fuerza de retención de los gases dentro de la estructura del carbón probablemente sea consecuencia de la presencia de grupos químicos complejos, tal y como Killops y Killops (2005) y Van Krevelen (1981) explican. La estructura química de carbones en el rango de bituminoso (Cerro Pelado) está

caracterizada por poseer casi el 50% del C en la forma de anillos aromáticos condensados y rodeados por otros anillos aromáticos, debido a la pérdida en etapas iniciales de la carbonificación de los grupos –OH ácidos y de los grupos –COOH (Killops y Killops, 2005; Orem y Finkelman, 2014). De esta forma, se necesitaría agregar más energía al sistema para producir la liberación de gases retenidos fuertemente o iniciar reacciones de craqueo.

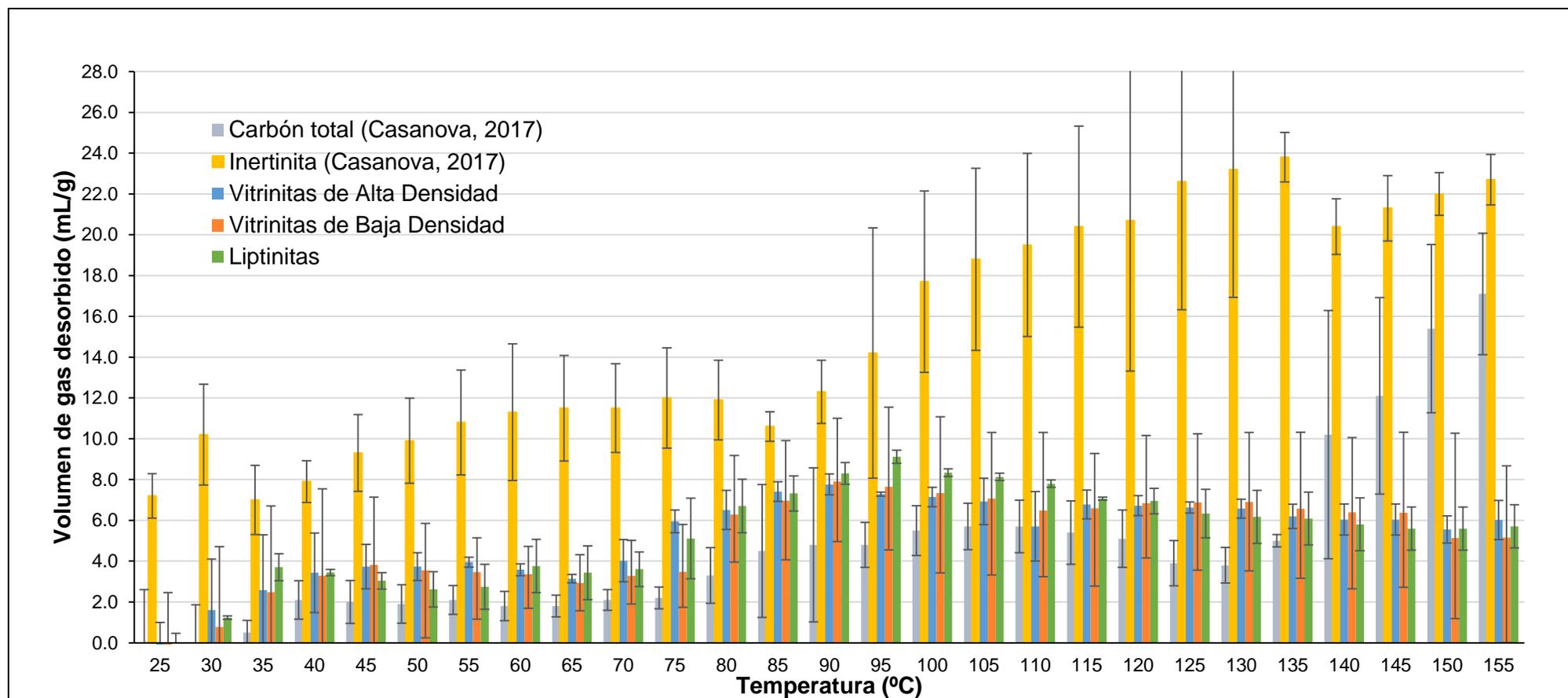


Figura 16. Comportamiento de la desorción de gas del carbón total y concentrados macerales del carbón de la Formación Urumaco.

Por otro lado, la figura 16 describe el comportamiento durante la desorción de gases para la muestra del carbón de Urumaco. En las etapas iniciales del proceso de desorción, los tres concentrados macerales bajo estudio y las muestras analizadas por Casanova (2017) (carbón total e inertinita), exhiben un comportamiento similar. La desorción de estos gases muestra un comportamiento ascendente durante todo el calentamiento, ocurriendo aproximadamente entre 95-100°C la máxima desorción de estos. Los lignitos debido a su baja madurez térmica, presentan una abundancia relativamente alta de compuestos saturados cuyas cadenas son degradadas preferencialmente (Shao, 2019). Esto favorece la producción de cantidades importantes de gases de origen biogénico (Flores, 2014). Es posible suponer que los gases desorbidos hayan sido derivados mayoritariamente de este proceso, con las implicaciones que esto pudiera tener para su composición química.

Es notable como para las muestras correspondientes a la Fm. Urumaco, a temperaturas superiores a los 130°C para el carbón total, y 95°C para la inertinita, ocurre un aumento considerable del volumen de gas liberado. Esto pudiese asociarse a la liberación de gases fuertemente retenidos en la estructura del carbón. Este comportamiento fue observado por Casanova (2017) para el carbón total y concentrados macerales asociados a la Fm. Marcelina, tal como la figura 17 indica. Es importante mencionar que durante el desarrollo de dicho trabajo de investigación la presencia de bitumen durante el calentado de la muestra, a temperaturas mayores a 160°C y a rampas de calentamiento diferentes a las de este trabajo, pudiendo relacionarse con el inicio del craqueo térmico.

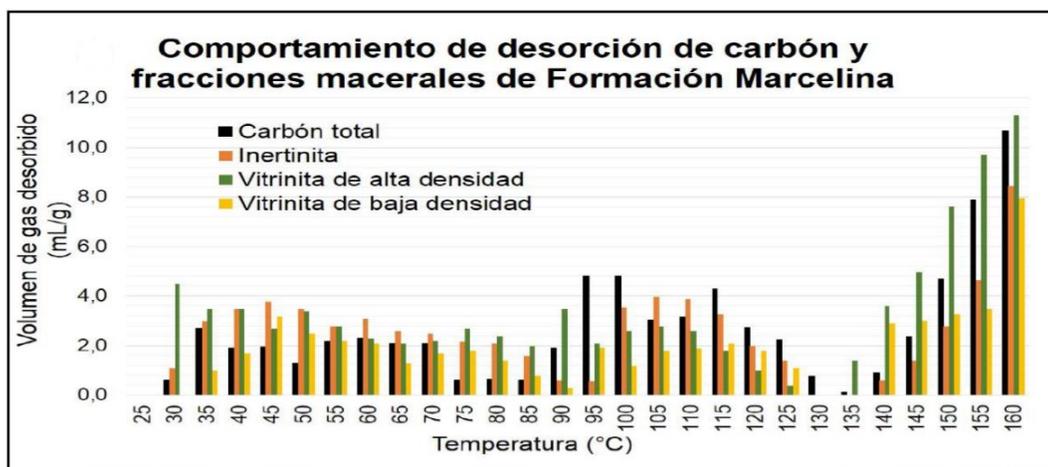


Figura 17. Comportamiento en la desorción de gas en carbón total y concentrados macerales de la Fm. Marcelina (Tomado de Casanova, 2017).

Por ejemplo, durante la mayor parte del proceso de desorción, todos los concentrados macerales se encuentran desorbiendo mayor volumen de gas que el carbón total de la Fm. Urumaco. Carbones de baja madurez térmica, como el lignito asociado a la Fm. Urumaco, suelen presentar un sistema poroso en desarrollo, ya que con el avance del proceso de carbonificación no solo ocurre la evolución de las propiedades fisicoquímicas de los macerales (Stach *et al.*, 1982) y una aromatización continua de su estructura (Fig. 18), sino también un desarrollo de su microporosidad (Clarkson & Bustin, 1996; Marsh, 1987; Zhang, 2001; Zhang *et al.*, 2010).

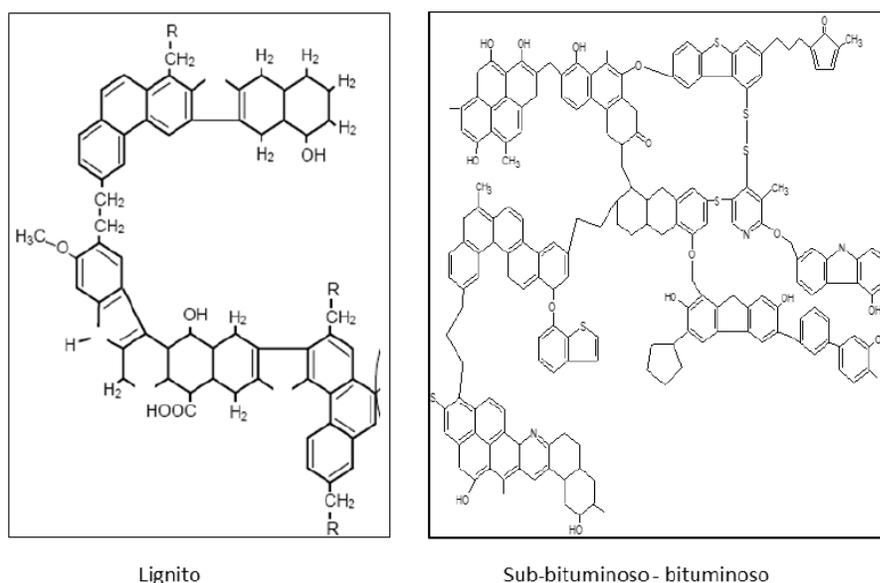


Figura 18. Estructura química hipotética por carbones de diferente rango (Tomado de Reategui, 2007).

De esta forma es de esperar que la distribución, tamaño, forma de los poros se vea condicionada, afectando así las interconexiones entre estos, factores claves en los procesos de sorción de gases (Busch y Gensterblum, 2011; Chattaraj *et al.*, 2019). Trabajos como los de Gan *et al.* (1972), Clarkson y Bustin (1999) y Yi *et al.* (2009), estudian los procesos de difusión del gas en la estructura porosa de carbones a través de modelos matemáticos con diversas variables, indicando que la distribución y abundancia entre microporos y macroporos es fundamental para predecir el comportamiento del gas.

Lo anterior, permite suponer que los macerales pertenecientes al carbón de Urumaco experimentan procesos complejos que condicionan la difusión durante el flujo y migración del gas a través de los poros, favoreciendo su desorción cuando se encuentran

concentrados y limitándola cuando se encuentran juntos conformando la matriz del carbón. Al aislar los concentrados macerales se podría estar promoviendo una mejor desorción del gas, debido a una rápida difusión y mejor interacción del mismo con el sistema poroso. Es pertinente mencionar que luego de una extensa revisión bibliográfica no se encontró información relacionada con el estudio de los procesos de difusión asociado a concentrados macerales. Por tal razón y para comprender las características particulares que están influenciando en los procesos de desorción de gas, se considera necesario realizar estudios relacionados con la descripción y cuantificación del sistema poroso.

Es notable como los concentrados macerales correspondientes a las liptinitas de la Fm. Cerro Pelado exhibieron el mayor volumen de gas desorbido para esta investigación, comportamiento inusual, ya que la mayoría de las investigaciones suelen asociar esta mayor liberación de gas a macerales como la vitrinita (Bustin y Clarkson, 1998; Crosdale *et al.*, 1998; Chatarraj *et al.*, 2019) o inertinita (Faiz *et al.*, 2007; Guo, 2012; Li, 2016), debido a la abundancia de un sistema rico en microporos y mesoporos. Luego de una exhaustiva revisión bibliográfica, solamente, Gürdal y Yalçin (2000) reportan volúmenes de gases para muestras ricas en liptinita de hasta 15mL/g, aduciendo que debido a la poca información en la bibliografía acerca de los procesos de sorción y difusión del contenido de gas asociado a las fracciones ricas en liptinitas, no es posible establecer de forma clara la explicación al fenómeno observado.

4.3.2. INFLUENCIA DE LA MADUREZ EN LA DESORCIÓN DE GASES

En la tabla 9 se presentan el promedio de los volúmenes máximos desorbidos para cada muestra por unidad de masa de gas libre. Los valores reportados en esta investigación representan los valores máximos antes del último punto de inflexión obtenido durante las pruebas de desorción de gases, para garantizar no incluir el gas generado durante procesos térmicos secundarios (craqueo). A pesar de la ausencia de estudios que caracterizan la desorción de gases de concentrados macerales para las formaciones evaluadas, existen diversas investigaciones de carbones y fracciones macerales (Faiz *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 2007; Chatarraj *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2019) cuyos rangos son similares a los de este

estudio, es decir, reportan volúmenes de gas desorbido similares a los indicados en la tabla 9.

Tabla 9. Volumen promedio de gas máximo desorbido para las formaciones Cerro Pelado y Urumaco.

Formación	Muestra	Volumen máximo desorbido (mL/g)	Temperatura máxima de desorción (°C)	Volumen máximo desorbido reportado (mL/g)
Facme	Carbón total	10,7±0,5	90	11,6±0,4
	Vitrinita alta densidad	8,5±1,4	100	
	Vitrinita baja densidad	6,6±0,6	100	
	Liptinita	7±1	100	
	Inertinita	11,8 ^a	115	
Uru	Carbón total	N.D	N.D	6±1
	Vitrinita alta densidad	7,7±0,5	95	
	Vitrinita baja densidad	6,2±1	95	
	Liptinita	9,1±0,3	100	
	Inertinita	11,9±0,5 ^a	80	

N.D: no se contaba con muestra para realizar el análisis.

^aCasanova (2017).

