UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS-FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
POST-GRADO EN GEOQUÍMICA

MOVILIZACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS POR LIXIVIACIÓN DEL CARBÓN EN DISTINTOS ESTADOS DE MADUREZ

Tesis Doctoral presentada ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por la MSc. Katya Cecilia Reategui Palomino para optar al título de Doctora en Ciencias Mención Geoquímica

Caracas, 2008

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN GEOQUÍMICA

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la tesis doctoral, presentada por la **M. Sc. KATYA CECILIA REATEGUI PALOMINO**, cédula de identidad Nº 15.725.136, bajo el título **"MOVILIZACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS POR LIXIVIACIÓN DEL CARBÓN EN DISTINTOS ESTADOS DE MADUREZ"**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de Doctora en Ciencias Mención: Geoquímica, dejan constancia de lo siguiente:

1º Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día lunes 08 de diciembre de 2008, a las 9:00 a.m. para que la M. Sc. Reategui lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el salón de seminarios Dr. "Augusto Bonazzi" del Instituto de Ciencias de la Tierra, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a lo dispuesto en los artículos 46, 50, 51, 52, y 53 del Reglamento de Estudios de Postgrado vigente.

2° Finalizada la defensa pública de la tesis doctoral, **el jurado decidió aprobarlo por unanimidad** por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto el jurado estimó que la obra examinada constituye un aporte al conocimiento de los procesos de lixiviación de especies metálicas y compuestos orgánicos en series de maduración de turba y carbón, que contribuye a sentar las bases a futuros estudios de este tipo con otros materiales orgánicos.

En fe de lo cual se levanta la presente acta a los ocho días de mes de diciembre de 2008, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado, el tutor Dr. Manuel Martínez S.

Dra. Liliana López
C. I. 4.824.562
Facultad de Ciencias, UCV.

Dra. Carmen Infante
C.I. 4.054.915
Universidad Simón Bolívar.

Dr. Jesús Paulino Betancourt
C.I. 6.508.770
Facultad Ciencias, UCV.

Dra. Olga Rey
C. I. 4.884.307
Facultad de Ingeniería, UCV.

Dr. Manuel Martínez S.
C. I. 5.312.898
Facultad de Ciencias, UCV.
Tutor

AGRADECIMIENTOS

A continuación deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

A mi tutor, por tercera vez, Dr. Manuel Martínez por su apoyo, confianza y asesoría constante a lo largo de este tiempo, ninguna palabra es tan completa para describir la inmensa admiración que siento hacia su persona tanto como ser humano como intachable profesional.

A los profesores José Vicente Gutiérrez, Williams Meléndez, Laura Piñero y Carlos Barrios por ayudar en la recolección de las muestras y su apoyo en todo momento. Un especial agradecimiento a mis amigos Laura y Carlos por compartir y comprender tanto los momentos gratos como los no tan gratos en estos últimos tres años, han sido pilares fundamentales de mi crecimiento personal y profesional, gracias.

A la profesora Liliana López por su apoyo y por sus consejos en cada una de las etapas del post-grado, su labor incansable me ha brindado muchas oportunidades en mi desarrollo profesional, con su ayuda fue posible obtener resultados de suma importancia en esta investigación.

Al personal de los laboratorios de Geoquímica Orgánica y de ICP- OES, profesores, técnicos, tesistas y pasantes que de una u otra forma han colaborado en algún momento al desarrollo de esta Tesis. A mi compañera de plan de formación y amiga constante durante los buenos y malos momentos dentro y fuera del país, Paty gracias por brindarme tu hombro, tu sonrisa y toda tu energía en cada paso que hemos dado juntas.

A las siguientes instituciones: El Instituto de Ciencias de la Tierras, por las instalaciones, los equipos y la infraestructura necesaria para el desarrollo del presente trabajo; al CDCH por el financiamiento mediante el proyecto individual Nº 03-00-5887-2005 y 2007; al laboratorio de Análisis de Carbón y Rocas Generadoras de Petróleo de la Universidad Federal de Río Grande del Sur, en la persona del Dr. Wolfgang Kalkreuth por su gran colaboración en el análisis petrográfico.

Por último, quiero dar el mayor de estos agradecimientos a mi familia, por su infinita paciencia y comprensión al aceptar que gran parte de mi tiempo estuviera dedicado a esta labor, además a mis amigos a los cuales les pude apenas regalar pocas horas en este último año, gracias por permanecer constantes.

El peldaño de una escalera no esta hecho para descansar sobre él, sino únicamente para sostener un pie del hombre el suficiente tiempo para permitirle poner el otro mucho más alto.

Thomas Huckey

RESUMEN

Esta investigación tuvo como finalidad evaluar la movilidad de los elementos traza y compuestos orgánicos en los procesos de transformación de la materia orgánica hasta carbón, para estudiar la dependencia de su lixiviación al ambiente exógeno con el rango y con el origen. Para ello muestras de turba del parque nacional Morrocoy fueron sometidas a hidro-pirólisis. Los productos fueron caracterizados mediante los siguientes ensayos: análisis elemental, concentración (%) de carbono, reflectancia de vitrinita, cuantificación de fenoles (por técnicas espectrofotocolorimétricas) y cuantificación de metales (por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma inducida). Posteriormente, los productos de maduración fueron sometidos a procesos de lixiviación con soluciones de pH 2 y 5. Una fracción de esta solución fue dispuesta para la determinación de metales. El resto fue sometido a extracción de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP), los cuales fueron analizados con cromatografía de gases – espectroscopía de masas.

Fue obtenida una serie de maduración de material carbonáceo cuya madurez va desde turba, pasando por lignito, hasta carbón bituminoso alto volátil. Durante el proceso de maduración ocurrió el enriquecimiento de ciertos metales, sobre todo de los asociados a fases menos solubles y más estables, como Al, Fe, Ni, Cr, Mn y Cu. El comportamiento de los metales refleja la pérdida gradual de fases volátiles y solubles a medida que aumenta la temperatura. Además, refleja el comportamiento en pulsos, del proceso de maduración. Al ser expuestos los productos de la maduración artificial, metales como Ca, Mn, Sr y Ni, presentan mayor disponibilidad en el ambiente exógeno y esta disposición aumenta con el aumento del rango del carbón obtenido. Los metales Fe, Cu, Mg, Cr y Al podrían asociarse a fases minerales finamente dispersas en la materia orgánica lo cual los hace menos lábiles. El pH ácido propicia el aumento del porcentaje de lixiviación para casi todos los metales estudiados. Fueron identificados poliaromáticos de 3, 4, 5 y 6 anillos: fenantreno, metilfenantreno, dibenzotiofeno, benzotiofenos, fluoreno, pireno, fluoranteno, benzoantraceno, perileno y/o benzo(a) pireno y/o benzo(k) fluoranteno; la presencia de compuestos de 4 y 5 anillos se favorece con la madurez. El patrón de lixiviación responde, en gran medida, a la especiación elemental final, que adopta el metal en el proceso de maduración. A su vez, ésta depende no sólo de la fuente original del metal sino de las asociaciones y reacciones que pueda sufrir con otras fases minerales y orgánicas; además del tiempo de reacción.

CONTENIDO

Página

INTRODUCCIÓN 1

OBJETIVO GENERAL 4

OBJETIVO ESPECIFICO 4

MARCO TEÓRICO 5

PROCESOS DIAGENÉTICOS DE LA MATERIA ORGÁNICA 6

TURBIFICACIÓN 7

CARBONIFICACIÓN 13

Carbonificación bioquímica 14

De turba a lignito 14

Carbonificación geoquímica 17

De lignito a sub-bituminoso y bituminoso 18

GEOQUÍMICA DEL CARBÓN 21

GEOQUÍMICA ORGÁNICA DEL CARBÓN 21

GEOQUÍMICA INORGÁNICA DEL CARBÓN 25

MACERALES EN EL CARBÓN: PETROGRAFÍA ORGÁNICA 32

TÉCNICAS DE MADURACIÓN ARTIFICIAL: PIRÓLISIS 36

ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN 40

LIXIVIACIÓN DE METALES 43

LIXIVIACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES 49

MATERIAL CARBONÁCEO PARENTAL: MANGLE 55

PARTE EXPERIMENTAL 58

ACTIVIDADES DE CAMPO 59

ETAPA DE LABORATORIO 59

MADURACIÓN ARTIFICIAL 61

ANÁLISIS INMEDIATOS 62

ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO 62

DETERMINACIÓN DE REFLECTANCIA DE VITRINITA 64

PROCESO DE LIXIVIACIÓN 64

ANÁLISIS DE METALES 65

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES 65

CUANTIFICACIÓN DE FENOLES EN EL RESIDUO ACUOSO DE LA PIRÓLISIS 69

RESULTADOS Y DISCUSIONES 70

DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL MADURADO 71

ANÁLISIS INMEDIATOS 72

SUMARIO DE LOS ANÁLISIS INMEDIATOS 75

ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO 77

SUMARIO DE LOS ANÁLISIS DE CARBONO 78

DETERMINACIÓN DE REFLECTANCIA DE VITRINITA 80

SUMARIO DE REFLECTANCIA DE VITRINITA 84

ANÁLISIS DE METALES 85

DETERMINACIÓN DE METALES EN LOS PRODUCTOS DE MADURACIÓN 85

DETRMINACIÓN DE METALES EN LOS PRODUCTOS DE LIXIVIACIÓN 99

Determinación de metales en la fracción lixiviada con solución amortiguadora pH 5 99

