

EFFECTO DEL TRATAMIENTO ÁCIDO SOBRE LA DESPOLIMERIZACIÓN DEL CARBÓN DE NARICUAL CON SOLVENTES NO CONVENCIONALES

Adriana GAMBOA¹, Manuel MARTÍNEZ², Grony GARBÁN², Carlos ÁLVAREZ¹ & Norys RODRÍGUEZ¹

¹Departamento de Química, Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná. Carretera Cumaná-Cumanacoa, Km.4.Cumaná, estado Sucre. Cumaná 6101. Correo-e: adrianacgam@gmail.com ²Centro de Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Av. Los Ilustres, Los Chaguaramos, Caracas, 1040

RESUMEN

Con la finalidad de analizar el efecto del tratamiento ácido sobre la despolimerización del carbón de Naricual, se trató 6 g con HCl entre 0,01-10 mol/L. Luego de filtrar se conservó el filtrado, el carbón se lavó y secó. Se usó 3 g del carbón tratado para determinar el contenido de cenizas por la norma COVENIN 1646-80 y 1g se sometió a extracción Soxhlet por 12h con dimetilformamida. Se consideró la muestra tratada con HCl 1 mol/L para analizar la influencia del tiempo de extracción (1-12h). Para la fracción orgánica extraída se generaron espectros de IR-TF. Se determinó la concentración de Ca⁺² y Fe⁺² (absorción atómica); Na⁺ y K⁺ (emisión atómica). Los resultados indican que el tratamiento previo con HCl produjo un incremento en el porcentaje de la fracción orgánica (por la remoción de metales asociados al carbón: Na⁺, K⁺, Ca⁺², Fe⁺² y otros); y proporcional a la concentración del ácido empleada, así como una disminución en el contenido de cenizas. El tiempo de extracción influyó de forma directa en el porcentaje extraído (R²=0,9289), lográndose la estabilización a 8h. La remoción de los metales asociados a los grupos carboxilatos no es determinante en este caso y se deben considerar otras asociaciones posibles.

Palabras clave: carbón mineral, desmineralización, fracción orgánica

ABSTRACT

In order to analyze the effect of acid treatment on depolymerization Naricual coal was treated 6 g of coal with HCl (0.01 to 10 mol/L). The solution was filtered and the filtrate was retained. The coal was washed and dried. 3 g were then used to determine treated coal ash content (COVENIN 1646-80) and 1g of coal treated was extracted with Soxhlet system for 12h with dimethylformamide. We considered the sample treated with 1 M HCl to analyze the influence of extraction time (1-12h). FTIR spectra were generated for the organic fraction extracted. It was determined contents of Ca⁺² and Fe⁺² (atomic absorption), Na⁺ and K⁺ (atomic emission). The results indicate that pretreatment with HCl resulted in an increase in the percentage of extractable fraction (by the removal of metals associated

with the coal: Na⁺, K⁺, Ca⁺², Fe⁺² and others), and proportional to the concentration of acid used. The extraction time was influenced directly by the percentage extracted (R²=0.9289), up to stabilization (8 hours). The removal of metals associated with the carboxylate groups is not determinative in this case and must consider other possible associations.

Keywords: coal, desmineralization, organic fraction

INTRODUCCIÓN

El rendimiento de extracción para carbón con solventes habituales es menor de 20%. Es por ello, que la conversión del carbón en materiales solubles a través de procesos económicos como la despolimerización, es uno de los pasos iniciales de la licuefacción del carbón que abre nuevas expectativas a la posibilidad de sacar provecho a esa tecnología (TAKANOHASHI & IINO, 1995; MIURA *et al.*, 2001). En este aspecto, se conocen estudios de extracción con solventes orgánicos para establecer las condiciones óptimas, tiempo de extracción, tratamientos previos y uso de aditivos para obtener los mejores rendimientos de extracción de carbón (MESCI, 2001; YAGMUR *et al.*, 2005, GAMBOA *et al.*, 2007; GAMBOA *et al.*, 2008).