Es posible observar como la máxima liberación de gas ocurrió entre los 90 y los 100°C, independiente de los concentrados macerales y el rango del carbón evaluado, lo que permite inferir que este resultado depende de un proceso termodinámico que se ajusta al tamaño de partícula, cantidad de muestra y rampa de calentamiento, así como las condiciones de presión, donde esta última no fue evaluada en este trabajo. Estos rangos de temperatura contrastan con los resultados obtenidos para el carbón total correspondiente para la Fm. Cerro Pelado reportados por Rodríguez (2009), quien observó la máxima desorción de gas entre 50 y 90°C. Adicionalmente, esta autora obtuvo un volumen máximo de desorción de 2,6±0,3 (mL/g) para el carbón total correspondiente a la Fm. Cerro Pelado, valor bastante inferior al reportado en este estudio. Esto puede ser debido a que durante el experimento realizado por Rodríguez (2009) ocurrió un calentamiento ineficiente consecuencia del equipo de desorción empleado el cual utiliza arena como conductor de calor, impidiendo el calentamiento uniforme de las muestras, así como posibles fugas propias del montaje

experimental de vidrio utilizado, limitaciones reconocidas por la autora en su trabajo de investigación..

Como ya ha sido mencionado, el proceso de desorción de hidrocarburos gaseosos, es sumamente complejo, dependiendo de: (i) la temperatura y presión a la cual el carbón ha sido sometido durante su evolución térmica (Faiz *et al.*, 2007); y (ii) de la superficie interna del carbón, íntimamente ligada a su materia orgánica precursora (Zhang *et al.*, 2010). Debido a la complejidad del proceso de producción y almacenamiento de gases de los “coalbed gas” (CBG), es factible pensar que cada carbón posee características únicas. Diversos estudios han encontrado resultados variables en carbones con diferencias en su rango y origen, durante el proceso de liberación de gases durante el aumento de la madurez térmica. Mientras que algunos afirman que un mayor rango ocasiona mayor volumen de gas desorbido (Clayton, 1998; Chatarraj *et al.*, 2019), otros concluyen una disminución en la cantidad de gases (Rice, 1993; Faiz *et al.*, 2007; Keshavarz *et al.*, 2017).

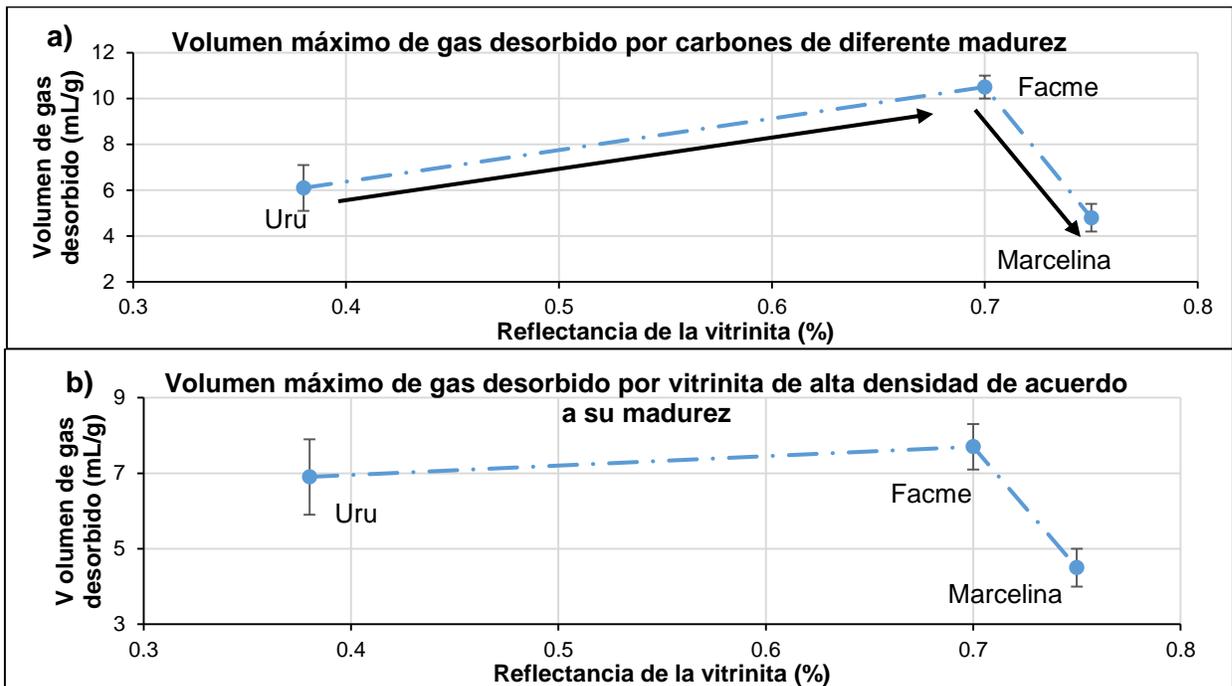
Los resultados obtenidos del contenido de gas desorbido de acuerdo al rango del carbón, tanto para el carbón total como para los concentrados macerales analizados, permiten concluir que el carbón bituminoso asociado a la Fm. Cerro Pelado (Facme), desorbe mayores volúmenes de gases que el lignito correspondiente a la Fm. Urumaco (Uru). Esto puede ser observado en la figura 19, la cual relaciona el volumen máximo de gas desorbido para el carbón total y concentrados macerales, con la reflectancia de la vitrinita característica de cada carbón, determinada por Reategui (2008) mediante petrografía orgánica. Para poder observar una tendencia, fueron utilizados los datos reportados por Casanova (2017) para los carbones y concentrados macerales provenientes de la Fm. Marcelina, teniendo así 3 puntos que podían ser evaluados; los valores de %R.o reportados para esta formación corresponden al promedio obtenido en 2007 por Hackley y Martínez. Para la liptinita, no fue posible realizar un análisis análogo, ya que esta investigadora obtuvo una concentración muy baja de este concentrado maceral, no siéndole posible evaluar la desorción de los gases asociados a las liptinitas presentes en las muestras de carbón de la Fm. Marcelina.

En la figura 19, se evidencia la ausencia de una relación lineal entre el volumen desorbido y el rango de los carbones, pudiendo apreciarse una tendencia curva en forma

de “V” asimétrica invertida para todas las muestras analizadas. Este comportamiento es bastante inesperado, ya que trabajos de investigación como los de Xu *et al.* (2015) y Meng y Li (2016), al analizar la relación existente entre la reflectancia de la vitrinita y el contenido de gas del carbón obtiene un patrón en forma de “V”, asociado a la evolución gradual del sistema de microporos (el cual sigue ente mismo patrón) luego del rango de subbituminoso (Levine, 1993; Moore, 2012, Flores, 2014).

A partir de la información presentada en esta figura se pueden realizar dos generalizaciones con respecto a las muestras de estudio:

- (i) a reflectancias de la vitrinita menores al 0,7 %, hay aumento gradual del volumen de gas desorbido con el aumento de la madurez.
- (ii) a reflectancias de la vitrinita mayores al 0,7%, hay una disminución del volumen de gas desorbido con el aumento de la madurez, presentando pendientes de mayor ángulo.



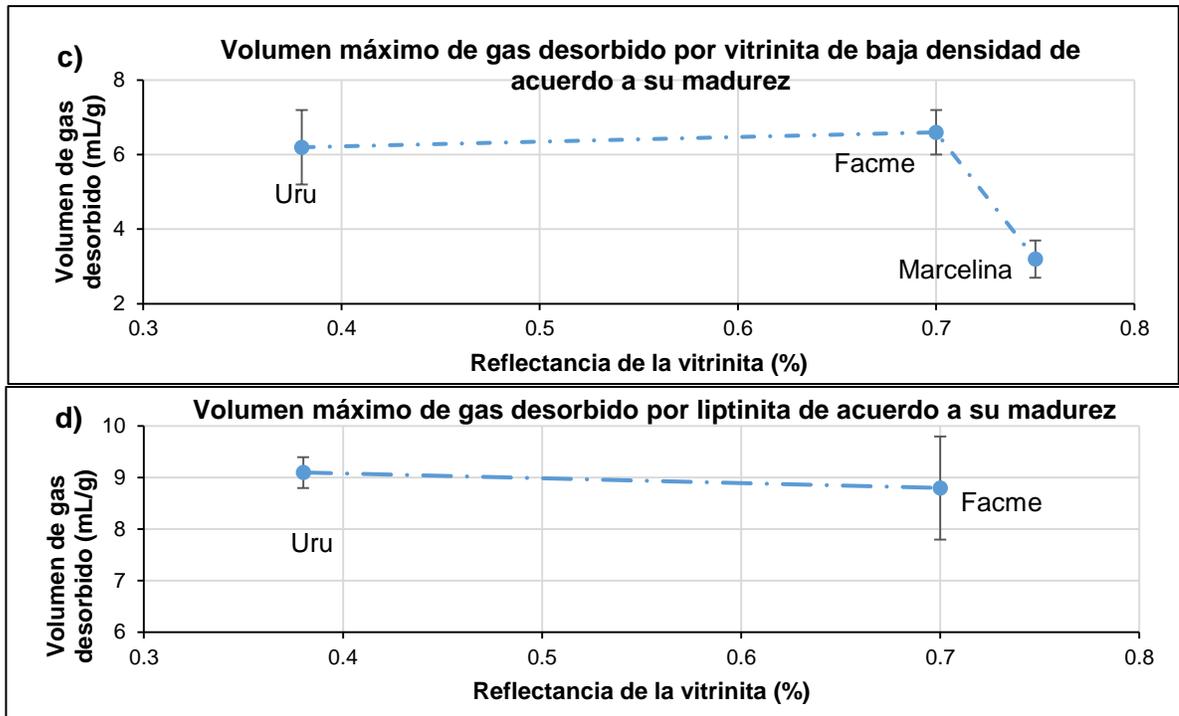


Figura 19. Volumen total de gas desorbido por el carbón total, vitrinita de alta densidad, baja densidad y liptinita vs la reflectancia de la vitrinita de los carbones: **a)** Volumen máximo desorbido por carbones de diferente rango **b)** Volumen máximo desorbido por vitrinita alta densidad por carbones diferente rango **c)** Volumen máximo desorbido por vitrinita baja densidad por carbones diferente rango **d)** Volumen máximo desorbido de liptinita en carbones diferente rango.

El comportamiento observado en la figura 19 tanto para el carbón total como para los concentrados macerales puede encontrarse relacionado con la aparente baja permeabilidad que poseen los carbones de la Fm. Marcelina. Esto permite suponer que la configuración del sistema poroso del carbón no favorecería los procesos de difusión de gas. Sin embargo, Escobar *et al.* (2016) evaluaron la capacidad de generación de hidrocarburos líquidos asociados a los carbones de esta formación, concluyendo que los carbones asociados a la Cuenca de Guasare son potenciales fuentes de hidrocarburos líquidos, cuyos carbones poseen %Ro que van desde 0,64-0,81%, y relaciones H/C entre 0,7-0,85. Adicionalmente, Powell y Boreham (1994) proponen que a cocientes de H/C iguales a 0,8-0,9 el carbón podría generar crudo. Por su parte, Petersen *et al.* (2000), Singh (2012) y Singh *et al.* (2013) indican que la abundancia en el grupo maceral Detrovitrinita, también favorece la generación de hidrocarburos líquidos, estando presente este maceral en el carbón de la Fm. Marcelina (Escobar *et al.*, 2016). Huang en el año 1999 desarrolla un modelo de generación de hidrocarburos

(figura 20), donde a valores de %Ro= 0,7-1,08%, como los asociados a los carbones de la Fm. Marcelina, se propone el inicio de la etapa de generación de crudo. Dicho crudo será retenido en la estructura porosa, de planos y fracturas del carbón, hasta que la capacidad de retención favorezca su expulsión (Boudou *et al.*, 1984; Tissot y Welte, 1984; Inan *et al.*, 1998).

Por estos motivos, es de esperarse que la capacidad de desorción de los gases se vea afectada por la presencia de hidrocarburos líquidos dentro de la estructura del carbón, los cuales potencialmente taponan su sistema poroso e impiden la migración y flujo de los gases presentes. La posible ocurrencia de este fenómeno para las muestras asociadas a la Fm. Marcelina impide afirmar la existencia de una relación entre el rango de los carbones estudiados en esta (formaciones Cerro Pelado y Urumaco) y el volumen de hidrocarburos gaseosos desorbidos. Debido a esto, se recomienda excluir de comparaciones de este tipo a las muestras asociadas a la Fm. Marcelina y realizar las comparaciones entre carbones que no presenten este comportamiento y posean rangos similares.