Determinación de metales en la fracción lixiviada con HCl pH 2 114

SUMARIO DE LOS ANÁLISIS DE METALES 124

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES (HAP) 127

DETRMINACIÓN DE HAP EN LA FRACCIÓN LIXIVIADA CON BUFFER pH 5 127

DETERMINACIÓN DE HAP EN LA FRACCIÓN LIXIVIADA CON HCl pH 2 131

SUMARIO DEL ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS 132

DETERMINACIÓN DE FENOLES 134

SUMARIO DEL ANÁLISIS DE FENOLES 136

EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LA TÉCNICA DE MADURACIÓN 137

MODELO GEOQUÍMICO DEL PROCESO DE MADURACIÓN 139

MODELO GEOQUÍMICO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN EN AMBIENTE SUPERFICIAL 142

CONCLUSIONES 147

RECOMENDACIONES 150

BIBLIOGRAFÍA 152

APÉNDICES 161

ÍNDICE DE APÉNDICES

		Página
Apéndice 1	Tabla del grado de enriquecimiento para las los residuos del proceso de maduración	160
Apéndice 2	Tabla de correlación para el grado de enriquecimiento	161
Apéndice 3	Tablas de porcentaje de lixiviación	162
Apéndice 4	Fragmentogramas de los extractos orgánicos obtenidos de las soluciones lixiviadas	164
Apéndice 5	Reflectancias calculadas en los ensayos a 72 h	178

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura Nº 1	Depósitos de turbas: A: reotróficos; B: ombrotróficos	9
Figura Nº 2	Reacciones propuestas para la transformación de unidades de lignina hasta carbón sub-bituminoso	12
Figura Nº 3	Esquema general de los cambios estructurales y composicionales que sufre la turba al transformarse en los diferentes rangos de carbón	13
Figura Nº 4	Variación en los grupos funcionales que contienen oxigeno con el contenido de carbón, en los diferentes rangos de madurez	20
Figura Nº 5	Principales hidrocarburos aromáticos polinucleares encontrados en sedimentos	22
Figura Nº 6	Tabla resumen de los parámetros de madurez evaluados por la ASTM	35
Figura Nº 7	Espectros de masas de algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares de interés para este estudio	52
Figura Nº 8	Mapa geográfico que muestra la zona de muestreo del material parental empleado en este estudio	57
Figura Nº 9	Esquema experimental general	60
Figura Nº 10	A) entrada al caño, vista de la vegetación predominante; B) zona de muestreo	61
Figura Nº 11	A) Fotografía de reactor inoxidable con arandela de teflón en la tapa; B) Montaje del sistema de calentamiento empleado	63

Figura Nº 12	**Esquema TCLP a) Determinación del fluido extractor b) Esquema del proceso de extracción para no-volátiles**	**66**
Figura Nº 13	**Fotografía de fragmentos originados de la maduración artificial de la turba, en condiciones de 72 h x 300 ºC**	**71**
Figura Nº 14	**A) Distribución de los parámetros de análisis inmediatos para los ensayos de 72 h. B) Resultados para los ensayos de 24 h**	**73**
Figura Nº 15	**Fotografía de granos de vitrinita, en la turba original, vista al microscopio petrográfico**	**82**
Figura Nº 16	**Fotografía de granos de semi-fusinita, con inclusiones de pirita, vista al microscopio petrográfico.**	**82**
Figura Nº 17	**Fotografía de granos de inertinita, vista al microscopio petrográfico; obsérvese los granos de materia mineral dentro de los fragmentos del maceral**	**83**
Figura Nº 18	**Gráficos de abundancia de los metales analizados, en la muestra original y en los diferentes productos de maduración, a 24 h y a 72 h**	**87**
Figura Nº 19	**Gráficas del grado de enriquecimiento en función de la temperatura, para 72h**	**89**
Figura Nº 20	**Gráficas del grado de enriquecimiento en función de la temperatura, para 24h**	**92**
Figura Nº 21	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 72h**	**102**
Figura Nº 22	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 24h.**	**105**
Figura Nº 23	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, en los carbones estudiados y en sus productos de maduración**	**112**
Figura Nº 24	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 72h**	**117**

Figura Nº 25	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 24 h**	**120**
Figura Nº 26	**Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, en los carbones estudiados y en sus productos de maduración.**	**123**
Figura Nº 27	**Ejemplo de fragmentograma obtenido en el análisis de HAP. Muestra de carbón bituminoso alto volátil madurada a 250ºC X 72h y lixiviada en solución buffer**.	**128**
Figura Nº 28	**Curva de calibración para fenoles métodos fotocolorimétrico**	**135**
Figura Nº 29	**Modelo que simula el proceso de maduración generalizado inferido a partir del estudio de la serie de maduración obtenida. Los valores de temperatura y profundidad son aproximaciones tomadas de referencias bibliográficas**	**140**
Figura Nº 30	**Modelo del proceso de lixiviación bajo condiciones de lluvia a pH entre 5 y 6**	**143**
Figura Nº 31	**Modelo del proceso de lixiviación bajo condicones de lluvia ácida, pH entre 3 y 2**	**144**

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla Nº 1	Principales iones moleculares analizados	48
Tabla Nº 2	Resultados de los análisis inmediatos	72
Tabla Nº 3	Resultados de los análisis del % de Carbono (sobre base seca, s.b.s)	77
Tabla Nº 4	Valores de Reflectancia máxima determinados	80
Tabla Nº 5	Concentraciones de metales determinados por OES-ICP (s.b.s)	86
Tabla Nº 6	Concentraciones de los metales analizados, en los productos de lixiviación en la solución buffer (s.b.s)	101
Tabla Nº 7	Concentraciones de los metales analizados, en los productos de lixiviación en la solución a pH = 2	116
Tabla Nº 8	Iones moleculares utilizados para la identificación de HAP en los productos de lixiviación	128
Tabla Nº 9	Concentración de fenoles totales en el residuo acuoso de los ensayos de pirólisis	135
Tabla Nº 10	Reproducibilidad de la técnica de maduración artificial	138

INTRODUCCIÓN

Ciertos metales y compuestos orgánicos están presentes en el ambiente acuático. Algunos de éstos son tóxicos y carcinogénicos. Los contaminantes de origen natural pueden derivarse de la descomposición de plantas, de flujos de agua que atraviesan rocas conteniendo combustibles fósiles, como carbón y petróleo y del transporte aéreo de productos de erupciones volcánicas y de incendios forestales (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000). Es bien conocido que los carbones tienden a acumular ciertos elementos traza. Su acumulación depende del carácter geoquímico del elemento, de las condiciones de transporte y depositación del material asociado al carbón, así como de las condiciones presentes durante la maduración de la materia orgánica (Tomschey, 1991, Wang et al., 2004, Li, 2007, Syrovetnik et al., 2007, Yiwei et al., 2007, Yue y Zhao, 2008). Conocer la concentración y la forma química en la que se hallan estos elementos es importante en la evaluación de su toxicidad en los seres vivos. Por otra parte, la concentración y composición de la materia mineral es un factor importante al determinar la calidad del carbón empleado como combustible (Wüst *et al*., 2002). Así mismo, la solubilidad de compuestos orgánicos del carbón depende de su rango o madurez, del tipo de materia orgánica que le dio origen y de las condiciones físico-químicas imperantes durante su formación (Radke *et al*., 1994, Jiang *et al*., 1998, Finkelman *et al*., 2002, Orem *et al.,* 2007).

Varios estudios realizados sobre turbas recientes señalan que algunos minerales e iones inorgánicos, una vez depositados en la turba pueden ser lixiviados, alterados por ácidos orgánicos o por los microorganismos *in situ* (Given, 1984; Bailey *et al.,* 2000; Li *et al.,* 2001; Yiwei *et al.,* 2007). La movilización de los iones inorgánicos está controlada al menos por tres procesos: a) lixiviación de iones disueltos en el agua de poro original, expulsada durante compactación; b) pérdida de cationes presentes en sitios de adsorción; c) incremento en la disolución de fases inorgánicas en el último estado debido al aumento de temperatura y el incremento de acomplejamiento por ácidos orgánicos y aniones (Bailey *et al.,* 2000, Syrovetnik *et al.,* 2007; Sekine *et al.,* 2008).

Es importante determinar si los elementos potencialmente tóxicos presentes en el carbón, están: a) dentro de minerales donde ellos pueden ser parcialmente extraídos por procesos de lavado, o b) dentro de macerales o compuestos orgánicos fósiles, de los cuales son probablemente liberados sólo durante combustión (Wüst *et al.,* 2002). Igualmente, sería útil conocer los factores que condicionan la concentración y el tipo de compuestos orgánicos que pueden ser lixiviados de un carbón de rango específico. Según reglamentos de entidades internacionales de protección ambiental, hay quince elementos peligrosos asociados al carbón (Sb, As, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, P, Se, U, Th) y 16 especies de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) considerados como principales contaminantes (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000, Díaz *et al.,* 2001, Zhang *et al.,* 2004). Actualmente, algunos proyectos ambientales están enfocados hacia el estudio de la movilidad de los elementos traza provenientes de las diferentes industrias y hacia la determinación de la fuente de contaminación por compuestos orgánicos. Para el estudio de elementos inorgánicos, por ejemplo, se emplean metodologías de extracción secuencial (Wang *et al.,* 1999; Van Hereck y Vandecasteele, 2001; Praharaj *et al.,* 2002, Syrovetnik *et al.,* 2007) con soluciones ácidas a diferentes pH para obtener valores que indiquen el potencial, de los elementos y compuestos de interés, de ser adquiridos en los procesos metabólicos, evaluando su toxicidad.