Los resultados publicados en la literatura especializada (por ejemplo, SHARMA & SINGH, 1995; TAKANOHASHI *et al.*, 1996; PANDE & SHARMA, 2002; OKUDA *et al.*, 2004; YAGMUR *et al.*, 2005, entre muchos otros) revelan, que el carbón de partida utilizado, condiciona los rendimientos de extracción obtenidos; así, extracciones óptimas en un carbón, dan resultados pobres en otros. Las razones de esta dependencia de los ensayos de despolimerización con la identidad del carbón deben buscarse en las diferencias en madurez, composición petrográfica, química, y en las impurezas minerales que catalizan o inhiben determinadas reacciones de despolimerización (BALZA, 2006). Ciertas operaciones previas, efectuadas sobre el carbón antes de ser sometido a la extracción, parecen favorecer los rendimientos. En tal sentido, se ha reportado que la desmineralización previa del carbón ocasiona un incremento de leve a pronunciado en la cantidad de material extraído (LI *et al.*, 2004; MESCI *et al.*, 2001). En vista de la escasa información que se tiene sobre el comportamiento de los

carbones venezolanos en experiencias de despolimerización con tratamientos previos, se realizaron varios ensayos en el carbón de la Formación Naricual, estado Anzoátegui, con el fin de evaluar el efecto del tratamiento ácido sobre los rendimientos de extracción.

MÉTODOLÓGÍA

Se recolectaron muestras de carbón mineral directamente en afloramientos ubicados en la mina Naricual, las muestras se lavaron con agua corriente para eliminar restos de impurezas tales como sales y arcillas. Se secaron a temperatura ambiente por 24 h y se trituraron. Se pesó alrededor de 6 g del carbón pulverizado y se colocó en contacto con 100 mL de solución de HCl a diferentes concentraciones (0,01 mol/L; 0,1 mol/L; 1,0 mol/L; 10 mol/L). Se digestó con agitación a temperatura ambiente durante 36 h (12 h con agitación continua, 12 h sin agitación y 12 h de agitación simple). Se separó el extracto ácido por filtración simple, lavando con agua desmineralizada hasta obtener un pH igual a 6. Las muestras se secaron para eliminar la humedad. Se determinó el contenido de cenizas en el carbón original y el carbón tratado según la norma COVENIN 1646-80. Para la extracción del carbón se pesó 1 g de cada muestra (carbón original y tratado con HCl) y se usó un equipo Soxhlet durante 12 h, empleando 150 mL dimetilformamida (DMF). Para la muestra tratada con HCl 1 mol/L, se realizó un ensayo en función del tiempo de extracción (1h, 4h, 6h, 8h y 12h). Cada extracto fue destilado para separar el solvente de la fracción soluble. La fracción orgánica soluble fue caracterizada, usando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF). Por último se determinó la concentración en el extracto ácido de Ca^{+2} y Fe^{+2} por absorción atómica usando óxido de lantano como supresor para determinar Ca^{+2} , mientras que las concentraciones de K^{+} y Na^{+} fueron determinadas por emisión atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 A se observa que mientras mayor fue la concentración del ácido utilizado para el tratamiento previo se obtuvieron mayores porcentajes de fracción soluble. Las diferencias fueron más notables entre los cuatro primeros ensayos, sobre todo al comparar los porcentajes de extracción del carbón sin tratamiento y el tratado con HCl 0,01 mol/L (24,43% de diferencia en el porcentaje extraído). El porcentaje de recuperación de la fracción soluble presentó un menor incremento en las muestras tratadas con HCl 1 mol/L y 10 mol/L. Por ende, se puede considerar que la primera concentración empleada es suficiente para incrementar sustancialmente la cantidad de material extraíble con DMF. Para el tiempo de extracción (figura 1B) se tiene que entre 1 a 8 h existe una mayor linealidad y proporcionalidad entre el

porcentaje de extracción y el tiempo, mientras que la diferencia del porcentaje de rendimiento entre 8h y 12h es apenas de 5,39%, lo que evidencia que a partir de 8 h el proceso de extracción tiende a equilibrarse, esto pudo observarse experimentalmente durante la extracción, puesto que después de las 8 horas el solvente mostró una coloración clara.