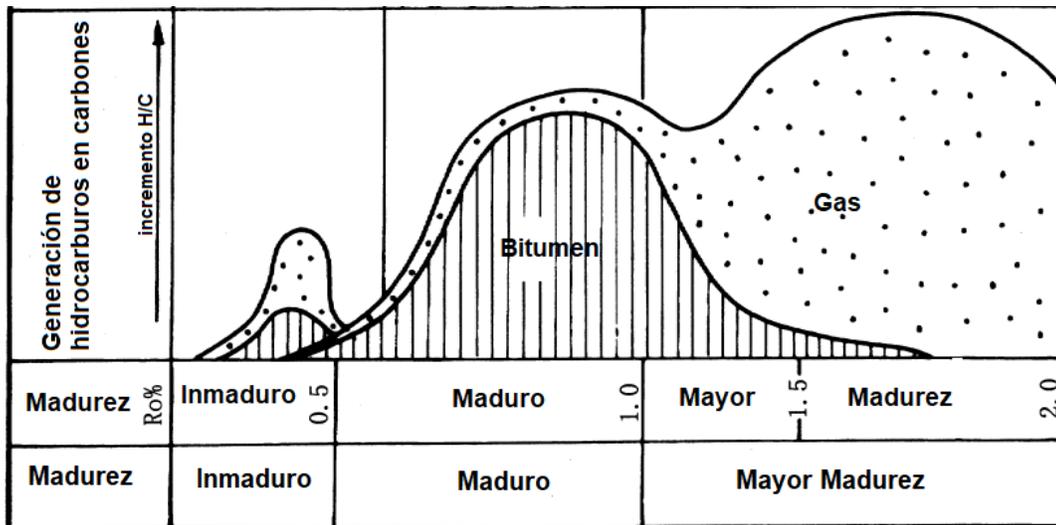
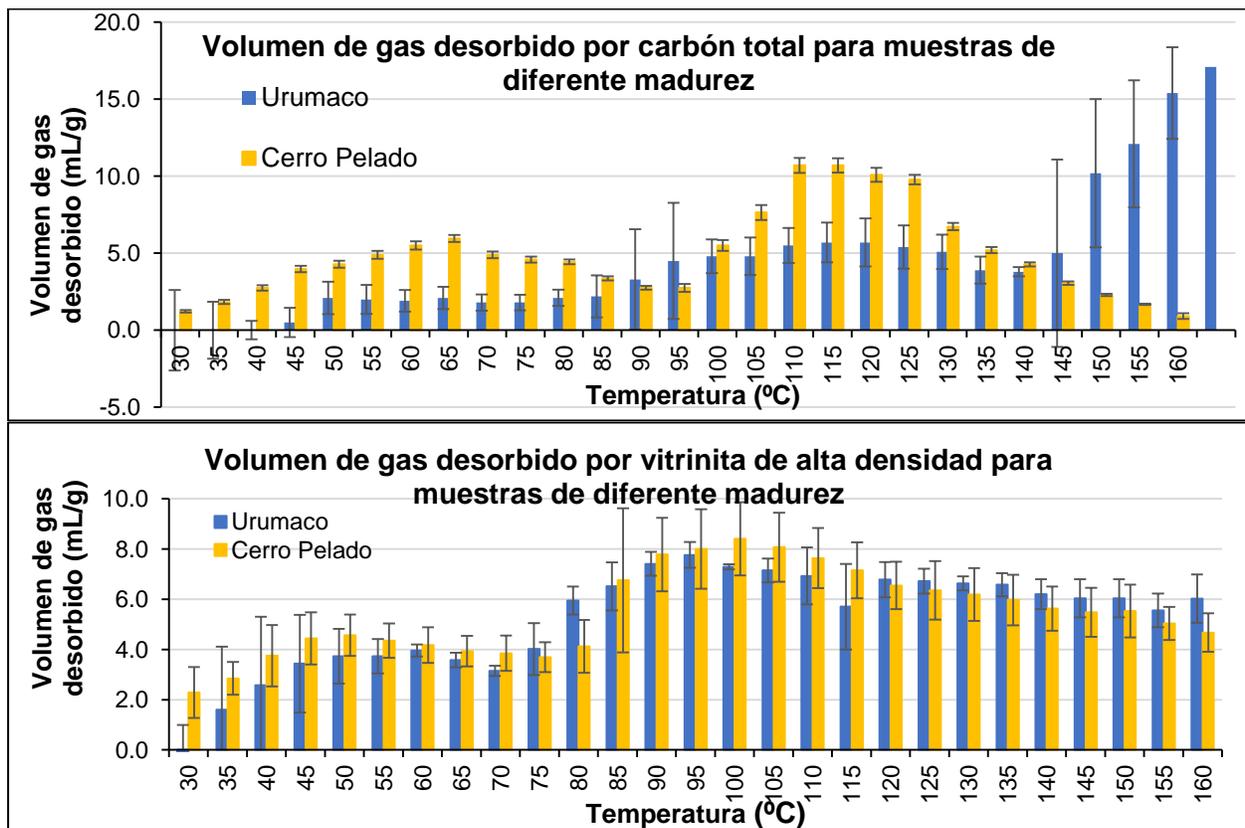


Figura 20. Modelo de generación de hidrocarburos en carbones (Tomado de Huang, 1999).

Por otra parte, la figura 21 ilustra el comportamiento durante la desorción de gases para carbón total y concentrados macerales asociados a las dos formaciones estudiadas (Fm. Cerro Pelado y Fm. Urumaco). En función de la muestra analizada a temperaturas menores a 30-85°C el comportamiento de los volúmenes máximos liberados es diferente,

observándose un comportamiento general: el carbón total y las liptinitas de Cerro Pelado desorben mayor volumen de gas, que aquellos asociados a la Fm. Urumaco; no es posible realizar una comparación entre las vitrinitas de alta y baja densidad para ambas muestras de estudio, ya que tal como se observa la figura 21, ocurre un solapamiento en la desviación estándar.

Ahora bien, para rangos de temperatura entre **90-125°C**, correspondientes a al máximo volumen de gas generado, existen dos aparentes comportamientos diferentes: (i) el carbón total de la Fm. Cerro Pelado desorbe mayor volumen de gas que el desorbido por la Fm. Urumaco; (ii) la liptinita de la Fm. Cerro Pelado, desorbe menor volumen de gas con respecto al asociado al de la Fm. Urumaco. Tal como el caso anterior, no es posible establecer una diferencia entre las vitrinitas. A rangos de temperatura entre **130-160°C**, tanto el carbón total, la vitrinita de baja densidad y la liptinita de la Fm. Urumaco, desorben mayor volumen de gas con respecto a las muestras de Cerro Pelado; indicando un posible inicio de los procesos de craqueo para las muestras asociadas al lignito (Urumaco).



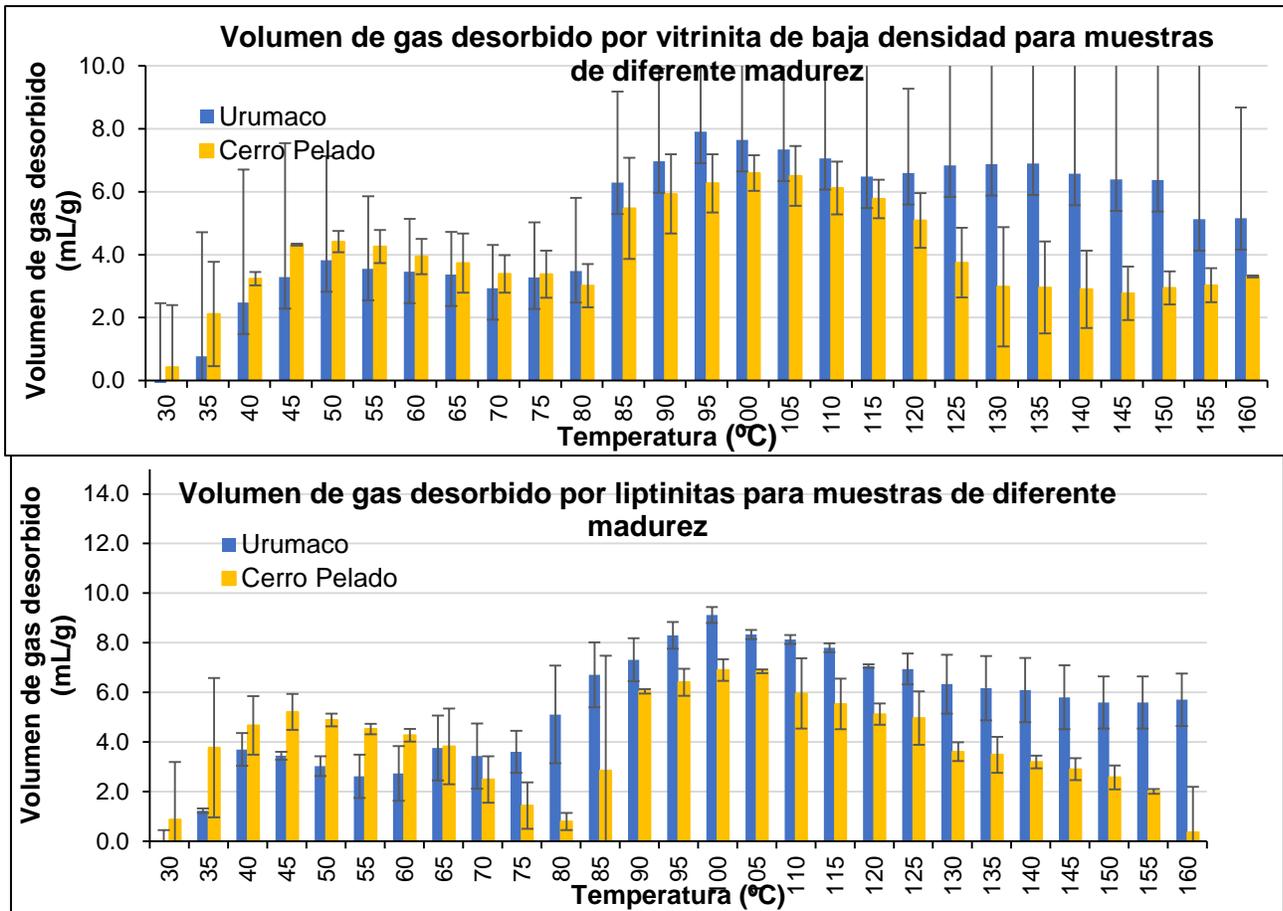


Figura 21. Comportamiento de la desorción del carbón total, vitrinita de alta densidad, baja densidad y liptinita en carbones de diferente rango.

El carbón correspondiente a la Fm. Urumaco (Uru), a pesar de ser un lignito desorbe mayor volumen de gases con respecto al bituminoso de Marcelina. Esto no es un comportamiento esperado según Liu *et al.* (2013), debido a que son carbones muy permeables y que presentan poca generación térmica, situación que favorece la liberación de los gases generados al ambiente, y no la acumulación de estos. No obstante, Wang *et al.* (2011) estudió la capacidad de sorción de gases en lignitos chinos, encontrando volúmenes desorbidos similares a los de esta investigación, y en concordancia con investigaciones realizadas sobre el potencial de lignitos (Zhang *et al.*, 2002) han encontrado reservas en cuencas chinas de más de 1 trillón de metros cúbicos. Chalmers y Bustin (2007) también indican que para que un carbón de baja madurez térmica produzca y almacene grandes cantidades de gases debe haber una gran actividad microbiana en la cuenca sedimentaria; por un largo lapso de tiempo, así como una rápida tasa de sedimentación,

para garantizar que el gas generado no sea liberado del sistema poroso y permeable del carbón.

Investigaciones realizadas por Karmakar *et al.* (2013) y Pophare *et al.* (2008) reportan que carbones en el rango de bituminosos presentan la máxima capacidad de sorción de gases; especialmente CH₄, dándole un valor importante para su explotación. A partir de esto es posible justificar los volúmenes de gas obtenidos para el carbón de Cerro Pelado, a diferencia de la Fm. Marcelina.

Partiendo del hecho que los macerales son extremadamente heterogéneos en sus propiedades físicas y químicas, así como diferencias de acuerdo al origen de estos y cambios durante la madurez térmica del carbón (Stach *et al.*, 1982; Faiz *et al.*, 2007; Keshavarz *et al.*, 2017; Olajosy, 2017), no es de extrañar que la capacidad de sorción de los gases varíe de un carbón a otro. Las figuras 22 y 23 muestran la ausencia de una relación lineal entre el porcentaje de vitrinitas (alta y baja) respecto al volumen de gas desorbido de las muestras de estudio, y las muestras de la Fm. Marcelina (apéndice 3 y 4).

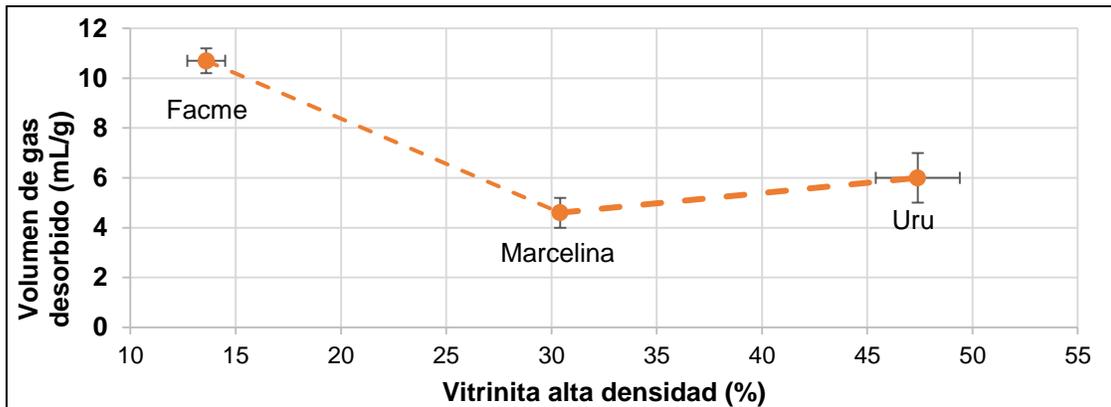


Figura 22. Relación entre el contenido de vitrinita de alta densidad y el volumen máximo desorbido de carbón para las formaciones. Cerro Pelado (Facme), Urumaco (Uru) y Marcelina.

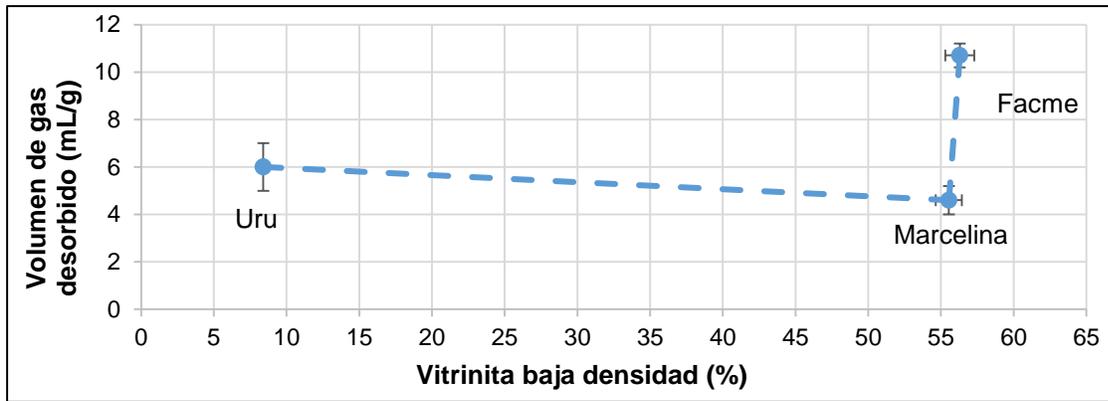


Figura 23. Relación entre el contenido de vitrinita de baja densidad y el volumen máximo desorbido de carbón para las formaciones. Cerro Pelado (Facme), Urumaco (Uru) y Marcelina.