Los elementos y compuestos orgánicos potencialmente tóxicos, lixiviados de los mantos y pilas de carbón, afectan el medio ambiente local, el drenaje y la vegetación. Los procesos de minería, por otra parte, emplean grandes cantidades de agua para el control del polvillo, para el lavado del carbón y para el enfriamiento de los equipos, lo cual favorece la lixiviación de considerables concentraciones de elementos y compuestos orgánicos. Las minas abandonadas, por ejemplo, representan la mayor fuente de contaminación ya que comúnmente no se toman medidas para controlar la lixiviación de las lagunas de tratamiento, una vez cesada la explotación (López y Stoertz, 2001).

Algunos de los carbones presentes en Venezuela son jóvenes y de débil coquificación, pero pueden usarse con éxito en la industria siderúrgica, mezclados con carbones importados de mayor calidad; otros son de alta calidad, bajos en cenizas y azufre lo cual los coloca con un alto potencial para uso termal (Hackley *et al.,* 2005, Hackley y Martínez, 2007). Las principales cuencas carboníferas de Venezuela son: Cuenca Carbonífera de Perijá, Táchira - Tarra, Lara – Falcón, y la Cuenca Oriental

(Escobar y Martínez, 1993). En Venezuela, la industria minera del carbón se caracteriza por ser de explotación y de exportación, y la mayoría de los yacimientos explotados son a cielo abierto y en zonas importantes a nivel ambiental, tales como parques nacionales y cabeceras de drenajes principales; por lo cual es importante tener control ambiental directamente en las zonas de extracción, evaluando los efectos tóxicos por emisión y lixiviación en las zonas cercanas a la mina. Por ejemplo, el establecimiento de minas a cielo abierto en el norte de Perijá, supuso la deforestación de vastas extensiones de selva húmeda cuya composición florística se desconoce casi totalmente; además, han sido reportados reclamos de las poblaciones cercanas a la mina, de padecer de enfermedades causadas por el polvillo y por el consumo de aguas de drenaje contaminadas con los productos de la minería (Párraga, 2007). El Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales (MARN) dirige estudios de fiscalización para el control de explotación, transporte y tratamiento de desechos en minas de carbón, sobre todo para el control de la acidez del drenaje; sin embargo, no hay estudios específicos sobre la determinación de la concentración de elementos traza y compuestos orgánicos potencialmente tóxicos.

Estudios de este tipo, para elementos mayoritarios, han sido desarrollados en países tales como China, USA, India (Orem *et al.,* 1999; Praharaj *et al.,* 2002; Zhang, *et al*., 2004; Sekine, *et al.,* 2008; Yue y Zhao, 2008), en donde el carbón es empleado como una importante fuente de energía termoeléctrica. Una de las principales dificultades al estudiar la movilidad de elementos traza y de compuestos orgánicos, es el empleo de carbones de diferente madurez y provenientes de distintas cuencas, ya que presentan concentraciones variables de estas especies.

Por consiguiente, lo ideal seria estudiar una serie de maduración de carbones de un mismo origen, lo cual es muy difícil de observar en la naturaleza; no obstante, puede ser simulado en el laboratorio. Existen trabajos relacionados con procesos de maduración artificial (Harrison, 1976; Landais y Monthioux, 1988; Landais *et al.,* 1989; Landais *et al.,* 1991; Michels y Landais, 1994; Orem *et al.,* 1999; Huang, 1996; Behar *et al.,* 2003; Yiwei *et al.,* 2007) y con experimentos de lixiviación en carbones y sus cenizas (Tomschey, 1991; Wang *et al.,* 1999; Laban y Atkin, 1999; Li *et al.,* 2001; Van Herck y Vandecasteele, 2001; Praharaj *et al.,* 2002, Dold, 2003; Yue y Zhao, 2008), sin embargo, es poco el conocimiento acerca del efecto de la variación en madurez de los carbones sobre el proceso de lixiviación o sobre la disponibilidad de los diferentes elementos traza y compuestos orgánicos (Orem *et*

al., 1999; Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000; Bailey *et al.,* 2000; Guon *et al.,* 2002; Devasahayam, 2006; Sekine *et al.,* 2008). Por tal motivo, este Trabajo Doctoral plantea como motivación, la evaluación de la distribución y concentración de elementos traza y compuestos orgánicos potencialmente tóxicos del carbón a medida que avanza el proceso de maduración y al ser expuestos al ambiente superficial. El empleo del proceso de maduración artificial permitirá comparar los datos experimentales de lixiviación con aquellos de una serie natural de referencia o de madurez equivalente para establecer la validez de la simulación. Es por ello que a continuación han sido planteados los siguientes objetivos como base a desarrollar en este estudio:

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la movilidad de los elementos traza y compuestos orgánicos en los procesos de transformación de la materia orgánica hasta carbón, mediante técnicas de maduración artificial, para estudiar la dependencia de la lixiviación de elementos y compuestos potencialmente tóxicos con el rango y con el origen del carbón.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el proceso de maduración artificial de materia orgánica de bajo rango, mediante la técnica de hidropirólisis.
- Caracterizar mediante análisis inmediatos, OES-ICP, GC-MS y técnicas de reflectancia de vitrinita, el material parental y los productos de pirólisis.
- Estudiar mediante técnicas de lixiviación el comportamiento de compuestos orgánicos y elementos traza potencialmente tóxicos, en el material parental y en los productos de pirólisis.

Los capítulos siguientes exponen las bases teóricas que sustentan los objetivos planteados en este trabajo. Contienen, entre otros aspectos, una revisión bibliográfica acerca de la geoquímica orgánica e inorgánica del carbón, procesos diagenéticos, técnicas de maduración artificial y estudios de lixiviación sobre material carbonáceo.

MARCO TEÓRICO

Las siguientes páginas resaltan aspectos teóricos de relevancia para la comprensión de los fenómenos estudiados en este trabajo. El primer punto a discutir es el proceso de maduración de la materia orgánica desde la etapa de turbificación hasta la formación de carbón bituminoso. Entre otros aspectos teóricos a discutir están, la geoquímica orgánica e inorgánica del carbón, las técnicas de laboratorio empleadas en la simulación de los procesos de maduración de materia orgánica y los métodos empleados para evaluar lixiviación y exposición de los componentes orgánicos e inorgánicos del material carbonáceo, en diferentes estados de madurez. Una serie de características acerca del material parental empleado en los experimentos realizados y la ubicación de la zona de estudio, cierran esta primera parte de la obra.

PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LA MATERIA ORGÁNICA

Muchas investigaciones han sido enfocadas en el estudio de ambientes modernos de formación de turba y en las técnicas de maduración artificial para entender mejor el proceso y los cambios de la materia orgánica, desde la depositación de la turba hasta la formación del carbón (Harrison, 1976; Landais y Monthioux, 1988; Landais *et al.,* 1989; Landais *et al.,* 1991; Michels y Landais, 1994; Orem *et al.,* 1996; Huang, 1996; Behar *et al.,* 2003). La temperatura y el tiempo se consideran, los factores más importantes que controlan la transformación de la materia orgánica de la turba a carbón; así mismo, la presión de confinamiento es considerada importante sólo para definir la temperatura de sedimentación. Experimentalmente se ha encontrado que la maduración de turba altamente degradada produce un carbón artificial que se parece al natural en composición química y estructura. La extensión de la degradación microbiana, de la materia orgánica, durante la diagénesis temprana y tardía y antes del estado inicial de madurez, parece jugar un rol importante en la determinación de la composición orgánica del carbón final (Orem *et al.,* 1996).

Diferentes estudios han permitido elucidar la estructura de carbones de distintos rangos. Entre estos, hay análisis destructivos y no-destructivos, como por ejemplo, el estudio de extractos de carbón y sus residuos al ser tratados con diferentes solventes orgánicos, por técnicas de maduración seguidas por análisis de GC/MS; también, estudios de RMN de ^{13}C. Más recientemente, el uso de la estimación de la densidad del carbón, basada en la estructura, es propuesta como una vía para evaluar la validez de esta estructura del carbón (Kidena *et al.,* 2008). A partir de estos resultados, ha sido posible proponer las diferentes reacciones que ocurren en el proceso de maduración de la materia orgánica.

Los carbones son usualmente clasificados como húmicos o sapropélicos. Los carbones húmicos son formados mayormente de restos de plantas vasculares. Ellos tienden a ser brillantes, exhibiendo estratificación y su proceso de formación va a través del estado de turba involucrando humificación. Los carbones sapropélicos no son macroscópicamente estratificados y son opacos. Se forman de lodos

orgánicos de grano muy fino, en aguas tranquilas deficientes de oxígeno. Normalmente, no pasan por el estado de turba sino que siguen el camino diagenético de querógenos ricos en hidrógeno (Killops y Killops, 2005).

Hay dos principales fases en la formación de los carbones húmicos: turbificación, seguida por carbonificación. La carbonificación puede ser subdividida en el estado bioquímico y el estado geoquímico. Los principales agentes durante la turbificación y la carbonificación temprana son biológicos y estos estados son incluidos dentro de la diagénesis. El estado geoquímico, o carbonificación tardía, es primariamente el resultado del incremento de temperatura y en menor extensión, la presión y puede ser análogo a la catagénesis. El límite entre estos dos estados de carbonificación no es distinguido. El estado bioquímico generalmente finaliza a profundidades del orden de varios cientos de metros en el límite de penetración de aguas percolantes, supliendo a los microorganismos *in situ* con nutrientes. En vez de madurez se emplea el término de rango. A medida que incrementa el rango los estados de formación de carbón húmico se llaman: turba, lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso y antracita (Killops y Killops, 2005).

A continuación se detallan cada uno de los procesos que conllevan a la formación de los diferentes rangos de la materia orgánica.