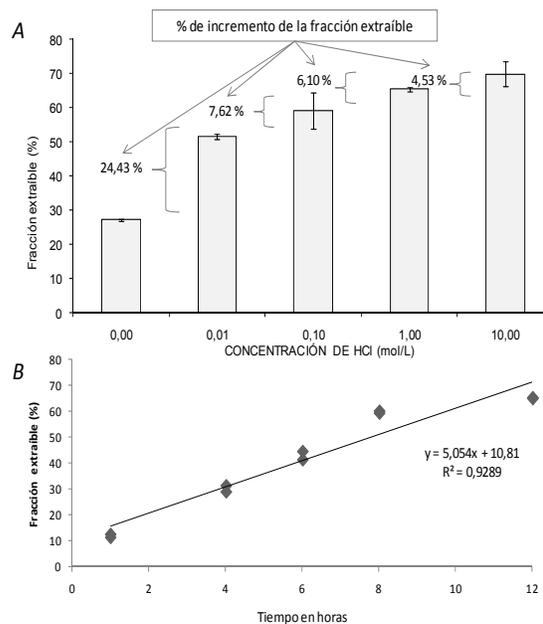


Fig. 1. A: porcentaje de la fracción soluble de carbón en DMF, en función de la concentración de HCl. B: porcentaje de la fracción soluble de carbón tratada con HCl 1 mol/L en DMF, en función del tiempo de extracción.

El incremento en los porcentajes de extracción con el tratamiento ácido previo sugiere que los iones removidos durante la desmineralización juegan un papel preponderante sobre las asociaciones moleculares que impiden que el solvente extraiga una mayor cantidad de material. Al remover los iones presentes en el carbón, quedan libres los puntos polares con los que se hallaban enlazados, pudiendo ahora el solvente interactuar.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en la figura 2, donde se observa como el incremento de la concentración del ácido utilizado en el tratamiento previo influye en la disminución de la cantidad de cenizas en el carbón (de aproximadamente 3,5% a 1,5%) debido a la eliminación de cationes que forman parte principal de los minerales de arcilla. De hecho, se ha reportado que la aplicación de desmineralización remueve Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} y Na^{+} del carbón (MESCI *et al.*, 2001; LI *et al.* 2004).

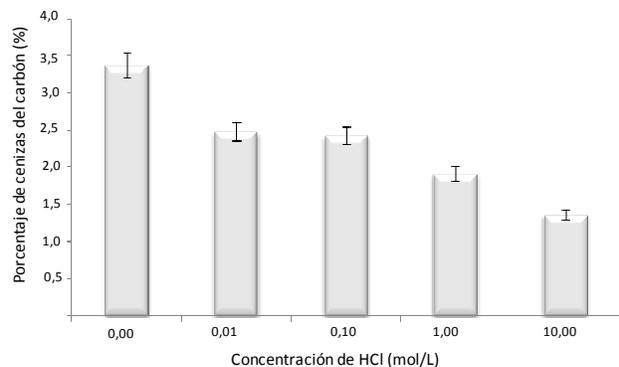


Fig. 2. Porcentaje de cenizas en el carbón sin tratamiento y tratado en función de la concentración de HCl.

La tabla 1 muestra el contenido de los metales en el carbón sin tratar y los iones removidos para cada una de las concentraciones utilizadas.

En cuanto a la concentración de metales extraída en el proceso de desmineralización se observa que los metales

que presentaron mayores porcentajes de remoción fueron Ca^{+2} y Fe^{+2} . Aunque no fue posible eliminar en su totalidad todos los iones presentes en las muestras. Esto podría ser debido a que estos iones pueden estar asociados a minerales de arcilla que son sólo parcialmente disueltos incluso con HCl a temperatura de ebullición (MESCI *et al.*, 2001). Los iones Na^+ y K^+ presentaron un comportamiento similar puesto que se remueve mayor cantidad de estos para las concentraciones de 1 y 10 mol/L. Sin embargo, en el caso de Ca^{+2} se remueve mayor cantidad a bajas concentraciones de ácido (0,01 mol/L). La cantidad extraída de Ca^{+2} se hace constante independientemente del incremento de la concentración del ácido utilizado en el tratamiento previo (0,1-10 mol/L). En el caso de Fe^{+2} se obtuvo mayor remoción para 1 mol/L. La diferencia en la remoción de iones en función de la concentración del ácido se ve afectada por la asociación de los metales en la matriz inorgánica del carbón.