En el caso de la figura 22, se muestra como a bajas concentraciones de vitrinita de alta densidad se tiene el máximo de desorción (10,7mL/g), disminuyendo el volumen desorbido de gas (4,6mL/g) a concentraciones de 30,41%, para finalizar con un aumento del volumen de gas liberado (6mL/g) a concentraciones de 47,4%. Caso contrario ocurre en la figura 23, donde para bajas concentraciones de vitrinita de baja densidad (8,4%) existe una liberación de gas de 6mL/g para el carbón total, seguido de una disminución progresiva del volumen de gas liberado (4,6mL/g) a concentraciones de 55,55%, seguido de un aumento abrupto de gas hasta el máximo desorbido (10,7mL/g) a concentraciones de 56,3% y con una máxima liberación de gas de 10,7mL/g. Casanova (2017) obtuvo patrones similares en forma de V para los concentrados enriquecidos en inertinita, tal como se indica en la figura 24.

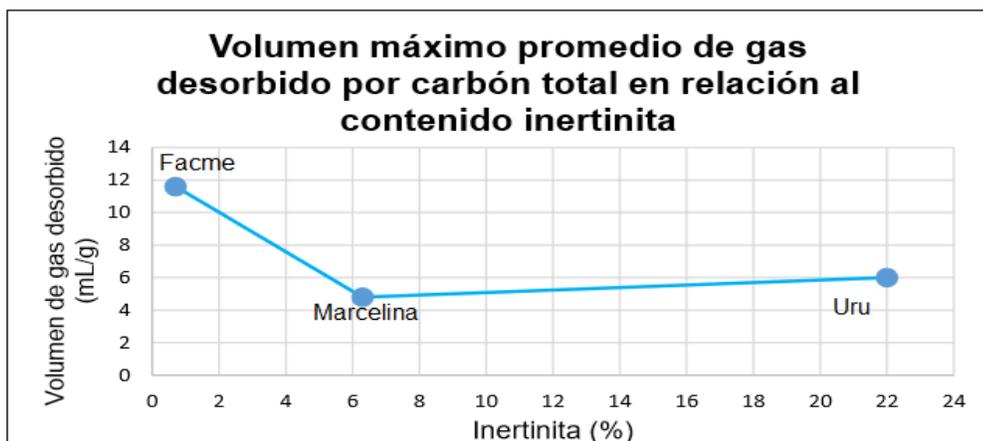


Figura 24. Relación entre el contenido de inertinita y el volumen máximo desorbido de carbón para las formaciones. Cerro Pelado (Facme), Urumaco (Uru) y Marcelina (Tomado de Casanova, 2017).

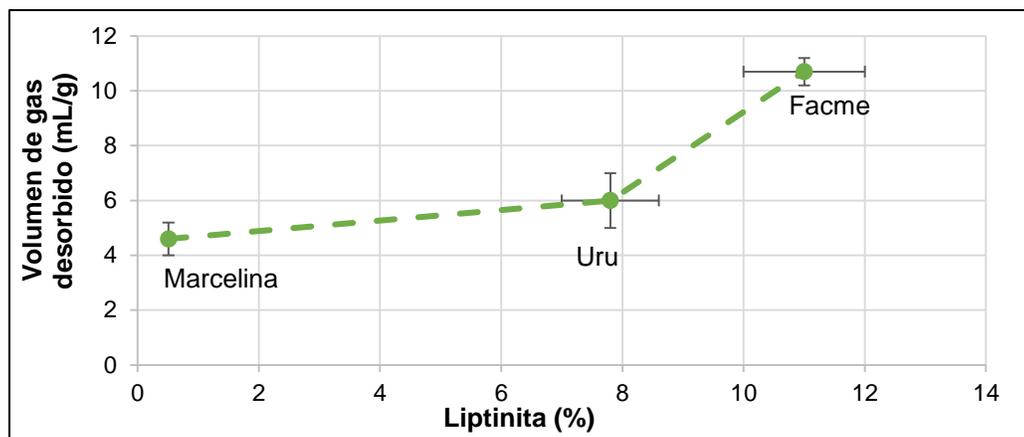


Figura 25. Relación entre el contenido de liptinita y el volumen máximo desorbido de carbón para las formaciones. Cerro Pelado (Facme), Urumaco (Uru) y Marcelina.

Por su parte, la figura 25 parece indicar una aparente relación lineal positiva entre la concentración de liptinita de las muestras de carbón evaluadas, el carbón bituminoso proveniente de la Fm. Marcelina y el volumen de gas liberado por éstas. A concentraciones de 0,51% de liptinita se libera un mínimo de gas (4,6mL/g), seguido de un aumento progresivo hasta concentraciones del maceral de 7,8% donde se libera 6mL/g de gas, hasta llegar al máximo de desorción de gases donde son liberados 10,7mL/g a mayores concentraciones de liptinita (11%). Este patrón lineal fue reportado por Gürdal y Yalçin (2000) y Scott *et al.* (2007), en carbones subbituminosos a bituminosos; sin embargo estos autores no establecen las posibles razones de este comportamiento. Por lo que mayores investigaciones deben ser realizadas antes de realizar una generalización al respecto. Dentro del grupo de las liptinitas se pueden tener subgrupos macerales como cutinita, suberinita, esporinita, resinita, exhudinita, alginita, entre otros (Pickel *et al.*, 2017). Todos estos macerales se caracterizan por presentar estructuras químicas ricas en H y O; favoreciendo la generación de gas, a partir de compuestos como ácidos grasos con grupos hidroxilos al final de la molécula, politerpenos, con mezclas de biopolímeros como ácidos grasos (Killops y Killops, 2005), esto pudiendo favorecer la generación de hidrocarburos gaseosos.

La ausencia de una relación lineal en las figuras 22, 23 y 24 parece estar relacionada con el origen de la materia orgánica precursora, la cual le confiere características químicas particulares a cada grupo maceral. Aquellos carbones formados en ambientes sedimentarios que se ven favorecidos por un mayor aporte de material lipídico poseerán

mayor capacidad de generar hidrocarburos. Como fue mencionado previamente, el carbón bituminoso correspondiente a la muestra Facme posee la mayor capacidad de desorción de gases. Este carbón se encuentra asociado a facies costeras, ambientes a los que se atribuye un aporte de materia orgánica mucho más sencillo respecto a los bosques de manglares y fluviales asociados a los carbones de la Fm. Urumaco, y a los ambientes pantanosos de la Fm. Marcelina (Escobar *et al.*, 2016). La materia orgánica con aporte de material vegetal fácilmente degradable (Wilkins y George, 2002), de predominio lipídico, se compone químicamente de ceras, cutinas, suberinas, ácidos grasos, terpenoides, esporopoleninas (Killops y Killops, 2005); compuestos químicos formadores del grupo maceral liptinita, el cual favorece la generación de hidrocarburos gaseosos (Powell y Boreham, 1991; Mukhopadhyay y Hatcher, 1993; Wilkins y George, 2002).

A partir de la figura 26 es posible observar el comportamiento del volumen máximo de gas desorbido para los concentrados macerales y carbón total para las formaciones de estudio. De forma general, se puede apreciar el siguiente orden de desorción para las dos muestras de este estudio y la Fm. Marcelina:

- (i) La Formación Cerro Pelado sigue el siguiente orden de desorción de gas: Inertinita > Carbón total > Vitrinita de alta densidad > Liptinita ~ Vitrinita de baja densidad.
- (ii) La Formación Urumaco sigue el siguiente orden de desorción de gas: Inertinita > Liptinita > Vitrinita de alta densidad > Vitrinita de baja densidad ~ Carbón total.
- (iii) La Formación Marcelina sigue el siguiente orden de desorción de gas: Carbón total ~ Vitrinita de alta densidad ~ Inertinita > Vitrinita de baja densidad.

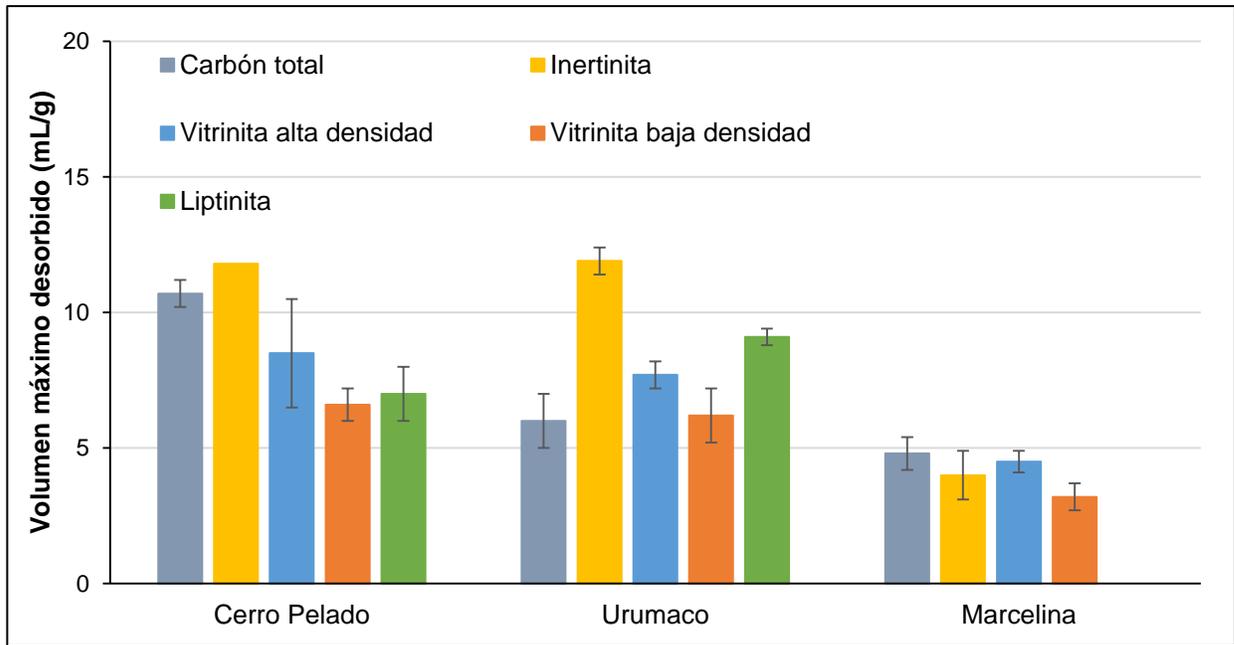


Figura 26. Volumen máximo desorbido por las muestras de estudio: carbón total, vitrinita de alta densidad, de baja densidad, liptinita e inertinita, y para la Fm. Marcelina proporcionado por Casanova (2017).

Debido a las diferencias en el rango entre las muestras Cerro Pelado y Urumaco, no es posible realizar una comparación directa. Sin embargo, sí es posible comparar los resultados obtenidos para la muestra Cerro Pelado con aquellos para las muestras correspondientes a la Formación Marcelina. Los carbones bituminosos de la Fm. Cerro Pelado y los de la Fm. Marcelina desorben volúmenes muy diferentes de gas, tal como lo detalla la figura 26. De forma general, tanto el carbón total como concentrados macerales de Cerro Pelado liberan mayor cantidad de gas con respecto a la Fm. Marcelina. Estas diferencias pueden ser consecuencia de un aporte de material vegetal de diferente composición química, donde aquella materia orgánica rica en lípidos y que presenta mayor concentración de H (Fm. Cerro Pelado) poseerá mayor capacidad de generar gases. Sin embargo, debe considerarse que los carbones asociados a la formación Marcelina estarían en una etapa de generación de crudo y podría estar condicionando el proceso de liberación de gases, lo cual condiciona las aseveraciones que puedan realizarse.

A partir de la figura 26 es posible observar como el maceral inertinita desorbe mayor volumen de gases en las formaciones Cerro Pelado y Urumaco, sin embargo, al avanzar el proceso maduración térmica de los carbones, hay una convergencia en las propiedades físicas y químicas de los macerales (Stach *et al.*, 1982), tal como se indica en la figura 27,

esto viéndose reflejado en la capacidad de desorción de gases en los concentrados macerales. Esto podría ser la diferencia apreciada entre los procesos de liberación de gases en ambos carbones bituminosos. Tal como se explicó previamente, con el aumento de la madurez térmica hay una continua evolución del sistema poroso en la estructura del carbón, lo cual ocasiona diferencias en las capacidades de almacenamiento y liberación de los diferentes macerales (Chatarraj *et al.*, 2019), donde al experimentar los procesos de aromatización progresiva de la materia orgánica (Isaksen *et al.*, 1998), las características de los macerales y por consiguiente de su sistema poroso se verán alteradas, evolucionando progresivamente hacia el maceral más aromático, la inertinita (Moore, 2012), tal como se aprecia en la figura 27. Los resultados asociados a las muestras de la Fm. Marcelina (figura 26) indican un posible solapamiento entre los volúmenes liberados por los concentrados de inertinita, vitrinita de alta y baja densidad, por lo tanto no es posible aserverar el orden de desorción para esta Formación.

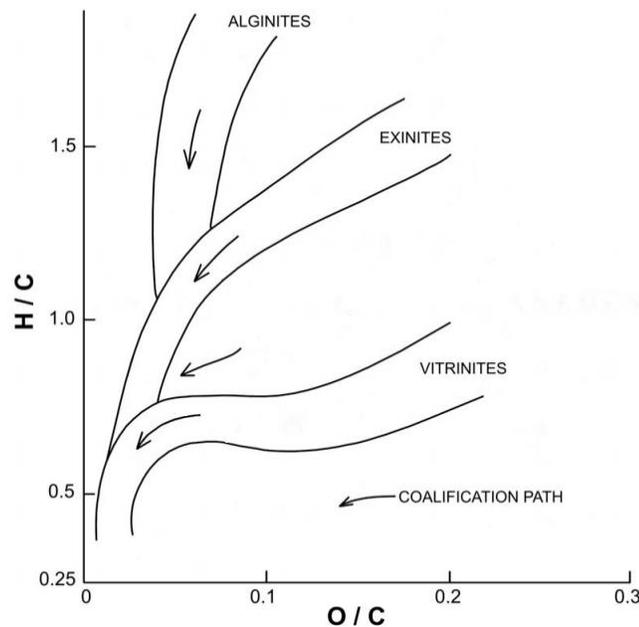


Figura 27. Evolución del contenido maceral durante la carbonificación (Modificado de Van Krevelen, 1991, tomado en Pattanaik *et al.*, 2011).