TURBIFICACIÓN

La transformación de restos de plantas a material carbonificado, se inicia en el estado de turba. La turba es un material orgánico blando con una alta concentración de agua; frecuentemente se preserva con restos de plantas (Eglinton y Murphy, 1969). La formación de turbas contemporáneas está relacionada al período Cuaternario, el cual está caracterizado por repetidas glaciaciones. Durante la recesión de los glaciares se crearon condiciones favorables para la depositación de grandes masas de turba (Manskaya y Drozdova, 1968).

La formación de turba es un proceso ineficiente; menos del 10% de la producción de la planta en un ambiente típico formador de turba, es acumulado como tal. El resto es reciclado por la comunidad microbial o perdido del sistema, por mineralización y lixiviación. Los productos de la turbificación son las sustancias húmicas (Killops y Killops, 2005). En la turbificación la celulosa es preferencialmente degradada y removida del material vegetal mientras la lignina, un biopolímero aromático presente en el material leñoso, es selectivamente preservada. A pesar de la pérdida de celulosa, el material leñoso turbificado retiene marcadamente su morfología. Aparentemente, el material original ha sido degradado por micro-organismos (bacterias y hongos), los cuales usan enzimas extracelulares para destruir los materiales celulósicos. Este proceso aparentemente no involucra maceración física (Hatcher y Clifford, 1997).

Los sitios de depositación de turba poseen diversos nombres: pantanos, fangos, lodos. Entre las condiciones importantes para la preservación están: un gradual y continuo aumento en la tasa o nivel de agua superficial; protección contra las inundaciones por mares y ríos; y un limitado aporte de sedimentos fluviales. El balance de agua debe ser adecuado, con precipitación e influjo excediendo la evaporación y salida. El nivel de agua debe mantenerse sobre la superficie de sedimentos. Los factores climáticos juegan un rol importante en la formación de la turba, ya que la producción de plantas y el decaimiento se incrementan cuando aumenta la temperatura y la humedad. En la actualidad, grandes depósitos de turba son formados bajo condiciones frías en altitudes mayores a 45º, en páramos altos y depresiones presentes en zonas elevadas (Bouska, 1981, Killops y Killops, 2005).

Una variedad de tipos de turbas pueden ser identificadas de acuerdo al género principal de plantas presentes en los depósitos; entre estas se encuentran: *Cladium, Taxodium distichum, Rhizophora mangle y Sphagnum* (Killops y Killops, 2005). Por otra parte, los depósitos de turbas pueden ser clasificados de acuerdo al régimen hidrológico como: reotróficos, donde la fuente de agua superficial es la fuente principal (figura 1.A) y ombrotróficos, donde la fuente de agua es primariamente lluvia (figura 1.B). Los depósitos ombrotóficos están asociados con superficies dominantes, formando domos; son bajos en nutrientes pero también están libres de la influencia de influjos mayores de minerales inorgánicos y producen así carbones con muy bajo contenido de cenizas. Los depósitos reotróficos son

planos, generalmente ricos en nutrientes y minerales y tienden a originar carbones altos en cenizas (Bailey *et al.,* 2000, Killops y Killops, 2005).

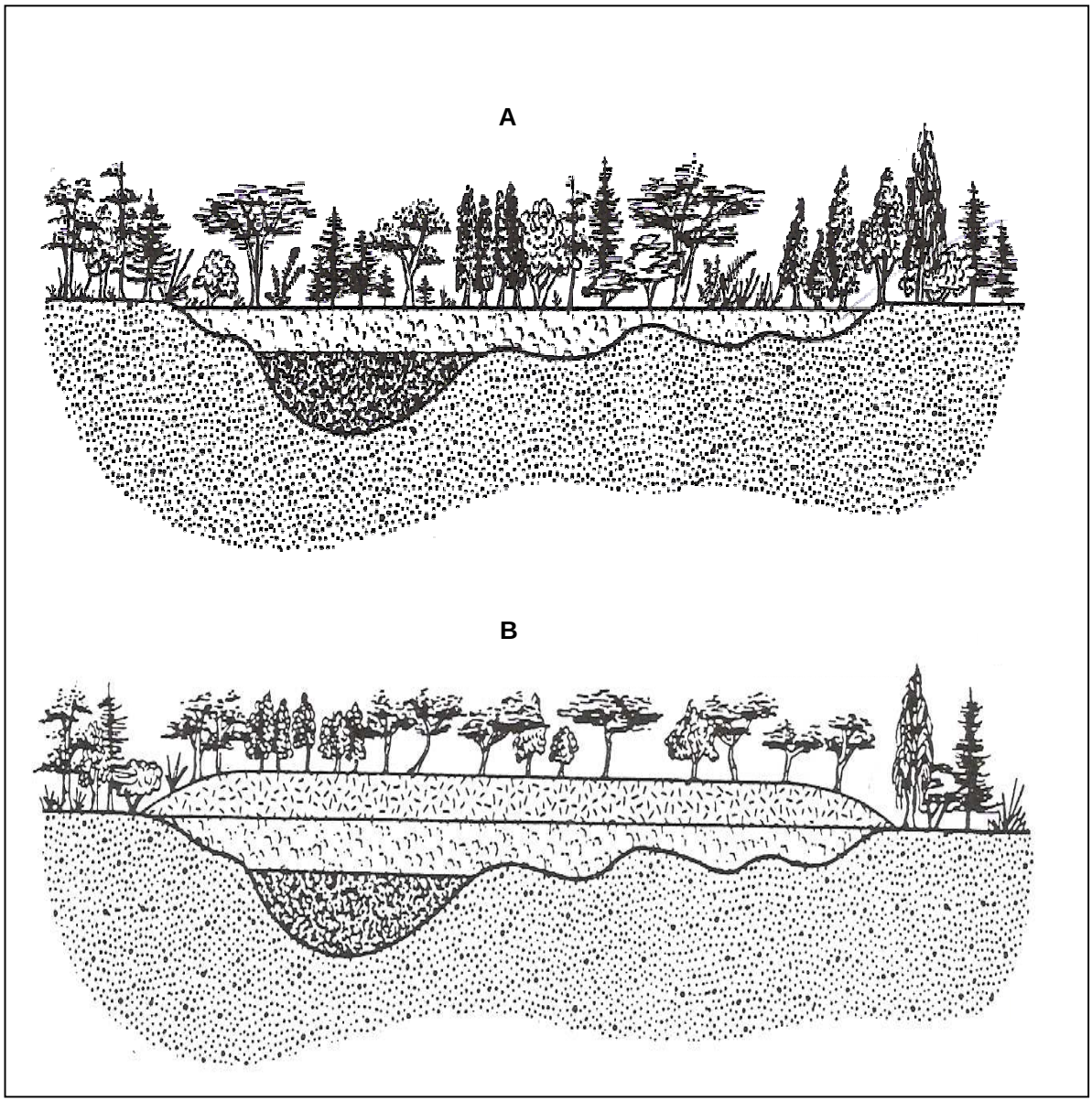


Figura Nº1: Depósitos de turbas: A: reotróficos; B: ombrotróficos (Tomado de Kalkreuth, W., 2007)

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

El pH es típicamente neutro o ligeramente ácido, en la superficie y se incrementa la acidez a medida que aumenta la profundidad de soterramiento. La actividad bacterial decrece rápidamente con la profundidad. El contenido de humedad del medio, su acidez y el contenido de sólidos disueltos son muy importantes para los organismos aeróbicos y anaeróbicos involucrados en la descomposición. Los hongos son activos mayormente en pH por debajo de 5,6 y las bacterias en pH sobre 5,6. Dado que la celulosa es deficiente en nitrógeno, los microorganismos deben tomar nitrógeno de las proteínas y amino ácidos. El promedio del contenido de celulosa en la turba es cerca del 15 - 25% y la proporción de lignina de 23% (Kural, 1994).

Durante la turbificación temprana ocurre la depolimerización de polisacáridos, por los microorganismos: los constituyentes de hemicelulosa son rápidamente removidos, seguidos por la conversión de celulosa en glucosa. La lignina es más resistente pero una porción es degradada, mayormente bajo condiciones aeróbicas, produciendo grandes cantidades de unidades aromáticas, fenólicas y de ácidos carboxílicos. Los productos de algunas de las reacciones de biodegradación sufren cierto grado de condensación, con pérdida o modificación de grupos funcionales, resultando en la formación de la turba (Bouska, 1981, Killops y Killops, 2005).

Inicialmente, ocurren reacciones de rompimiento del enlace aril-éter de la lignina y reacciones de hidrólisis del grupo metóxi, produciendo grupos fenólicos en estructuras tipo catecol; ver figura 2 (Kalaitzidis *et al.,* 2006). Por último, ocurre la alquilación de los anillos aromáticos adyacentes en la estructura del catecol. Esta reacción es un paso importante en el esquema total de carbonificación, debido a que el rompimiento de los enlaces aril-éter puede formar pequeños fenoles solubles en agua, los cuales pueden ser expelidos o removidos del carbón durante el tratamiento con hidropirólisis (Hatcher y Clifford, 1997, Kalaitzidis *et al.,* 2006).

La hemicelulosa es hidrolizada en sacáridos, hexosas y pentosas. Los polisacáridos son disueltos en agua y destruidos por los microorganismos, produciéndose alcohol y ácidos orgánicos, hasta finalmente CO_2 y H_2O (Kalaitzidis *et al.,* 2006). Bajo condiciones específicas la celulosa y los polisacáridos pueden ser convertidos a ácidos húmicos. La porción principal de ácidos húmicos en turbas y carbón es producida por la lignina (Kural, 1994). Los anillos aromáticos de compuestos fenólicos simples, los cuales son formados por degradación de la lignina, son destruidos formándose productos alifáticos (Kural, 1994).