Tabla 1.- Contenido de metales en el carbón mineral sin tratamiento y de los iones removidos en el tratamiento ácido previo en mg/g de carbón

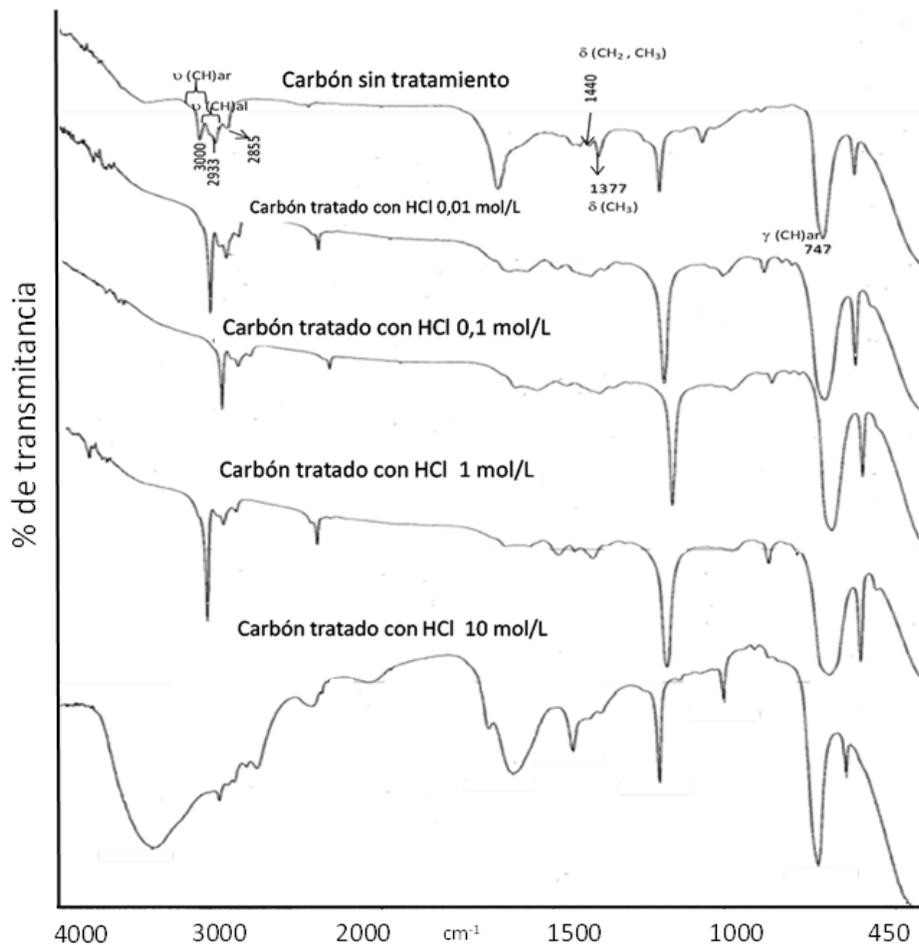
M^{+n}	CST	C+A1	C+A2	C+A3	C+A4
Na^+	4,65±0,09	0,17±0,02	0,15±0,05	0,34±0,08	0,54±0,09
K^+	0,72±0,05	0,04±0,01	0,039±0,004	0,13±0,04	0,11±0,02
Ca^{+2}	4,4±0,1	1,7±0,3	1,1±0,2	1,3±0,1	1,3±0,1
Fe^{+2}	52 ±4	12 ±3	10 ± 2	27 ± 2	15 ± 3

Leyenda: M^{+n} =iones, CST=carbón sin tratamiento, C+A1=Carbón tratado con HCl 0,01 mol/L, C+A2=Carbón tratado con HCl 0,1 mol/L, C+A3=Carbón tratado con HCl 1 mol/L, C+A4=Carbón tratado con HCl 10 mol/L

La figura 3 muestra los espectros IR para el carbón no tratado y para cada una de las muestras tratadas con ácido. Se observa la presencia de bandas entre 3100-2980 cm^{-1} que corresponden al estiramiento C-H aromático.

El incremento relativo del área de esta banda con la concentración del ácido, aunado a la disminución relativa en las bandas 2980-2760 cm^{-1} (estiramiento alifático CH_3 , CH_2 , CH) y 2855 cm^{-1} (estiramiento simétrico CH_2) indica que a medida que aumenta la concentración del ácido en el proceso de desmineralización se obtiene un extracto orgánico enriquecido en compuestos aromáticos. Se ha reportado en investigaciones anteriores que los ácidos carboxílicos puede asociarse con los metales y que al ser estos

últimos removidos o intercambiados se mejora la extracción del carbón (LI *et al.*, 2004). Por otra parte, la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos (1700-1665 cm^{-1}) presente en los carbones de bajo rango se ve solapada con una banda de absorción centrada en 1600 cm^{-1} , asignada a enlace C=C de anillo aromático. Para este estudio no se observa la presencia de las bandas referidas sino un pequeño hombro que aumenta significativamente para la muestra tratada con ácido 10 mol/L. Esto concuerda con lo reportado para carbones bituminosos, lo cuales poseen bajo contenido de ácidos carboxílicos. Por lo tanto, además de los grupos carboxilatos de metales, pueden existir en este carbón otras formas en las que se encuentren los iones Ca^{+2} , Na^+ , K^+ .