Casanova (2017) observó que en el caso de las muestras de Cerro Pelado, los máximos volúmenes de desorción correspondían a las inertinitas, lo cual concuerda con la

información reportada por Flores (2014) donde la microporosidad a etapas iniciales del proceso de maduración de la materia orgánica, suele predominar en el maceral inertinita, favoreciendo los procesos de desorción. A medida que la carbonificación avanza, macerales como vitrinita y liptinita aumentarán su sistema de microporos. Ahora bien, al observar los tres concentrados macerales obtenidos de este estudio, para dicha muestra (figura 26), es notable la mayor desorción por parte de la vitrinita de alta densidad. Con el aumento de la madurez térmica, la microporosidad en este maceral se acentúa y esto se ve reflejado en una mayor capacidad de almacenamiento de gas y posteriores procesos de desorción (Lamberson y Bustin, 1993; Crosdale *et al.*, 1998). Con respecto a los volúmenes desorbidos por los concentrados de vitrinitas de baja densidad y liptinitas en Cerro Pelado, no se puede aseverar cual de ambas desorbe mayor volumen de gas, debido a la desviación asociada a la muestra, tal como se observa en la figura 26.

Como era de esperarse, el comportamiento de la desorción de gas no sigue el mismo patrón para los dos carbones de estudio, debido a las diferencias composicionales y de rango de ambos. Como evidencia la figura 26, la liptinita, presenta el segundo máximo volumen de desorción en el lignito asociado a la Fm. Urumaco. Tal resultado parece indicar que este concentrado maceral posee un papel fundamental en los procesos de desorción de gas, pudiendo ser determinante en los estudios de carbón como fuente de gas. Gürdal y Yalçın (2000) estudian carbones altos y bajos en volátiles, encontrando volúmenes similares de gases desorbidos por masa de liptinita, aunque no logran establecer con claridad las causas de este posible proceso. La abundancia de macroporos en el sistema ha sido considerado tradicionalmente como un factor negativo en la sorción de gases. Es importante tener en cuenta que la mayoría de los trabajos con foco en el estudio e influencia de macerales en los mantos de carbón, no poseen datos de concentraciones de este maceral lo suficientemente elevadas como para generar una influencia en el proceso (<3%), tal y como indican Scott *et al.* (2007). Sin embargo, Yi *et al.* (2009) establece que los procesos relacionados con la difusión de gases depende fundamentalmente de la estructura porosa del carbón, así como de la distribución del mismo, pudiendo pensar que las combinaciones de macroporos, mesoporos y microporos presentes en el sistema estarían influenciando positivamente este proceso.

Por su parte los concentrados ricos en vitrinita asociados al carbón de la Fm. Urumaco aunque desorben menor volumen de gas que los concentrados ricos en liptinita, también exhiben una gran capacidad de desorción, en comparación a los concentrados macerales de mayor rango, como la Fm. Marcelina. El patrón de desorción observado para las vitrinitas de alta densidad en comparación con las vitrinitas de baja densidad provenientes de la muestra Urumaco, es el mismo al observado para el carbón de Cerro Pelado. Por lo que puede justificarse que una causa de este comportamiento observado sea la heterogeneidad estructural y química reportada para las vitrinitas de baja densidad (ICCP, 1998), situación que podría generar pobres conexiones dentro del sistema poroso carbón.

Al evaluar el volumen máximo de gas desorbido por el carbón total correspondiente a la Fm. Urumaco (6mL/g), se observa un valor muy similar al obtenido para las vitrinitas de baja densidad. Esta situación podría estar evidenciando que la desorción de gases por parte de los carbones de Urumaco está controlada principalmente por la dinámica de desorción observada para las vitrinitas de baja densidad, reforzando esto la suposición de que la separación de los concentrados macerales facilita los fenómenos de desorción de gases.

4.3.3. CÁLCULO DE RESERVAS MÍNIMAS DE GASES

A partir de los volúmenes máximos de desorción, autores como Li *et al.* (2016) y Chalmers y Bustin (2007) proponen que carbones que presenten volúmenes superiores de entre 9 mL/g y 12 mL/g, pudiesen presentar la capacidad de ser utilizados como fuentes de CBG. Los resultados obtenidos en esta investigación, afirman el posible uso de los carbones analizados como fuentes de CBG. Rodríguez *et al.* (2013) calcularon las reservas mínimas de metano asociadas a los carbones de Cerro Pelado, obteniendo valores en el orden de 0,014TPC (trillones de pies cúbicos), a partir de la ecuación propuesta por Canónico y Tocco (2002). Con esta ecuación (ec. 1), es posible obtener el contenido de gases presentes extrapolando los valores medidos de gas desorbido, a la cuenca completa:

$$G_i = Ah(Cgipc) \quad (\text{ec.3})$$

En la ecuación 1, A es el área de la cuenca, h es el espesor de los mantos, ρ_c la densidad del carbón; datos obtenidos en el 2002 por Canónico y Tocco. C_{gi} , corresponde al contenido de gas adsorbido en el carbón.

Al cambiar el orden de las variables de la ec. 1 y multiplicando A , h y ρ_c , se obtiene la ecuación 2, donde R_c es la reserva total de carbón en peso:

$$G_i = R_c (C_{gi}) \quad (\text{ec.4})$$

Canónico y Tocco (2002) calculan una reserva total de carbón para la Formación Cerro Pelado igual a $1,56 \times 10^{11}$ Kg. De esta forma, el volumen total de gas de la cuenca (G_i) es igual al producto de la reserva total de carbón por el contenido de gas sorbido en la muestra (C_{gi}); el cual corresponde a 10,7 mL/g.

El mismo cálculo realizado para los datos obtenidos en esta investigación para los carbones de la Fm. Cerro Pelado, arroja valores iguales a 0,059 TPC, afirmando así su potencialidad como reservorio de CBG. Hay que acotar que el volumen de gas medido es aquel presente en los poros del carbón, más el gas dentro del yacimiento puede estar como gas libre y disuelto en el agua, así como aquel perdido durante el muestreo y manipulación de las muestras. Por lo que este dato (0,059 TPC) probablemente represente una subestimación de los volúmenes reales de gases presentes en los carbones asociados a esta Formación. No fue posible realizar el cálculo de reservas mínimas de gas asociadas a los mantos de carbón de la Fm. Urumaco, ya que no se cuenta con datos iniciales, como es el área de la cuenca ni el espesor de los mantos.

4.3.4. CONSIDERACIONES FINALES

A partir de lo previamente discutido, se puede indicar que los carbones asociados a las formaciones Cerro Pelado y Urumaco presentan grandes capacidades de almacenamiento de gases, y pudieran ser considerados como potenciales fuentes de gas, tal y como Berbesi (2008), Rodríguez (2009) y más recientemente, Casanova (2017) habían propuesto en sus investigaciones.

A partir de los datos obtenidos en esta investigación, es posible indicar la obtención de una tendencia durante la desorción de gases y el rango de los carbones, donde el volumen de gases liberado y el comportamiento de los mismos durante el calentamiento es sumamente variable. Esto parece ser una consecuencia directa de las características propias de cada carbón, a saber: (i) materia orgánica parental; (ii) condiciones paleoclimáticas del ambiente de sedimentación; (iii) ubicación de la cuenca sedimentaria; y (iv) proceso de maduración térmica, las cuales condicionan el desarrollo del sistema poroso del carbón y posteriores procesos de desorción de gas.

Al inicio de esta investigación se indicó que los carbones como recurso energético han sido ampliamente estudiados tanto a nivel nacional como a nivel internacional, concluyendo la mayoría de los investigadores que se trata de un material natural sumamente complejo y variable. Dicha afirmación pudo ser verificada en esta investigación, donde parámetros como el contenido de una cierta fracción maceral, el origen y procesos asociados a la madurez, son fundamentales para comprender los procesos de sorción de los mantos. Por tal motivo, su estudio en las etapas de prospección es ideal, pues al estudiar concentrados macerales como la liptinita, vitrinita de alta densidad e inertinita, se evidencia una mayor liberación de gases. Posteriores investigaciones podrían estar enfocadas al análisis del efecto de variables como la presión, sobre los procesos de desorción, pues como Laxminarayana y Crosdale (2002) y Faiz *et al.* (2007) indican, ésta es un factor fundamental y promueve la liberación de los gases contenidos en la estructura del carbón, obteniendo así mejores volúmenes de desorción para la Formación Urumaco.

5. CONCLUSIONES

- La proporción de los concentrados macerales para la Formación Cerro Pelado son de $13,6 \pm 0,8\%$ para vitrinita de alta densidad, $56,3 \pm 1\%$ para vitrinita de baja densidad y $11 \pm 3\%$ en liptinita.
- La Formación Urumaco se caracteriza por tener concentrados macerales que van de $47,4 \pm 3,7\%$ de vitrinita de alta densidad, $8,4 \pm 1,5\%$ de vitrinita de baja densidad y $7,8 \pm 0,3\%$ de liptinita.
- No existe una relación lineal entre el volumen máximo de desorción de gases en el carbón y el contenido de vitrinita de alta y baja densidad.
- Parece haber una relación positiva entre el volumen máximo de desorción del carbón y el contenido de liptinita, con el aumento de la concentración del maceral, se presenta mayor liberación de volúmenes de gas.
- El carbón bituminoso de Cerro Pelado, de mayor madurez térmica, desorbe mayor volumen de gas ($10,5 \pm 1,1$ mL/g), con respecto al lignito de Urumaco de menor madurez (6 ± 1 mL/g.).
- El volumen máximo desorbido de los concentrados macerales en carbones de diferente rango varía considerablemente, siguiendo órdenes distintos de desorción. La desorción de la Formación Cerro Pelado sigue el siguiente orden: Inertinita > Carbón total > Vitrinita de alta densidad > Liptinita ~ Vitrinita de baja densidad. Mientras que la Formación Urumaco desorbe mayor volumen de gas a partir de: Inertinita > Liptinita > Vitrinita de alta densidad > Vitrinita de baja densidad ~ Carbón total.
- Para carbones de menor madurez (Fm. Urumaco), la liptinita desorbe mayor volumen de gas que la vitrinita de alta densidad y vitrinita de baja densidad. Mientras que para carbones en el rango subbituminoso-bituminoso (Fm. Cerro Pelado), la vitrinita de alta densidad desorbe mayor volumen de gas que la liptinita y vitrinita de baja densidad.
- La capacidad de desorción de carbones y vitrinitas de alta y baja densidad no presenta una relación lineal con el aumento de la madurez. El orden de desorción encontrado fue: Bituminoso de Cerro Pelado > Lignito de Urumaco > Bituminoso de Marcelina.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis petrográficos al carbón de la Formación Urumaco para comprobar la pureza de las fracciones macerales obtenidas a partir del método de Centrifugación por Gradiente de Densidad (CGD). Así como determinar los macerales presentes para la vitrinita de alta densidad, baja densidad y liptinita.
- Determinar la composición química de los gases generados por los carbones de las formaciones Urumaco y Cerro Pelado durante el proceso de desorción a temperaturas controladas entre 25-160°C, a través de la cromatografía de gases.
- Determinar la distribución, forma y volumen del sistema poroso de los concentrados macerales y carbón total para las formaciones Cerro Pelado y Urumaco.
- Estudiar los procesos de desorción de gases en carbones de otras formaciones con rangos similares a los de este estudio (lignito-bituminoso) con el fin de verificar si la tendencia apreciada entre la capacidad de desorción de gases y el rango del carbón se mantiene, u otros factores como la materia orgánica jugarían un papel fundamental en el proceso estudiado.
- Estudiar la desorción de la liptinita en carbones venezolanos que posean concentraciones superiores al 10%, con el fin de verificar si existe una relación lineal entre la proporción de esta y el volumen desorbido de gas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM 3173-11. 2013. *American Society for Testing and Materials. Standard Test method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.*

ASTM 3173-12. 2013. *American Society for Testing and Materials. Standard Test method for Ash in the Analysis Sample of Coke from Coal.*

ASTM 3175-02. 2002. *American Society for Testing and Materials. Standard Test method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.*

Atlas Coal Geology. 1998. *Coal petrology*. Vol. II. Energy Minerals Division. American Association of Petroleum Geologists

Beamish, B., y Crosdale, P. 1995. The influence of maceral content on the sorption of gases by coal and the association with outbursting. In: Lama, R.D. (Ed), *Int. International symposium cum-workshop on management and control of high gas emissions and outbursts in underground coal mines*: Wollongong, Australia: 353-361.

Behard, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S., Hatcher, P., Leblond, C., y Lerat, O. 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, 126, 247-26.

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

Berbesi, L.A., Márquez, G., Martínez, M., y Requena, A. 2009. Evaluating the gas content of coals and isolated maceral concentrates from the Paleocene Guasare Coalfield, Venezuela. *Applied Geochemistry*, 24, 1817-1824.

Bertrand, P. 1984. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks. *Organic Geochemistry*, 6, 481-e488. B

Boudou, J., Pelet, R., y Letolle, R. 1984. A model of the diagenetic evolution of coaly sedimentary organic matter. *Gecochimica et Cosmochimica Acta* 48(6), 1357–1362.

- BP. 2018. *Statistical Review of World Energy*. 2018. Londres, Reino Unido. 36pp. Recuperado de: <https://www.bp.com/content/dam/bp/businesssites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- Busch, A, Gensterblum Y., Siemons, N., Krooss B.M., Van Bergen, F., Pagnier, H.J.M. and David, P. 2003. *Investigation of Preferential Sorption Behaviour of CO₂ and CH₄ on Coals by High-Pressure Adsorption/Desorption Experiments with gas Mixtures*. Proc. 2003 International CBM Symposium, 5-9 May, Tuscaloosa, Alabama
- Busch, A., y Gensterblum, Y. 2011. Thematic Introduction: CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal. *International Journal of Coal Geology*, 87, 49–71.
- Bustin, R.M., y Clarkson, C.R. 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology*, 38, 3– 26.
- Canónico, U. 2002. *Evaluación de la capacidad de generación de gas de carbones del occidente de Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 88 p.
- Canónico, U., y Tocco, R. 2002. Gas natural asociado a mantos de carbón: oportunidad energética para Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 25 (4): 3-13.
- Casanova, F. 2017. *Hidrocarburos gaseosos almacenados en el maceral Inertinita y su dependencia con el rango y origen del carbón*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 92-94pp.
- Chalmers, G., y Bustin, B. 2007. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. *International Journal of Coal Geology*, 69, 288-304.
- Chatterjee, R., y Paul, S. 2013. Classification of coal seams for coal bed methane exploitation in central part of Jharia coalfield, India – A statistical approach. *Fuel*, 111, 2029.
- Chattaraj, S., Mohanty, D., Kumar, T., Halder, G., y Mishra, K. 2019. Comparative study on sorption characteristics of coal seams from Barakar and Raniganj formations of Damodar Valley Basin, India. *International Journal of Coal Geology*, 202, 103-202.