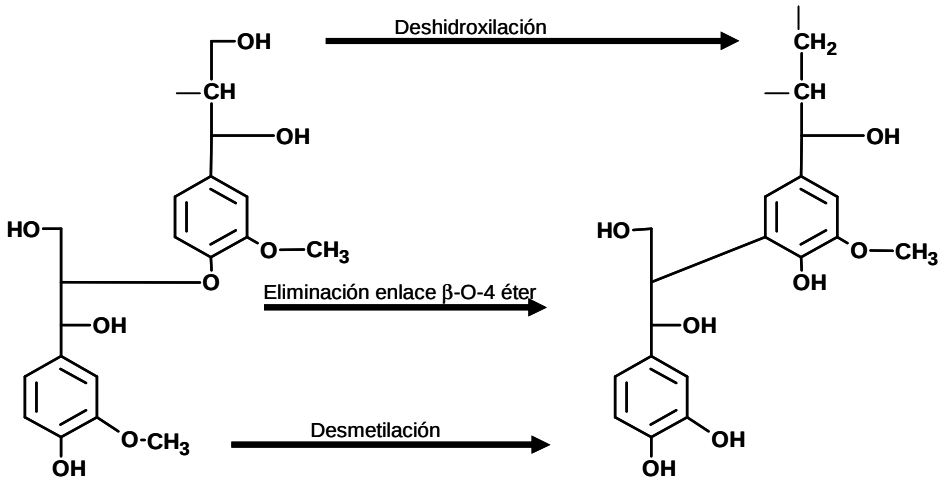
Durante estos cambios bioquímicos, los gases son los primeros productos expelidos: CH_4, NH_3, N_2O, N_2, H_2S y CO_2 junto con H_2O (Kalaitzidis *et al.,* 2006). La desmetilación de los grupos metóxi de la lignina (figura 2) es probablemente un contribuyente significante de metano. Con el incremento de la diagénesis, el contenido de lignina y polisacáridos de la turba disminuye, pero el contenido de sustancias húmicas incrementa; la celulosa es abundantemente encontrada en la turba pero ausente en el lignito. La turba tiene un alto contenido de agua y usualmente contiene de 5 a 15% de bitumen, el cual deriva de componentes lipídicos y comprende una mezcla de ceras, parafinas y resinas (Killops y Killops, 2005).

En la turba están presentes estructuras alifáticas de ceras cuticulares, resinas y otras fuentes lipídicas, grupos metóxi, carbohidratos, estructuras aromáticas, carbones carboxílicos, carbonilos cetónicos y aldehídicos, grupos fenólicos o aromáticos sustituidos con oxígeno; características que indican grupos lígnicos. La presencia en mayor grado de grupos carbohidratos, carbonos aromáticos y alifáticos indican el predominio de restos de celulosa y hemicelulosa, lignina y mas o menos taninos (Kalaitzidis *et al.,* 2006).

Es importante mencionar, que una significante cantidad de los tejidos del material leñoso inicial, puede ser físicamente macerado para formar un material matriz, frecuentemente observado en carbones de bajo rango. Esta matriz puede estar conformada, además, por otras partes de las plantas a parte de tallos o material leñoso. Análisis de madera turbificada indican que la lignina puede ser muy bien preservada. La lignina es entonces el precursor primario de uno de los principales macerales, la vitrinita. Transformaciones químicas importantes de la red estructural básica de la lignina se pueden identificar

con el incremento del rango (Hatcher y Clifford, 1997, Kalaitzidis *et al.,* 2006). La descomposición parcial de la lignina probablemente toma lugar durante el estado de alteración de turba a lignito y no en el estado de turbificación (Kalaitzidis *et al.,* 2006)

DE LIGNINA A LIGNITO



DE LIGNITO A CARBÓN SUB-BITUMINOSO

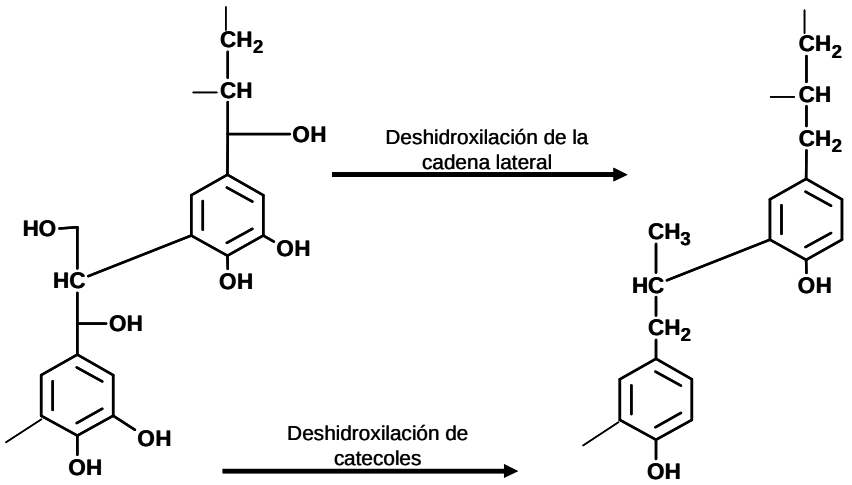


Figura Nº 2: Reacciones propuestas para la transformación de unidades de lignina hasta carbón sub-bituminoso. (Modificado de Hatcher y Clifford, 1997)

CARBONIFICACIÓN

Es el proceso mediante el cual la turba es transformada en carbón. El carbón mineral es una roca fácilmente combustible que contiene más de 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonáceo, formada por compactación de restos de plantas alterados. Diferencias en el tipo de plantas, en el grado de alteración térmica, rango y el grado de impurezas, son características de las variedades de carbón (Schopf, 1956). Dos procesos se llevan a cabo: la carbonificación bioquímica y la carbonificación geoquímica. La figura 3 muestra un esquema general de las diferentes estructuras formadas a través de estas transformaciones.

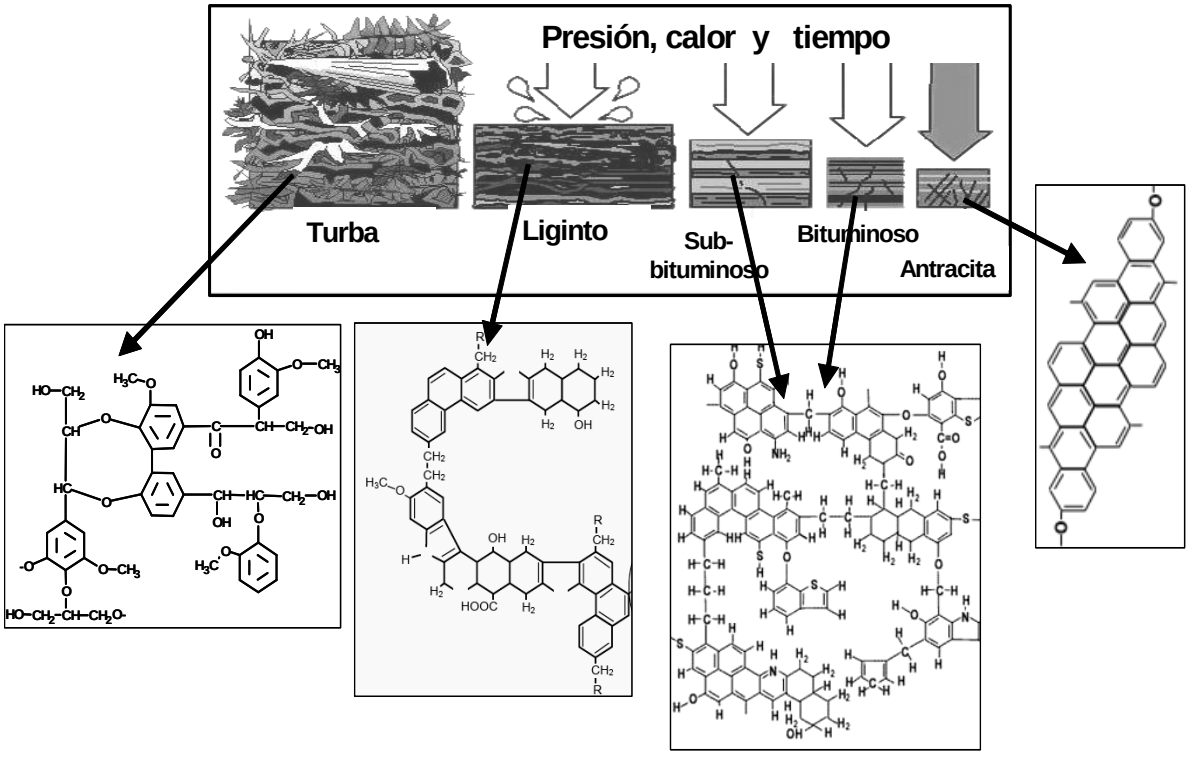


Figura Nº 3: Esquema general de los cambios estructurales y composicionales que sufre la turba al transformarse en los diferentes rangos de carbón

Carbonificación bioquímica

Este estado se caracteriza por alteración y condensación de residuos orgánicos, con fuerte pérdida de grupos funcionales que contienen oxigeno, la acción bacterial continúa. La concentración de carbono e hidrógeno aumenta en el residuo, al perder grupos funcionales. El producto final de la díagénesis, lignito, contiene 50 - 70% de carbono y 5 - 7% de hidrógeno; las unidades aromáticas son una parte importante de la estructura (Killops y Killops, 2005).

La actividad de microorganismos tanto aeróbicos como anaeróbicos es el factor más importante que afecta las características de la carbonificación temprana, resultando inicialmente en la pérdida de grupos metóxi y la degradación de celulosas y por último, la pérdida de los grupos funcionales fenólicos de la lignina (Kalaitzidis *et al.,* 2006, Kidena *et al.,* 2008).