Leyenda: ar (aromático), al (alifático), ν (estiramiento), δ (deformación en el plano), γ (deformación fuera del plano)

Fig. 3. Espectros IR de la fracción extraíble correspondientes al carbón sin tratar y al carbón tratado con HCl).

CONCLUSIONES

El tratamiento ácido previo influye en la cantidad de fracción soluble en DMF del carbón de Naricual. La concentración del ácido empleado también afecta el rendimiento de extracción, mejorando considerablemente a medida que aumenta la concentración.

La cantidad de fracción soluble extraída aumenta en función del tiempo mostrando una estabilización para 8 horas.

Se observa la remoción de los metales Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Fe^{+2} por medio del tratamiento ácido, siendo Ca^{+2} y Fe^{+2} los principalmente removidos.

Los espectros IR indican que al aumentar la concentración del ácido se obtiene en el extracto orgánico mayor aromaticidad.

La remoción de los metales asociados a los grupos carboxilatos no es determinante en este caso y se debe considerar otras asociaciones posibles.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue financiado por el FONACIT a través del proyecto G-2005000438.

BIBLIOGRAFÍA

- BALZA L. 2006. *Evaluación del rendimiento de extracción con solventes orgánicos en carbones venezolanos térmicamente tratados*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 85 p.
- COVENIN. 1980. Norma Venezolana 1646-80: Carbón. Determinación de las cenizas. 7 p.
- GAMBOA A., M. MARTÍNEZ & G. GARBÁN. 2007. Evaluación de condiciones óptimas de extracción de productos solubles en el carbón de Naricual estado Anzoátegui. *Memorias del VIII Congreso Venezolano de Química*. Caracas: Universidad Central de Venezuela

- GAMBOA A., M. MARTÍNEZ & G. GARBÁN. 2008. Estudio de los productos obtenidos de la despolimerización del carbón de Naricual con tratamiento ácido previo. *Memorias XIV Congreso Venezolano de Geofísica / I Simposio Venezolano de Geoquímica*. Caracas: Hotel Meliá.
- LI C., T. TAKANOHASHI, T. YOSHIDA, I. SAITO, H. AUKI & K. MASHIMO. 2004. Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production. *Fuel*, 83: 727.
- MESCI N., A. SENELT, T. TOGRUL, & A. OLCAY. 2001. Effect of acid treatment on volumetric swelling ratios of coals. *Turk, J Chem*, 25: 397-403.
- MIURA K., M. SHIMADA, K. MAE, & H. YOO. 2001. Extraction coal below 350°C in flowing non polar solvent. *Fuel*, 80: 1573-1582.
- OKUDA K., M. UMETSU, T. SEIICHI & T. ADSCHIRI. 2004. Disassembly of lignin and chemical recovery - rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures. *Fuel Processing Technology*, 85: 803 - 813.
- PANDE S. & D. SHARMA. 2002. Ethylenediamine-assisted solvent extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone: synergistic effect of ethylenediamine on extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidinone. *Energy & Fuels*, 16: 194-204.
- SHARMA D. & S. SINGH. 1995. Extraction of Assam coal through stepwise alkali treatment under ambient pressure conditions. *Fuel Processing Technology*, 45: 11-25.
- TAKANOHASHI T. & M. IINO. 1995. Investigation of associated structure of Upper Freeport coal by solvent swelling. *Energy & Fuels*, 9:788-793.
- TAKANOHASHI T., T. YANAGIDA & M. IINO. 1996. Extraction and swelling of low rank coals with various solvents at room temperature. *Energy & Fuels*, 10: 1128-1132.
- YAGMUR E., E. SIMSEK, Z. AKTAS & T. TOGRUL. 2005. Effect of demineralization process on the liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwave energy: determination of particle size distribution and surface area. *Fuel*, 84: 2316-2323.