Clarkson, C. R., & Bustin, R. M. (1996). Variation in micropore capacity and size distribution with composition in bituminous coal of the Western Canadian Sedimentary Basin. *Fuel*, 75, 1483-1498.

Clarkson, C.R., y Bustin, R.M. 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal. 1 Isotherms and pore volume distributions. *Fuel* 78, 1333–1344.

Clayton, J. 1998. Geochemistry of coalbed gas- . A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 159-173

Cook, A.C. 1975. *The spatial and temporal variation of the type and rank of Australian coals. Australian Black Coal Symposium*. Australas. Inst. Min. Metalh, Illawarra Branch, pp. 63-84.

Crosdale, P., Beamish, B., Valix, M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35, 147–158.

Crosdale, P., y Beamish, B. 1995. *Methane diffusivity at South Bulli NSW. and Central Qld. Collieries in relation to coal maceral composition*. In: Lama, R.D. (Ed), Int. Symposium-CumWorkshop on Management and Control of High Gas Emission and Outbursts in Underground Coal Mines. National Organising Committee of the Symp., Wollongong: 363–367.

Cui, X., Bustin, R.M. and Dipple, G. 2003. Selective Transport of CO₂, CH₄, and N₂ in Coals: insights from Modelling of Experimental Gas Adsorption Data, *Fuel*, 83, 293-303.

Diamond, W.P., y Schatzel, S.J. 1998. Measuring the gas content of coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 311-331

Díaz de Gamero, M. 1989. El Mioceno Temprano y Medio de Falcón Septentrional. *GEOS*, N° 29.

Dyrkacz, G., Bloomquist, C. y Ruscic, L. 1984. Chemical variations in coal macerals separated by density gradient centrifugation. *Fuel*, 63, 1166-1172. .

Dyrkacz, G., Bloomquist, C., y Horwits, P. 1981. Laboratory scale separation of coal macerals. *Separation Science and Technology*, 16 (10), 1571-1588.

Dyrkacz, G., y Horwits, P. 1980. Separation of coal macerals. *Fuel*, 61, 1403-1408.

Dyrkacz, G y Bloomquist, C. 1992. Use of continuous flow centrifugation techniques for coal maceral separation. *Energy&Fuels*, 6, 357-374.

Escobar, M. y Martínez, M. 1993. Los depósitos de carbón en Venezuela. *Interciencia*, 18, 224-229.

Escobar, M., Márquez G., Suárez-Ruiz, I., Juliao, T., Carruyo, G., y Martínez, M. 2016. Source-rock potential of the lowest coal seams of the Marcelina Formation at the Paso Diablo mine in the Venezuelan Guasare Basin: Evidence for the correlation of Amana oils with these Paleocene coals. *International Journal of Coal Geology*, 163, 149-165.

Esteves, I y Martínez, M. 1997. El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 20, 3-6.

Faiz, M., Saghafi, A., Sherwood, N., y Wan, I. 2007. The influence of petrological properties and burial history on coal seam methane reservoir characterization, Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70, 193-208

Flores, R. 2014. *Coal and Coalbed Gas*. (1 ed). Massachusetts, Estados Unidos. Elsevier Science. 7pp.

Flores, R.M., Rice, C.A., Stricker, G.D., Warden, A., Ellis, M.S. 2008. Methanogenic pathways of coal-bed gas in the Powder River Basin, United States: the geological factor. *International Journal of Coal Geology*, 76, 52–75.

Gan, H., Walker, P.L., y Nandi, S.P. 1972. Nature of porosity in American coals. *Fuel* 51, 272.

Glikson, M. S., Golding, D. C., Boreham, J., Saxby, J.D. 2000. Mineralization in eastern Australia coals: a function of oil generation and primary migration. *Organic Matter and Mineralisation*, 314-326

Glikson, M., Golding, S.D., Saxby, J.D., Boreham, C.J., y Szabo, L.S. 1997. Artificial maturation of vitrinites: oil and gas generation by thermal techniques and residue characterization by transmission electron microscopy (TEM), carbon isotope geochemistry and elemental composition. *Organic Geochemistry*. (in press).

- González de Juana, C., Piccard, X., y Pimentel, N. 1980. *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Tomo II. Ediciones Foninves. 1001p.
- Gray, I., 1987. Reservoir Engineering in Coal Seams: Part I-The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams, *SPEE*, 28-34pp.
- Guerra, E. 2001. *Quimioestratigrafía de la Formación Cerro Pelado (sección inferior, Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 162p.
- Guo, L., Qi, Y., Wang, Y., Yang, F. 2012. International Symposium on Safety Science and Technology Fuzzy comprehensive evaluation on relationship of coal maceral and porosity. *Procedia Engineering*, 45, 962-966.
- Guo, Y., Bustin, R.M., 1998. Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. *International Journal of Coal Geology*, 36, 259–275
- Gurdal, G., y Yalc, M. 2000. Gas adsorption capacity of Carboniferous coals in the Zonguldak basin (NW Turkey) and its controlling factors. *Fuel*, 79, 1913- 1924.
- 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, 505-526.
- Hambalek, N., Rull, V., Di Giacomo, E., y Díaz De Gamero, M. 1994. Evolución Paleoecológica Y Paleoambiental De La Secuencia Del Neógeno En El Surco De Urumaco, Estado Falcón. Estudio Palinológico Y Litológico. *Boletín De La Sociedad Venezolana De Geólogos*, 19(1-2), 7-19.
- Harpalani, S., y Schraufnagel, R.1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel*, 69, 551–556.
- Huang, D. 1999. Advances in hydrocarbon generation theory: II. Oils from coal and their primary migration model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, 131–139.
- Hunt, J.M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology* (1 ed). San Francisco, Estados Unidos. Freeman & Co., San Francisco. 617 pp.

- Hunt, J.M., 1991. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Organic Geochemistry*, 17, 673–680.
- ICPP. 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 77, 349-358.
- Inan, S., Yalcin, M., y Mann, U .1998. Expulsion of oil from petroleum source rocks: Inferences from pyrolysis of samples of unconventional grain size. *Organic Geochemistry* 29(1), 45–61.
- Jerz, J.K., Rimstidt, J.D., 1999. *A novel reactor to determine the rate of pyrite oxidation in air*. In: 9th Ann. V.M. Goldschmidt Conf., Abstract No. 7156.
- Karmakar, K., Mandal, A., y Pathak, A. 2001. Coal Bed Methane in India: Difficulties and Prospects. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, 4.
- Keshavarz, A., Sakurovs, R., Grigore, M., y Syyafzadeh, M. 2017. Effect of maceral composition and coal rank on gas diffusion in Australian coals. *International Journal of Coal Geology*, 173, 65-75.
- Killops, S., y Killops, V., 2005. *An Introduction to Organic Geochemistry*. (1 ed). Blackwell Publishing. Cornwall, UK and John Wiley & Sons. New York. 392 p.
- Kumar, H., Mishra, M., Mishra, S. 2019. Sorption capacity of Indian coal and its variation with rank parameters. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, 2175-2184.
- Lamberson, M.N., Bustin, R.M., 1993. Coalbed methane characteristics of Gates Formation coals, northeastern British Columbia: effects of maceral composition. *AAPG Bulletin* 77, 2062–2076.
- Laxminarayana, C., y Crosdale, P. 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology*, 40, 309–325.
- Laxminarayana, C., y Crosdale, P. 2002. *Controls on methane sorption capacity of Indian coals*. AAPG Bulletin 86, 201–212.

- Levine, J. 1993. *Coalification: the evolution of coal as a source rock and reservoir rock for oil and gas*. In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), *Hydrocarbons in Coal*. American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, vol. 38, pp. 39–77.
- Li, M. 2018. *World Coal 2018-2050: World Energy Annual Report*. Department of Economics. University of Utah.
- Li, Q., Chen, J., y He, J. 2017. Physical properties, vitrinite reflectance, and microstructure of coal, Taiyuan Formation, Qinshui Basin, China. *Applied geophysics*, 14, 80–491.
- Li, Y., Cao, D., Wu, P., Niu, X., y Zhang, Y. 2016. Variation in maceral composition and gas content with vitrinite reflectance in bituminous coal of the eastern Ordos basin. China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 114-125
- Linares, O. J. 2004. Bioestratigrafía de la fauna de mamíferos de las formaciones Socorro, Urumaco y Codore (Mioceno medio-Plioceno temprano) de la región de Urumaco, Falcon, Venezuela. *Paleobiología Neotropical*, 1, 1- 26.
- Liu, A., Fu, X., Wang, K., An, H., y Wang, G. 2013. Investigation of coalbed methane potencial in low-rank coal reservoirs—free and soluble gas content. *Fuel*, 112, 14-22.
- Marsh, H. 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon*, 25, 49-58.
- McMABE, Peter. J. 1984. Depositional Enviroments of coal and coal-bearing strata. *The International Association of Sedimentologists*, 7, 13-42.
- Meng, L., y Li, Z. 2016. Experimental study on diffusion property of methane gas in coal and its influencing factors. *Fuel*, 1985, 219-228.
- Moore, T. 2012. Coalbed methane: a review. *International Journal of Coal Geology*, 101, 36-81.
- Mukhopadhyay, P.K., y Hatcher, P.G. 1993. Composition of coal. In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), *Hydrocarbons in Coal*. American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, vol. 38, pp. 79 – 118.

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.

Olajossy, A. 2017. Some parameters of coal methane system that cause very slow release of methane from virgin coal beds (CBM). *International Journal of Mining Science and Technology*, 27, 321-326.

OPEP. 2013. *World Oil Outlook 2013*. Viena, Austria.

Orem, W.H., y Finkelman, R.B. 2014. Coal Formation and Geochemistry. *Treatise on Geochemistry*, 7, 191-222.

Park, S., y Liang, Y. 2016. Biogenic methane production from coal: A review on recent research and development on microbially enhanced coalbed methane (MECBM). *Fuel*, 166, 258-267.

Pattanaik, D., Behera, P., y Singh, B. 2011. Spontaneous Combustibility Characterisation of the Chirimiri Coals, Koriya District, Chhatisgarh, India. *International Journal of Geosciences*, 2, 336-347.

Peraza, A. 2008. *Estudio termogravimétrico y espectroscópico de los macerales separados de carbones de Guasare (Formación Marcelina, Paleoceno)*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 91 p.

Petersen, H., Andsbjerg, J., y Bojesen-Koefoed, J. 2000. Coal-generated oil: source rock evaluation and petroleum geochemistry of the Lulita oilfield, Danish North Sea. *Journal of Petroleum Geology* 23(1), 55–90.

Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B. J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner, N., ICCP. 2017. Classification of liptinite – ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology*, 169, 40–61.

Powell, T., y Boreham, C. 1994. Terrestrial sourced oils: where do they exist and what are our limits of knowledge? A geochemical perspective. *Geological Society of London Special Publications*, 77(1), 11–29.

Powell, T., y Boreham, C. 1991. Petroleum generation and source rock assessment in terrigenous sequences: an update. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 31, 297 – 311.

Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W., y and Littke, R., 2004. Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analyzed with small angle neutron scattering and adsorption experiments. *Fuel*, 83: 547-556.

Pophare, A., Varade, A., y Atmaran, V. 2008. Evaluation of coal bed methane potential of coal seams of Sawang Colliery, Jharkhand, India. *Journal of Earth System Science*, 117(2), 121-132.

Reategui, K. 2008. *Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbón en distintos estados de madurez*. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 177 p.

Reategui, K. 2017. *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Durante la Combustión Espontánea del Carbón*. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Rice, D.D. 1993. *Composition and origins of coalbed gas*. AAPG Studies in Geology a38, Tulsa, OK, pp. 159–184.

Rodríguez, M.E., 2009. *Evaluación de la capacidad de sorción de metano y otros hidrocarburos, por los carbones de la Formación Cerro Pelado (Mioceno) Edo. Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 92-64pp.

Rodríguez, M.E., Berbesi, L., Galarraga, F., Martínez, M., Reategui, K. 2013. Estudio Comparativo de la Desorción de Metano por los Carbones de Guasare y Cerro Pelado, Venezuela. *Geos*, 44,135-138.

Saxby, J., y Shibaoka, M. 1986. Coal and coal macerals as source rocks for oil and gas. *Applied Geochemistry*, 2, 25-36.

- Schopf, J. 1956. A definition of coal. *Economic geology*, 51, 521-527.
- Scott, A.C. 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead?. *International Journal of Coal Geology*, 50, 119–134.
- Scott, A.R., Kaiser, W.R., Ayers Jr., W.B. 1994. *Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan basin, Colorado and New Mexico—implications for coalbed gas producibility*. AAPG Bulletin 78, 1186–1209.
- Scott, S., Anderson, B., Crosdale, P., Dingwall, J., y Leblang, G. 2007. Coal petrology and coal seam gas contents of the Walloon Subgroup - Surat Basin, Queensland, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70, 209–222.
- Shao, P., Wang, A., y Wang, W. 2019. Effect of chemical structure of lignite and high-volatile bituminous coal on the generation of biogenic coalbed methane. *Fuel*, 245, 221-225.
- Singh, P., Singh, M., Singh, A. 2013. The prediction of the liquefaction behavior of the East Kalimantan Coals of Indonesia: An appraisal through petrography of selected coal samples. *Energy Sources*, 35(18), 1728–1740.
- Singh, P., Singh, V., Rajaka, P., Singh, M., Naika, A., Rajub, S., y Mohanty, D. 2015. Eocene lignites from Cambay basin, Western India: An excellent source of hydrocarbon. *Geoscience Frontiers*, 1-9.
- Singh, P. 2012. Petrological and geochemical considerations to predict oil potential of Rajpardi and Vastan lignite deposits of Gujarat, Western India. *Journal of Geological Society of India*, 80(6), 759–770.
- Smith, D. M., y Williams, F. 1984. "Diffusion models for gas production from coal: determination of diffusion parameters." *Fuel*, 63, (2): 256-261.
- Smith, G.C., Cook, A.C., 1984. Petroleum occurrence in the Gippsland Basin and its relationship to rank and organic matter type. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 24, 196- 216.
- Smith, J.W., Pallasser, R.J., 1996. *Microbial origin of Australian coalbed methane*. AAPG Bulletin, 80, 891-897.