De turba a lignito

El producto final de la turbificación son las sustancias húmicas. Las sustancias húmicas son encontradas en suelos, sedimentos marinos y lacustrinos. El término sustancias húmicas describe tres grupos de materiales: ácidos fúlvicos, húmicos y huminas. Los ácidos fúlvicos y húmicos son intermediarios en la formación diagenética de humina. Las sustancias húmicas pueden estar presentes en diferentes estados físicos; por ejemplo, los ácidos húmicos se encuentran en solución, en agua fresca y como sólidos o geles (coloides), en suelos y como sólidos secos, en el carbón (Killops y Killops, 2005).

El oxígeno es el heteroátomo mayoritario en las sustancias húmicas y está presente predominantemente en grupos COOH, OH fenólicos y alcohólicos, carbonilos cetónicos y quinoides (éteres y esteres). Entre otros grupos funcionales, presentes en pequeña cantidad, están los aldehídos y las aminas. La estructura macromolecular de ácidos fúlvicos y húmicos probablemente consiste de una flexible y extendida cadena, con sólo limitadas ramificaciones. Unidos a estos hay pequeños

compuestos, particularmente azúcares y residuos de aminoácidos, los cuales pueden ser liberados por hidrólisis (Killops y Killops, 2005).

Los sistemas aromáticos son dominados por anillos simples, en húmicos y fúlvicos, aunque también hay pequeñas cantidades de condensados, policíclicos, anillos aromáticos derivados del furano. Las unidades aromáticas están unidas por enlaces tipo éter y algunas veces por cadenas cortas de grupos alquílicos (C3 de componentes lígnicos). Los ácidos grasos, derivados de fuente microbial o de plantas superiores, tienen una contribución importante a la estructura alifática; éstos están unidos por enlaces ésteres a la red macromolecular (Fisher y Santamaría, 2002, Killops y Killops, 2005). Las sustancias húmicas contienen también ciertos metales, los cuales son incorporados dentro de la estructura macromolecular. Los iones metálicos pueden estar rodeados y/o enlazados a grupos quelatantes y grupos ácidos carboxílicos, presentes sobre moléculas húmicas que estabilizan los iones y les permiten ser transportados dentro del material orgánico (Killops y Killops, 2005).

Los cambios químicos durante la formación del lignito pueden ser vistos en términos de modificaciones de la estructura de la lignina por ataque enzimático microbial. La principal reacción en este estado involucra el rompimiento del enlace aril-éter, produciendo grupos fenólicos. Estas reacciones de alquilación preservan la estructura macromolecular general (Killops y Killops, 2005). La velocidad a la cual varias clases de compuestos presentes en la turba son degradados difiere. La proteínas parecen degradarse primero, luego los carbohidratos; los lípidos pueden ser reciclados y algunos parecen más resistentes a la degradación que las proteínas y carbohidratos. La lignina puede ser microbialmente degradada, aunque este es uno de los biopolímeros más resistentes. El efecto general del ataque microbial es, por lo tanto, reducir la concentración de todas las clases de compuestos con el incremento de la profundidad del sedimento (Killops y Killops, 2005).

Los ácidos carboxílicos, unidos por cationes metálicos, puede parcialmente contribuir hacia las estructuras poliméricas; el enlace de hidrógeno en el lignito juega un papel importante en conectar sus fragmentos por interacciones no covalentes (Kidena *et al.,* 2008). Estudios recientes muestran que, la cercana similitud de la concentración de cadenas de grupos alquílicos, del mismo numero de carbones, sobre fracciones aromáticas y puentes alquilenos conectando las fracciones aromáticas, especialmente

para cadenas cortas o puentes cortos, sugiere fuertemente que el rompimiento del enlace de la cadena alquílica y la formación de enlaces puentes, toma lugar en el proceso de carbonificación para producir radicales intermediarios; estos radicales son estabilizados por átomos de hidrógeno formando nuevos grupos alquílicos que unen anillos aromáticos vecinos, formando enlaces puentes (Kidena *et al.,* 2008).

En la actualidad se plantean estructuras en las cuales contribuyen tanto los enlaces covalentes y no-covalentes a la estructura total (Kidena *et al.,* 2008). Kalaitzidis *et al.* (2006), estudiaron muestras de lignito y de turba de ambiente de depositación similar, con el fin de evaluar los cambios involucrados en la maduración. Ratificaron que durante la carbonificación geoquímica el contenido de carbono incrementa mientras el de hidrógeno y oxígeno disminuyen.

Durante la carbonificación temprana hay una pérdida de masa, como respuesta a la volatilización de ciertas fases gaseosas, CO_2, CH_4, y NOx. Esto implica que la materia orgánica pierde alrededor de 1/5 de su masa durante la transformación de turba a lignito (Kalaitzidis *et al.,* 2006). La transición de la turba a carbón está acompañada por la reducción de volumen, lo cual es importante para el estudio de la concentración de algunos elementos. La reducción es debida tanto a la formación de muchos volátiles, durante la diagénesis de la materia orgánica, como a la presión asociada a los sedimentos (Bouska, 1981). En los estudios de carbón y turba ha sido propuesta una relación de compactación de turba a carbón bituminoso de entre 3:1 a 24:1 (Wüst *et al.,* 2002).

En el final de la diagénesis, el residuo orgánico policondensado o geopolímero, es llamado humina en los suelos, lignito en los fangos carbonosos y querógeno en sedimentos marinos y lacustrinos. Este producto diagenético probablemente también contiene variantes cantidades de material orgánico refractario inalterado (Killops y Killops, 2005). Para el lignito se ha encontrado en análisis RMN avanzados, grupos metilenos, metoxílicos, carbohidratos, carbonos aromáticos, fenólicos, cetonas y aldehídos. Además, predominancia de compuestos alifáticos así como celulosa, hemicelulosa y restos de lignina, que refleja bajo grado de carbonificación; se observa predominio de carbonos alifáticos seguidos por carbohidratos y carbonos aromáticos. Al parecer la disminución en la intensidad de las señales de carbohidratos y carbonos aromáticos, debido a la carbonificación, causa el relativo incremento de valores de carbono alifático (Kalaitzidis *et al.,* 2006).

El lignito contiene 34% menos de carbono metoxílico, 19% menos unidades polisacáridas, 22% menos de carbono aromático y 17% menos de unidades carboxílicas, que la turba. Casi 1/5 de la celulosa contenida en la turba es degradada durante la carbonificación temprana, lo cual es principalmente el resultado del proceso de enzimas extracelulares secretadas por microorganismos. El lignito parece ser un nivel de degradación (conversión de grandes bio-moléculas en especies químicas pequeñas, partiendo de un estado de turbificación temprano), mas que un nivel de condensación; el cual es la formación de unidades aromáticas, lo cual es más evidentemente en carbones de alto rango (Kalaitzidis *et al.,* 2006).

La aromaticidad en la turba se refiere a restos de lignina, mientras que en los carbones se refiere a estructuras aromáticas condensadas (Kalaitzidis *et al.,* 2006). Residuos pirolizados de lignitos sugieren que el tamaño del anillo de los constituyentes aromáticos es menor que aquellos de los carbones sub-bituminosos y bituminosos. Empleando técnicas de reacción de oxidación catalizada con rutenio iónico y RMN de ^{13}C del estado sólido, entre otras, se ha encontrado información acerca de la presencia de unidades nafténicas y unidades policíclicas aromáticas en el carbón, encontrándose abundancia de grupos nafténicos en el lignito, en comparación a los carbones sub - bituminosos y bituminosos (Kidena *et al.,* 2008). Así como el material macromolecular inicial, el lignito también contiene pequeñas cantidades de sustancias volátiles y metales de bajo peso molecular, encapsulados dentro de estructuras resistentes ayudando a su preservación durante la diagénesis (Kidena *et al.,* 2008).

Carbonificación geoquímica

Durante la diagénesis la profundidad del soterramiento incrementa y el sedimento sufre compactación y consolidación. Esto se asocia con una disminución en el contenido de agua y un incremento en la temperatura. Este incremento de la temperatura restringe la actividad biológica, pero la energía térmica se hace suficiente para romper enlaces químicos y alcanzar la fase de catagénesis (Killops y Killops, 2005). Sin embargo, existen bacterias termófilas e hipertermófilas que son activas a relativamente altas temperaturas y dentro del estado temprano de catagénesis (Killops y Killops, 2005).

A medida que la temperatura y la presión se hacen los agentes dominantes en la transformación del carbón, el estado geoquímico se inicia (Killops y Killops, 2005). En este estado, la condensación de estructuras aromáticas toma lugar resultando en la formación de más estructuras policíclicas. Las transformaciones orgánicas que ocurren en el estado inicial en el lignito y durante la turbificación en la turba, son diferentes de aquellas que ocurren en los estados posteriores de carbonificación geoquímica (Kalaitzidis *et al.,* 2006).

De lignito a sub-bituminoso y bituminoso:

La transformación de lignito a carbones de mayor rango involucra una serie de cambios químicos, los cuales son, quizás, la principal causa para el cambio en morfología física frecuentemente observada, tales como que el carbón se hace más lustroso y la vitrinita se hace microscópicamente y visualmente más homogénea. Las células del lignito tienden a ser deformadas significativamente, presumiblemente debido al incremento de la presión de soterramiento, y algunas células tienden a ser transformadas en una masa homogénea (Hatcher y Clifford, 1997).