Stach, E. 1970. *Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen*, 17, 439-460.

Stach, E., Mackowsky, M., Teichmüller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmüller, R. 1975. *Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin; 239-309pp.

Stach, E., Mackowsky, M-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., y Teichmüller, R. (1982.) *Stach's Textbook of Coal Petrology* (3 ed). 3rd edn. Berlin, Alemania, Gebrüder Borntraeger.

Sticker, G.D., Flores, R.M., McGarry, D.E., Stilwell, D. P., Hoppe, D.J., Stilwell, K. R., et al. (2006). Gas desorption isotherm studies in coals in the Power River Basin and adjoining basins in Wyoming and North Dakota. *U.S. Geological Survey Open File Report 2006*, 1-1174.

Stolper, D.A., Martini, A.M., Clog, M., Douglas, P.M., Shusta, S.S., Valentine, D.L., Sessions, A.L. y Eiler, J.M. 2015. Distinguishing and understanding thermogenic and biogenic sources of methane using multiply substituted isotopologues. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 161, 219-247

Suárez, I., Flores, D., Mendoca, J., y Hackley, P. 2012. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *Internacional Journal of Coal Geology*, 99, 54-112.

Tao, M., Wang, W., Li, Z., Ma, Y., Li, J., Li, X. 2014. Comprehensive study on genetic pathways and parent materials of secondary biogenic gas in coalbeds. : *Chinese Science Bulletin*, 59 (10), 992–1001.

Taulbee, D., Poe, S., Roble, T., y Keogh, B. 1989. Density gradient centrifugation, separation and characterization of maceral groups from a mixed maceral bituminous coal. *Energy and fuels*, 3, 662-670.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., y Robert, P. 1998. *Organic Petrology*. , Stuttgart, Alemania. Gebrüder Borntraeger.

Teichmüller, M. 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *International Journal of Coal Geology*, 12, 1-87.

- Tissot, B. P., y Welte, D. H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, (2da ed). Berlin: Springer, p. 699.
- Tissot, B. y Welte, H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (2 ed). Berlín, Alemania. Springer-Verlag, 699 pp.
- Unsworth, J.F., Fowler, C.S., Jones, L.F. 1989. "Moisture in coal. 2. Maceral effects on pore structure." *Fuel*, 68: 18–26..
- 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. 165 p.
- Van Krevelen, D. 1993. *Coal* (3ra Edición). Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Villarroel, V. 2007. *Estudio Quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, 105p.
- Wang, A., Shao, P., Lan, F., Jin, H. 2018. Organic chemicals in coal available to microbes to produce biogenic coalbed methane: A review of current knowledge. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 60, 40-48.
- Wang, K., Fu, X., Qin, Y., y Sesay, S. 2011. Adsorption characteristics of lignite in China. *Journal of Earth Science*, 22, 371–376.
- Wang, K., Fu, X., Qin, Y., y Santigie, K. 2011. Adsorption Characteristics of Lignite in China. *Journal of Earth Science*, 22 (3), 371-379.
- Wang, S., Wang, D., Tang, Y., Sun, Y., Jiang, D., Su, T. 2017. Study of pyrolysis behavior of hydrogen-rich bark coal by TGA and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 128, 136-142.
- Ward, C. 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journey of Coal Geology*, 50, 135–168.

- Whiticar, M., Faber, E. y Schoell, M. 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation. Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Wilkins, R., Goerge, S. 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology*, 50, 317 – 361
- Wu, K., Chen, Z., Li, Z., Xu, J., Li, J., Wang, K., Wang, H., Wang, S., y Dong, X. 2017. Flow behavior of gas confined in nanoporous shale at high pressure: Real gas effect. *Fuel*, 205, 173-183pp.
- Xiangchun, L., Zhang, R., Baisheng, N., Chi, L. 2012. Experiment of gas diffusion and its diffusion mechanism in coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22, 885-889.
- Xu, H., Tang, D., y Zhao, J. 2015. A new laboratory method for accurate measurement of the methane diffusion coefficient and its influencing factors in the coal matrix. *Fuel*, 158, 239–47.
- Yi, J., Akkutlu, Y., Karacan, O., y Clarkson, C. 2009. Gas sorption and transport in coals: A poroelastic medium approach. *International Journal of Coal Geology*, 77, 1-2.
- Zhang, H. 2001. Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance. *Journal of China Coal Society*, 26, 40-44.
- Zhang, L., Hower, J., Liu, W.L. 2016. Devolatilization and kinetics of macerals concentrates of bituminous coals. *Fuel Processing Technology*, 154, 147-155
- Tissot, B. y Welte, H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Second Edition. Springer-Verlag, 699 pp
- Zhang, S., Tang, S., Tang, D., Pan, Z., y Yang, F. 2010. The characteristics of coal reservoir pores and coal facies in Liulin district, Hedong coal field of China. *International Journal of Coal Geology*, 81, 117-127.
- Zhang, X. M., Zhuang, J., y Zhang, S. A. 2002. *Geology and Resource Assessment of China CBM*. Science Press, Beijing. 302.
- Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J.P., Li, S. y Tao, S. 2016. Coal seam porosity and fracture heterogeneity of macrolithotypes in the Hancheng Block, eastern margin, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 159, 18-29

Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J.P., Li, S., y Tao, S. 2016. Coal seam porosity and fracture heterogeneity of macrolithotypes in the Hancheng Block, eastern margin, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 159, 18-29.

Zhao, W., Cheng, Y., Pan, Z., Wang, K., y Liu, S. 2019. Gas diffusion in coal particles: A review of mathematical models and their applications. *Fuel*, 252, 77-100.

Zhou, S., Liu, D., Cai, Y., Yao, Y. 2016. Gas sorption and flow capabilities of lignite, subbituminous and highvolatile bituminous coals in the Southern Junggar Basin, NW China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 6-21.

8. APÉNDICES

Apéndice 1: Análisis Inmediatos

Tabla 10. %Humedad de las muestras de estudio

Formación	Réplica 1 (%)	Réplica 2 (%)	Réplica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
Facme	3,28	3,50	2,91	3,23	0,30

Tabla 11. %Cenizas de las muestras de estudio

Formación	Réplica 1 (%)	Réplica 2 (%)	Réplica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
Facme	2,17	2,37	2,29	2,28	0,10

Tabla 12. %Materia Volátil de las muestras de estudio

Formación	Réplica 1 (%)	Réplica 2 (%)	Réplica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
Facme	49,00	46,45	47,94	47,80	1,28

Tabla 13. %Carbono Fijo de las muestras de estudio

Formación	Réplica 1 (%)	Réplica 2 (%)	Réplica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)
Facme	45,56	47,68	46,86	46,70	1,07

Apéndice 2: Datos petrográficos de muestra de estudio

Tabla 14. Análisis petrográfico de muestras del carbón de la Formación Cerro Pelado (Canonico, 2002).

Formación Cerro Pelado	Inertinita (%)	Vitrinita (%)	Vitrinita (%)
CBM-UC-1	N.D	96	4
CBM-UC-2	2	85	11
CBM-UC-3	N.D	97	5
CBM-UC-4	1	91	15
CBM-UC-5	3	91	6
CBM-UC-6	4	90	6

Apéndice 3: Separación de macerales por gradiente de densidad

Tabla 15. Separación de vitrinita alta densidad, vitrinita baja densidad y liptinita de Fm. Cerro Pelado (Facme).

Réplica	Masa de carbón inicial (g) ±0,0001	Fracción obtenida	Densidad Solución (g/mL) ±0,014	Masa obtenida (g) ±0,0001	Porcentaje en peso de fracción ±0,1%	Pérdida en masa (g) ±0,0001	%pérdida ±0,1%	Pérdida no cuantificada (g)
A + D	16,6070	Vitrinita alta densidad	1,2867	2,2404	13,5	0,1655	0,9	1,8126
	17,3630		1,2867	2,7115	15,6	0,1493	0,8	1,6074
A + D	16,6070	Vitrinita baja densidad	1,2423	9,8756	59,4	0,2393	1,4	1,8126
	17,3630		1,2423	10,5854	60,9	0,4051	2,3	1,6074
A + D	16,6070	Liptinita	-	2,1965	13,2	0,0771	0,5	1,8126
	17,3630		-	1,7974	10,3	0,1069	0,6	1,6074

Tabla 16. Separación de vitrinita alta densidad, vitrinita baja densidad y liptinita de Fm. Urumaco (Uru).

Réplica	Masa de carbón inicial (g) $\pm 0,0001$	Fracción obtenida	Densidad Solución (g/mL) $\pm 0,014$	Masa obtenida (g) $\pm 0,0001$	Porcentaje en peso de fracción $\pm 0,1\%$	Pérdida en masa (g) $\pm 0,0001$	%pérdida $\pm 0,1\%$	Pérdida no cuantificada (g)
A + B	14,2583	Vitrinita alta densidad	1,2850	9,012	63,2	0,444	3,1	1,8813
	13,2416		1,2850	8,0634	60,8	0,3767	2,8	1,5392
A+B	14,2583	Vitrinita baja densidad	1,2402	1,4775	10,6	0,1352	0,9	1,8813
	13,2416		1,2402	1,5459	11,7	0,0415	0,3	1,5392
A + B	14,2583	Liptinita	-	1,1882	8,3	0,1201	0,8	1,8813
	13,2416		-	1,6094	12,2	0,0655	0,5	1,5392

Tabla 17. Resultados obtenidos para la separación por Centrifugación por gradiente de densidad para la Fm. Marcelina (Tomado de Casanova, 2017).

% Mineral	%Mineral + Inertinita	%Inertinita	%Vitrinita alta densidad	%Vitrinita baja densidad	%Liptinita	% Pérdida
1,8 \pm 0,1	2,0 \pm 0,4	6,30 \pm 0,03	30,41 \pm 0,08	55,5 \pm 0,9	0,51 \pm 0,04	3,5 \pm 0,4



Figura 28. Separación de Vitrinita de alta densidad de la Fm. Cerro Pelado.

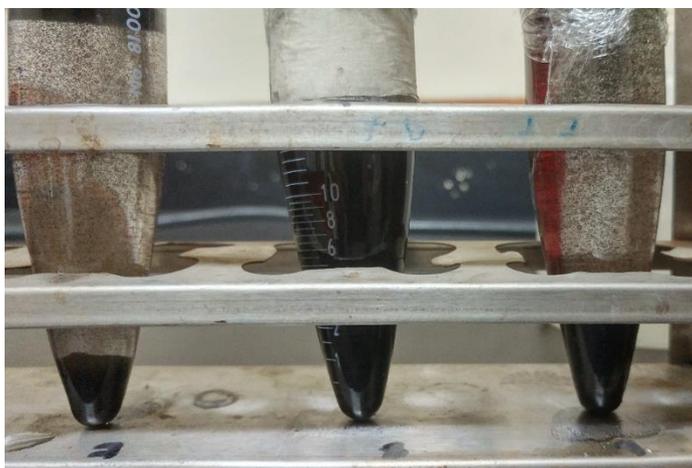


Figura 29. Separación de la fracción depositada (vitrinita de alta densidad) y sobrenadante de la Fm. Urumaco.

Apéndice 4: Mediciones de desorción de gases



Figura 30. Muestra de vitrinitas de alta densidad contenida en el vaso del reactor Parr, para su cuantificación del volumen de gas desorbido. No se observa humedad luego de la prueba.

Tabla. 18. Volumen de gas máximo desorbido por la Fm. Marcelina (Tomado de Casanova, 2017).

	Carbón total	Inertinita	Vitrinita alta densidad	Vitrinita baja densidad
Volumen máximo de gas desorbido (mL/g)	4,8±0,6	4,0±0,9	4,5±0,4	3,2±0,5

T: Temperatura de calentamiento.

V_{CP}: Volumen de gas desorbido por el blanco de la Fm. Cerro Pelado

V_U: Volumen de gas desorbido por el blanco de la Fm. Urumaco

V_c: Volumen de gas desorbido por la muestra.

M_c: Masa de fracción a desorber.

Tabla 19. Volumen de gas desorbido por blanco (cuarzo calcinado).

T(°C)	V _{CP} (mL)	V _U (mL)	T(°C)	V _{CP} (mL)	V _U (mL)
25	0,	1,1	95	15,1	15,3
30	1,2	2,8	100	15,8	16,3
35	3,0	4,2	105	16,6	17,0
40	4,6	5,7	110	17,3	17,8
45	6	6,7	115	18,0	18,7
50	7,2	8,1	120	18,7	19,3
55	8,3	9,0	125	19,5	20,1
60	9,1	9,6	130	20,4	20,7
65	10	10,5	135	21,1	21,4
70	10,6	11,3	140	21,8	22,1
75	11,3	12,2	145	22,5	22,7
80	12	13	150	23,0	23,3
85	13,2	13,9	155	23,7	24,5
90	14,2	14,7	160	24,1	24,7

Tabla 20. Volumen de gas desorbido por el carbón total de la Fm. Cerro Pelado

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,3358		0,3034		0,32		
T(°C)	V (mL)	(V _c -V _{CP})/ m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c - V _{CP})/ m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{CP})/ m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,4	1,28	0,4	1,17	0,4	1,22	1,22
30	1,8	1,93	1,7	1,76	1,8	1,83	1,84
35	4,0	2,89	3,8	2,64	3,9	2,75	2,75
40	6,0	4,17	5,7	3,82	5,8	3,98	3,98

45	7,5	4,50	7,3	4,11	7,4	4,28	4,28
50	8,9	5,14	8,6	4,70	8,8	4,89	4,89
55	10,2	5,78	9,9	5,28	10,0	5,50	5,50
60	11,2	6,26	10,9	5,72	11,0	5,96	5,96
65	11,7	5,14	11,4	4,70	11,5	4,89	4,89
70	12,2	4,82	11,9	4,40	12,0	4,59	4,59
75	12,8	4,66	12,6	4,26	12,7	4,43	4,44
80	13,2	3,53	13,0	3,23	13,1	3,36	3,36
85	14,2	2,89	14,0	2,64	14,1	2,75	2,75
90	15,2	2,89	15,0	2,64	15,1	2,75	2,75
95	17,0	5,78	16,7	5,28	16,8	5,50	5,50
100	18,5	8,03	18,0	7,34	18,2	7,65	7,65
105	20,4	11,24	19,7	10,28	20,0	10,70	10,71
110	21,1	11,24	20,5	10,28	20,7	10,70	10,71
115	21,5	10,60	20,9	9,69	21,2	10,09	10,09
120	22,1	10,28	21,5	9,39	21,8	9,79	9,79
125	21,9	7,06	21,5	6,46	21,7	6,73	6,73
130	22,3	5,46	21,9	4,99	22,1	5,20	5,20
135	22,7	4,50	22,4	4,11	22,5	4,28	4,28
140	22,9	3,21	22,7	2,94	22,8	3,06	3,06
145	23,3	2,41	23,1	2,20	23,2	2,29	2,29
150	23,6	1,77	23,5	1,61	23,5	1,68	1,68
155	24,0	0,96	23,9	0,88	24,0	0,92	0,92
160	24,1	0,00	24,0	-0,33	24,0	-0,3	-0,21

Tabla 21. Volumen de gas desorbido por vitrinita de alta densidad de la Fm. Cerro Pelado

	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,5010	0,4998	0,2671	

T(°C)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,67	1,34	0,84	1,68	0,00	0,00	1,01
30	2,45	2,52	2,76	3,16	1,50	1,18	2,29
35	4,45	2,81	4,79	3,52	3,62	2,21	2,85
40	6,5	3,91	7,00	4,88	5,22	2,46	3,75
45	8,2	4,40	8,75	5,50	6,92	3,42	4,44
50	9,4	4,38	9,95	5,47	8,24	3,85	4,57
55	10,3	4,10	10,82	5,12	9,28	3,83	4,35
60	11,1	3,96	11,61	4,96	10,09	3,59	4,17
65	11,8	3,70	12,28	4,62	10,90	3,47	3,93
70	12,4	3,70	12,88	4,62	11,43	3,23	3,85
75	13	3,49	13,46	4,37	12,14	3,23	3,70
80	14,1	4,14	14,62	5,17	12,86	3,06	4,12
85	16,9	7,40	17,86	9,25	14,20	3,62	6,76
90	17,9	7,50	18,87	9,37	15,92	6,48	7,78
95	18,9	7,76	19,90	9,70	16,80	6,56	8,01
100	19,9	8,30	20,71	9,91	17,63	7,00	8,40
105	20,4	7,68	21,39	9,60	18,44	6,94	8,07
110	20,9	7,20	21,84	9,00	19,13	6,72	7,64
115	21,4	6,74	22,19	8,42	19,67	6,30	7,15
120	21,7	6,11	22,48	7,63	20,24	5,90	6,55
125	22,6	6,10	23,3	7,62	20,95	5,34	6,35
130	23,4	5,88	24,1	7,36	21,85	5,33	6,19
135	25	5,67	24,7	7,09	22,52	5,15	5,97
140	24,5	5,30	25,1	6,62	23,16	4,96	5,63
145	25,1	5,24	25,7	6,55	23,70	4,64	5,48
150	25,7	5,34	26,3	6,67	24,24	4,59	5,53
155	26	4,64	26,6	5,80	24,93	4,67	5,04
160	26,3	4,43	26,8	5,53	25,17	4,06	4,67

Tabla 22. Volumen de gas desorbido por vitrinita de baja densidad de la Fm. Cerro Pelado

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,4933		0,5103		0,4992		
T(°C)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,9	1,82	0	0,00	0	0,00	0,00
30	2,8	3,28	0,8	-0,74	0,7	-0,96	0,43
35	4,7	3,39	3,55	1,02	3,5	0,94	2,11
40	6,7	4,34	6,2	3,21	6,1	3,08	3,24
45	8,3	4,65	8,8	5,48	8,15	4,30	4,32
50	9,5	4,63	8,9	3,30	9,3	4,18	4,41
55	10,4	4,34	9,6	2,63	10,2	3,89	4,26
60	11,3	4,40	10,3	2,29	10,9	3,55	3,94
65	11,85	3,81	11	2,02	11,5	3,06	3,73
70	12,5	3,91	11,8	2,41	12,05	2,96	3,39
75	13	3,50	12,5	2,40	12,7	2,85	3,38
80	15,3	6,61	13,1	2,08	13,3	2,52	3,01
85	16,6	6,82	15,8	5,03	15,4	4,34	5,47
90	17,6	6,92	17,00	5,52	16,7	5,04	5,93
95	18,5	6,99	17,95	5,68	17,85	5,61	6,27
100	19,3	7,18	18,9	6,15	18,85	6,19	6,59
105	19,9	6,71	19,7	6,09	19,5	5,83	6,50
110	20,4	6,20	20,45	6,09	20,1	5,53	6,12
115	20,8	5,71	21	5,91	20,65	5,34	5,77
120	20,9	4,53	21,45	5,46	20,9	4,48	5,09
125	21,65	4,32	22,45	5,74	21	2,96	3,75
130	22,4	3,99	23,45	5,92	21,25	1,64	2,98
135	23	3,77	24,25	6,09	22,1	1,92	2,96
140	23,5	3,38	25	6,20	22,85	2,03	2,90

145	24,1	3,31	25,5	5,95	23,55	2,17	2,77
150	24,7	3,42	26,2	6,24	24,3	2,57	2,94
155	25,3	3,28	27	6,51	25	2,64	3,03
160	26	3,87	28	7,66	25,75	3,33	3,30

Tabla 23. Volumen de gas desorbido por liptinita de la Fm. Cerro Pelado.

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,4696		0,3037		0,3055		
T(°C)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _{CP})/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,0	0,00	0,3	1,00	0,0	0,00	0,50
30	1,2	0,00	2,1	2,96	1,1	-0,33	0,88
35	4,3	2,77	4,9	6,26	3,7	2,29	3,77
40	6,4	3,83	6,4	5,93	5,9	4,26	4,67
45	8,0	4,15	7,9	6,26	7,6	5,24	5,22
50	9,0	3,83	8,9	5,60	8,8	5,24	4,89
55	9,9	3,41	9,8	4,94	9,9	5,24	4,53
60	10,7	3,30	10,6	4,94	10,5	4,58	4,27
65	11,4	3,09	11,6	5,27	10,9	3,11	3,82
70	11,9	2,87	11,5	2,96	11,1	1,64	2,49
75	12,4	2,34	11,8	1,65	11,4	0,33	1,44
80	13,2	2,56	12,1	0,16	11,9	-0,33	0,80
85	14,3	2,34	13,2	-0,16	15,2	6,38	2,85
90	15,5	2,87	16,5	7,57	16,5	7,69	6,04
95	16,4	2,98	17,4	7,74	17,6	8,51	6,41
100	17,2	2,98	18,4	8,56	18,6	9,17	6,90
105	18,0	2,98	19,2	8,73	19,3	8,84	6,85
110	18,6	2,77	19,9	8,56	19,3	6,55	5,96

115	19,4	2,98	19,8	6,09	20,3	7,53	5,53
120	19,7	2,24	20,6	6,26	20,8	6,87	5,12
125	20,3	1,60	21,8	7,41	21,3	5,89	4,97
130	19,4	-2,13	22,5	6,75	22,3	6,22	3,61
135	20,0	-2,34	23,2	6,91	22,9	5,89	3,49
140	20,6	-2,56	23,7	6,26	23,6	5,89	3,20
145	21,2	-2,77	24,1	5,43	24,3	6,06	2,91
150	21,9	-2,45	24,7	5,43	24,5	4,75	2,58
155	22,6	-2,34	24,9	4,12	25,0	4,26	2,01
160	23,0	-2,24	25,0	2,96	24,2	0,36	0,36

Tabla 24. Volumen de gas desorbido por vitrinita de alta densidad de la Fm. Urumaco.

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,4003		0,3129		0,304		
T(°C)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	1,1	0,00	0	-3,52	0,7	-1,32	-1,61
30	3	0,63	1,9	-2,72	2,4	-1,15	-0,26
35	5,5	3,38	4	-0,48	4,1	-0,16	1,61
40	7,5	4,50	6,05	1,12	5,9	0,66	2,58
45	8,9	4,81	7,7	2,32	7,6	2,06	3,43
50	9,9	4,50	9	2,88	9	2,96	3,73
55	10,7	4,22	9,8	2,52	10	3,25	3,73
60	11,4	4,13	10,7	3,04	10,9	3,78	3,95
65	11,8	3,38	11,4	3,04	11,6	3,78	3,58
70	12,5	3,00	12	2,24	12,3	3,29	3,14
75	14,1	4,75	12,6	1,28	13,2	3,29	4,02
80	15,55	6,34	13,2	0,60	14,7	5,55	5,95
85	16,8	7,19	14,5	1,84	15,7	5,84	6,51

90	17,75	7,75	15,7	3,36	16,8	7,07	7,41
95	18,5	8,13	16,65	4,47	17,5	7,40	7,76
100	19,15	7,22	17,5	3,95	18,5	7,36	7,29
105	19,75	6,81	18,3	4,07	19,3	7,48	7,15
110	20,2	6,13	19	3,99	20,1	7,73	6,93
115	20,5	4,50	19,65	3,04	20,8	6,91	5,70
120	21,8	6,28	20,2	2,92	21,5	7,28	6,78
125	22,6	6,38	20,5	1,44	22,2	7,07	6,72
130	23,3	6,44	20,6	-0,40	22,8	6,83	6,63
135	23,9	6,25	21,2	-0,64	23,5	6,91	6,58
140	24,4	5,78	21,8	-0,92	24,1	6,62	6,20
145	24,9	5,50	22,4	-0,96	24,7	6,58	6,04
150	25,5	5,50	23	-0,96	25,3	6,58	6,04
155	26,5	5,08	23,55	-2,93	26,3	6,03	5,56
160	26,8	5,34	24,15	-1,64	26,7	6,70	6,02

Tabla 25. Volumen de gas desorbido por vitrinita de baja densidad de la Fm. Urumaco.

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,3052		0,3213		0,302		
T(°C)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- Vu)/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	-3,60	0	0,00	1,1	0,00	-1,80
30	1,05	-5,57	1,4	0,93	3	0,83	-1,27
35	3	-3,77	3,8	3,27	5	2,81	0,77
40	5	-2,29	6	5,76	6,9	3,97	2,48
45	6,5	-1,56	7,75	6,38	8,5	5,05	3,29
50	8,1	0,00	8,85	5,84	9,8	5,63	3,82
55	9,3	0,94	9,8	5,29	10,35	4,43	3,55

60	10,25	1,64	10,6	4,94	10,9	3,81	3,46
65	11,1	2,13	11,3	4,82	11,4	3,15	3,37
70	11,9	1,97	11,9	4,51	12	2,32	2,93
75	12,6	1,31	12,55	3,89	13,6	4,64	3,28
80	13,35	1,11	13,35	3,58	14,75	5,75	3,48
85	15	3,52	16	9,30	15,75	6,04	6,29
90	16	4,42	17,2	10,19	16,55	6,29	6,97
95	16,9	5,41	18,3	11,36	17,35	6,95	7,91
100	17,8	5,04	19,15	12,14	18	5,75	7,64
105	18,5	4,83	20	11,63	18,7	5,55	7,34
110	19,35	5,24	20,5	10,82	19,3	5,13	7,06
115	20	4,26	21,25	10,89	20	4,30	6,49
120	20,7	4,63	21,8	9,65	20,95	5,50	6,59
125	21,4	4,42	22,7	10,62	21,7	5,46	6,84
130	22,1	4,51	23,5	10,74	22,35	5,38	6,87
135	22,8	4,59	24,2	10,82	23	5,30	6,90
140	23,35	4,14	24,9	10,89	23,5	4,68	6,57
145	24	4,26	25,5	10,62	24	4,30	6,40
150	24,7	4,59	26,2	10,89	24,4	3,64	6,37
155	25,25	2,57	26,85	11,05	25	1,77	5,13
160	25,85	3,89	27,4	9,13	25,4	2,44	5,15

Tabla 26. Volumen de gas desorbido por liptinita de la Fm. Urumaco.

	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,3092		0,3101		0,2996		
T(°C)	V (mL)	(Vc- V _U)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _U)/mc (mL/g)	V (mL)	(Vc- V _U)/mc (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0,00
30	1,2	0,32	0	-3,55	1	-0,33	-0,01

DESORCIÓN DE GASES ASOCIADOS A LAS FRACCIONES MACERALES VITRINITAS Y LIPTINITAS EN CARBONES DE DIFERENTE RANGO Y ORIGEN

35	3,15	1,29	2	-2,42	3,1	1,17	1,23
40	5,15	3,23	4,2	0,16	5,4	4,17	3,70
45	6,8	3,56	6	0,97	6,7	3,34	3,45
50	8	3,32	7,6	2,02	7,8	2,75	3,03
55	9,1	3,23	8,5	1,29	8,7	2,00	2,62
60	10,1	3,52	9,5	1,57	9,6	1,96	2,74
65	11,2	4,69	10,1	1,13	10,6	2,84	3,76
70	11,8	4,37	10,7	0,81	11,2	2,50	3,43
75	12,6	4,20	11,4	0,32	12,2	3,00	3,60
80	13,35	3,72	12	-0,64	14,15	6,51	5,11
85	14,8	5,78	13,1	0,28	15,3	7,64	6,71
90	16	6,71	14	0,24	16,3	7,93	7,32
95	17,1	7,92	15	1,13	17,25	8,68	8,30
100	18	8,89	15,8	1,77	18,05	9,35	9,12
105	18,8	8,21	16,5	0,77	18,8	8,47	8,34
110	19,5	8,00	17,2	0,56	19,5	8,26	8,13
115	20,2	7,92	17,85	0,32	20,05	7,68	7,80
120	20,9	7,12	18,35	-1,13	20,8	7,01	7,06
125	21,3	6,51	18,5	-2,54	21,5	7,38	6,95
130	21,75	5,50	19	-3,39	22,2	7,18	6,34
135	22,35	5,26	19,5	-3,95	22,85	7,09	6,17
140	23	5,17	20,05	-4,35	23,5	7,01	6,09
145	23,6	4,89	20,6	-4,80	24,1	6,72	5,80
150	24,2	4,85	21,2	-4,84	24,6	6,34	5,60
155	24,8	4,85	21,7	-5,16	25,2	6,34	5,60
160	26	4,96	22,15	-7,47	26,4	6,45	5,71