En el carbón sub-bituminoso y bituminoso prevalecen las estructuras fenólicas. La transformación de catecol a fenoles es obvia, lo que no es claro es el mecanismo por el cual esto ocurre. Se cree que: la estructura tipo catecol, reactiva por naturaleza, condensa a diaril - éteres hidroxilados, perdiendo agua en el proceso. Con el incremento de calentamiento, el enlace tipo éter formado es subsecuentemente roto originando otra estructura tipo catecol y una fenólica. El resultado final es la formación eventual de estructuras fenólicas si el catecol liberado reingresa en la reacción de condensación y el ciclo continua (figura 2). Esta es una vía efectiva para reducir el contenido de oxígeno en el carbón, por perdida de agua (Hatcher y Clifford, 1997).

La carbonificación al rango de bituminosos a alto volátil involucra mayor reducción del contenido de oxígeno, produciéndose la condensación de fenoles a aril - éteres o estructuras del tipo dibenzofuranos, en conjunto con la condensación de anillos aromáticos (Hatcher y Clifford, 1997). La aromaticidad también incrementa con la ciclización y aromatización de cadenas alquílicas (Killops y Killops, 2005).

La decarboxilación es considerable, lo cual es probable debido a la alta temperatura. En el estado de medio a bajo volátil de carbón bituminoso, sólo los grupos éter y fenoles permanecen, y cuando se llega al estado de antracita sólo unos pocos grupos OH fenólicos están presentes. Estos cambios composicionales reflejan tanto la continua eliminación de grupos funcionales y el crecimiento de núcleos aromáticos que resultan del incremento en aromatización de estructuras ciclo-alquílicas, como la condensación entre núcleos aromáticos individuales (Killops y Killops, 2005).

CH_4, CO_2 y H_2O son reconocidos como los principales productos volátiles de la carbonificación geoquímica y el bitumen también es generado durante el estado de carbón bituminoso. La compactación produce una disminución en la porosidad y un incremento en la densidad. El contenido de agua disminuye con el incremento del rango, de 95% en la turba a un poco más de 1% en la antracita. Mucho del hidrógeno, necesario para formar los hidrocarburos saturados que son liberados, es provisto por la aromatización de estructuras ciclo-alquílicas y la progresiva condensación de *closters* aromáticos. La deshidratación, descarboxilación y desmetilación son por lo tanto, las reacciones principales durante la carbonificación temprana asociadas a algo de aromatización, mientras que durante la carbonificación tardía la aromatización se hace la reacción dominante (Killops y Killops, 2005).

La figura 4 muestra un gráfico resumen de la variación de la composición macromolecular, expresada en función del %C vs %O; este gráfico muestra como al avanzar el proceso de carbonificación, se van perdiendo grupos funcionales conteniendo oxígeno, el %O disminuye lo cual favorece el enriquecimiento relativo del % C, a la vez que los procesos de aromatización afectan este enriquecimiento. Los grupos funcionales mas persistentes en las etapas mas avanzadas de madurez, son los grupos fenólicos, los cuales son perdidos al llegar a la formación de antracita.

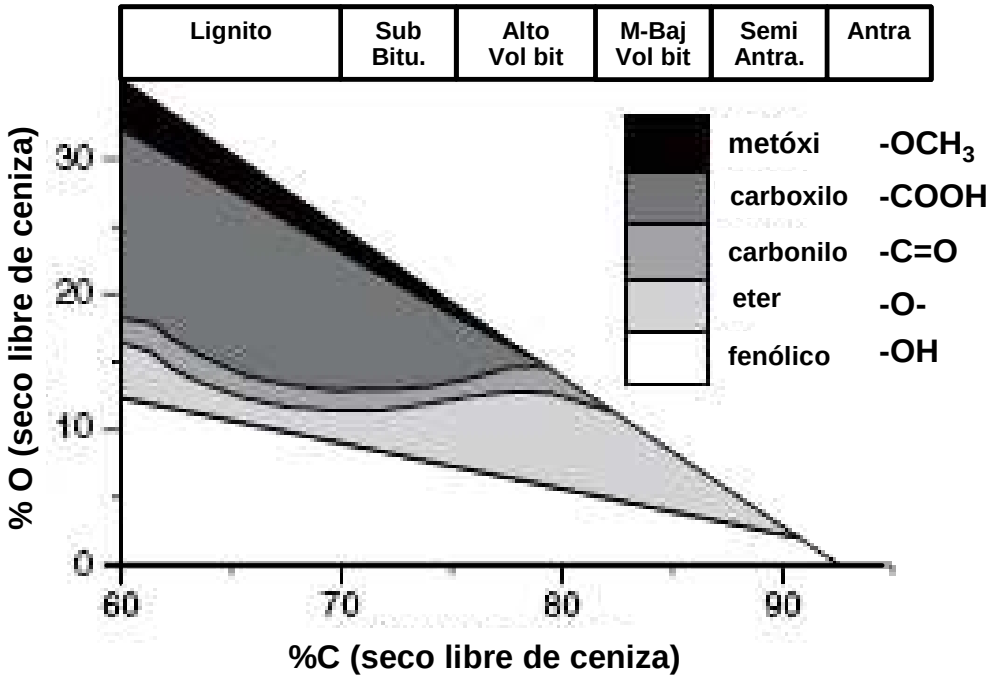


Figura Nº 4: Variación en los grupos funcionales que contienen oxigeno con el contenido de carbón, en los diferentes rangos de madurez (Modificado de Killops y Killops, 2005)

GEOQUÍMICA DEL CARBÓN

A partir de datos geoquímicos, puede obtenerse una idea aproximada de las condiciones de acumulación y soterramiento de los carbones en la secuencia sedimentaria que los contenga. También, es posible evaluar el comportamiento de las capas de carbón al ser expuestas al ambiente superficial y predecir el aporte de compuestos orgánicos e inorgánicos según sean las condiciones de alteración y el tipo y rango del carbón. Para ello, a continuación se describen los principales hallazgos acerca de la composición orgánica e inorgánica del carbón y su influencia en el ambiente.

GEOQUÍMICA ORGÁNICA DEL CARBÓN

La porción orgánica de la estructura del carbón consiste de varias moléculas similares unidas, que tienen un peso molecular aproximado de 1 - 5 $x10^3$, algunas veces mayor. La red macromolecular se mantiene unida por enlaces covalentes y por fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno o enlaces iónicos débiles, como interacciones ácido – base (Zhou *et al.,* 1984). Está constituida en su mayoría por grupos aromáticos. Los grupos aromáticos también contienen heteroátomos como O, S y N. Algunas uniones, entre los grupos aromáticos, consisten de enlaces simples y son relativamente estables (Fisher y Santamaría, 2002).

Entre los compuestos aromáticos presentes en la materia orgánica, están los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP); la figura 5 muestra los principales hidrocarburos poliaromáticos presentes en sedimentos. Cualquier hidrocarburo aromático que tiene 2 o más anillos unidos juntos puede ser llamado hidrocarburo aromático polinuclear, HAP o PAHs, en ingles (Peters *et al.,* 2005). Los HAP no entran en la definición convencional de biomarcadores, por lo cual, son compuestos no-biomarcadores

o también son llamados marcadores ambientales. Son generalmente más resistentes a la biodegradación que muchos biomarcadores saturados y tienden a persistir en aguas y sedimentos, contaminándolos (Peters *et al.,* 2005).

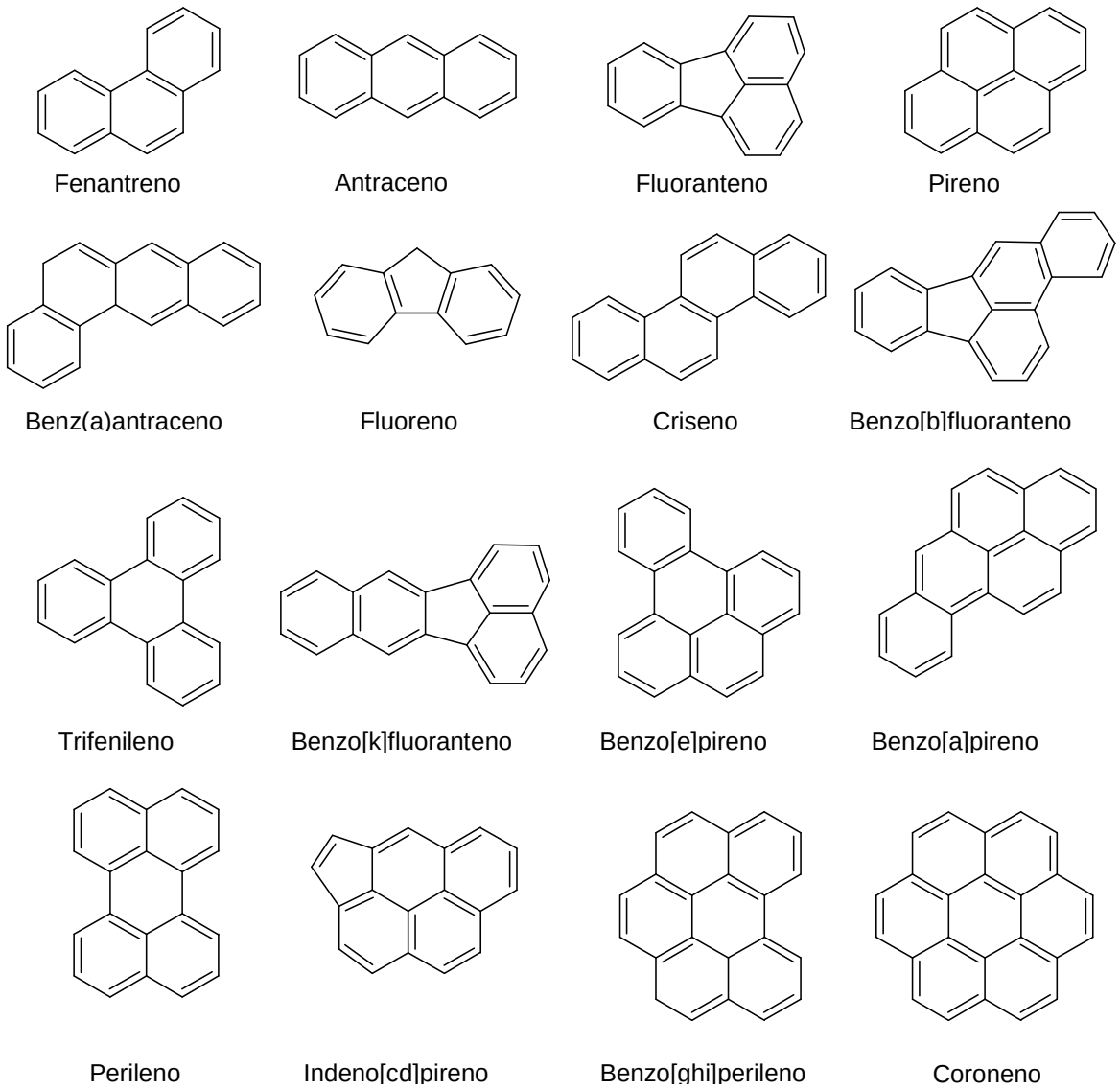


Figura Nº 5: Principales hidrocarburos aromáticos polinucleares encontrados en sedimentos (modificado de Killops y Killops, 2005)

Algunos de los HAP de bajo peso molecular son componentes inherentes al estado de turba, en el proceso de carbonización (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000). Los hidrocarburos parcialmente aromatizados que han sido encontrados en carbones, son aparentemente formados de los triterpenos durante la diagénesis. Los sesqui, di y triterpenos han sido sugeridos como posibles precursores de muchos de los hidrocarburos aromáticos polinucleares encontrados en el carbón (Given, 1984).

El aumento del gradiente térmico, del proceso de maduración y la oxidación química, por introducción de agua rica en oxígeno o aire, puede romper alguna de las estructuras puente que mantienen unidos los arreglos aromáticos, a la matriz de carbón. El fracturamiento de estas estructuras puente, puede producir compuestos orgánicos solubles en agua. Debido a que los carbones de bajo rango contienen una gran abundancia de estructuras puentes, en comparación a los de alto rango, la solubilización a partir de lignitos es de esperarse mayor. Al inspeccionar la estructura química del carbón, es sencillo suponer que los compuestos orgánicos probables a solubilizarse, pueden incluir una amplia variedad de compuestos aromáticos enlazados a oxígeno (fenoles, aldehídos, cetonas y varios compuestos con grupos carboxílicos, hidroxílo y metóxi), compuestos de nitrógeno (piridina y aminas) e hidrocarburos aromáticos mono y policíclicos y, en menor grado, compuestos alifáticos (Fisher y Santamaría, 2002). En el ambiente acuático los HAP están presentes en estado de partículas suspendidas y disueltos. En aguas naturales los HAP tienden a adsorberse a cualquier material particulado debido a su generalmente baja solubilidad; su solubilidad es dependiente de la temperatura pero puede ser promovida por la presencia de materia orgánica natural, tal como sustancias húmicas (Holland y Turekian, 2003, Orem *et al.,* 2007). Al igual que los metales, pueden provenir de fuentes naturales así como industriales (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000).

Han sido identificado HAP derivados de mantos de carbón productores de metano, en contacto con aguas naturales; es posible que estos HAP sean estabilizados en solución por sustancias similares a las húmicas, derivadas del carbón. Los HAP descargados en el ambiente pueden tender a ser adsorbidos en el suelo o en los sedimentos (Orem *et al.,* 2007). Aunque todos los HAP son virtualmente insolubles en agua, existen ligeras diferencias en solubilidad que pueden provocar la preferente lixiviación de algún componente (Killops y Killops, 2005). Las solubilidades de los HAP son generalmente muy bajas; la solubilidad en agua tiende a disminuir con el incremento del peso molecular y también los HAP

lineales, naftaleno y antraceno tienden a ser menos solubles que las estructuras angulares o pericondensadas como el fenantreno y el perileno. A pesar de su baja solubilidad, la disolución es uno de los medios más importantes para los procesos de intercambio que produce la destrucción primaria de hidrocarburos en sistemas acuáticos (biodegradación).

El carbón, los crudos y las lutitas carbonosas son definidas por HAP de mayor peso molecular, tales como, benzo (ghi) perileno. Se cree que los HAP en el carbón son no- biodisponibles, por su tamaño (Peters *et al.,* 2005). Sin embargo, los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP), tales como fenantreno y antraceno, que contienen más de 2 anillos aromáticos fusionados, son estables, bioacumulativos, tóxicos y en algunos casos son carcinógenos. La formación de HAP de tres a seis anillos dentro de la matriz del carbón, está afectada por el cambio en el rango de éste, debido a que las reacciones de aromatización son promovidas por el suministro de temperatura. Los carbones de bajo rango son los más propensos a lixiviar compuestos fenólicos y HAP de bajo peso molecular (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000).

La diagénesis temprana de materia orgánica sedimentaria es clave para producir la formación de un número de HAP de precursores alicíclicos. Ejemplo de estas reacciones son, la producción diagenética de fenantreno y criseno, derivados de la aromatización de triterpenoides pentacíclicos originados de plantas terrestres y la diagénesis temprana del ácido abiótico y la generación *in situ* de perileno (Holland y Turekian, 2003). La formación de perileno requiere depositación en sedimentos altamente reductores; pueden ser indicadores de plantas terrestres. Los hongos pueden ser el principal precursor de perileno en sedimentos. El perileno ha sido identificado como el principal HAP en rocas de baja madurez y sedimentos recientes, junto con el reteno (Peters *et al.,* 2005).

Se considera que la formación de HAP ocurre en dos distintos pasos de reacción: pirólisis y pirosíntesis. En la pirólisis, los compuestos orgánicos son parcialmente craqueados a moléculas más sencillas, inestables a altas temperaturas. Esto es seguido por la pirosíntesis, o fusión de fragmentos dentro de estructuras de mayor peso molecular y relativamente más estables. A pesar de la gran cantidad de diferentes HAP formados durante las reacciones primarias, sólo un número limitado ingresa al ambiente. Esto es debido a que los HAP inicialmente formados, por si mismos, pueden ser destruidos

durante la combustión, como un resultado de reacciones secundarias que producen la formación tanto de estructuras altamente condensadas o la oxidación de carbón (Holland y Turekian, 2003).

El fenantreno y el criseno son otros dos HAP de importancia, pueden tener ambas fuentes, marino o terrestre, probablemente a partir de terpenoides (Jiang *et al.,* 1998). La distribución de homólogos metilados del naftaleno y el fenantreno, en la materia orgánica, son controlados por la madurez térmica (Peters *et al.,* 2005). La distribución relativa de naftaleno extraíble en rocas sedimentarias varía con la madurez en un camino distintivo. El incremento de madurez tiende a aumentar la relación del beta, más estable, con respecto al isómero alfa sustituido, menos estable, en el extracto orgánico (Radke *et al.,* 1994).

Frecuentemente las medidas de HAP incluyen los hidrocarburos polinucleares totales (HAPT), los cuales deben ser definidos cuidadosamente para ser de utilidad, ya que algunos estudios incluyen solo los 16 contaminantes prioritarios según la EPA U.S.A., mientras otros incluyen muchos más. Los HAP analizados usualmente incluyen otros compuestos que no son estrictamente poliaromáticos, como el bifenilo o el dibenzotiofeno (Peters *et al.,* 2005).

GEOQUÍMICA INORGÁNICA DEL CARBÓN

Los principales elementos presentes en el carbón están asociados directamente a su estructura y son C, H, O, N y S; el oxigeno está presente mayormente en grupos carboxilos, cetónicos, hidroxilos fenólicos y alcohólicos, y metoxi. El nitrógeno es encontrado en aniones y en anillos aromáticos, como unidades de piridilo. El azufre es encontrado en tioles, sulfuros y anillos aromáticos, como unidades tiofénicas; también es un constituyente común del carbón en la forma inorgánica como pirita (Killops y Killops, 2005). Otros elementos están presentes en las fases minerales tales como: cuarzo, caolinita, calcita, yeso, rutilo, siderita. Por ejemplo, el Fe está presente en el carbón primariamente como siderita, soluble en HCl y como Fe asociado a dolomita y también como pirita, insoluble en HCl, en procesos de lixiviación (Wang *et al.,* 2004).

La materia mineral en el carbón es depositada en el estado de turba. La composición de la materia mineral e inorgánica es determinada por varios factores: por la naturaleza de la roca fuente de los sedimentos clásticos que llegan a la zona de preservación de la turba, por los patrones del flujo hidrológico del área y por las características asociadas a la naturaleza de acumulación de materia orgánica (Given, 1984, Killops y Killops, 2005). Sin embargo, algunos investigadores proponen que la baja concentración de materia inorgánica en el carbón está determinada por la precipitación como única fuente de humedad, la vegetación y la floculación de arcillas (Li *et al.,* 2001). Por lo tanto, la concentración y tipo de materia mineral encontrada en el carbón varía ampliamente y depende de las condiciones geológicas y geoquímicas de formación (Given, 1984).

En las capas de carbón, los elementos metálicos y no-metálicos son asociados ambos como especies minerales o enlazados con la materia orgánica. Durante la diagénesis la materia mineral presente en la turba puede ser transformada, lixiviada o volatilizada, cambiando sustancialmente la composición mineralógica inicial de los depósitos de turba y alterando así la composición inorgánica del carbón. La disolución y transformación de minerales puede ocurrir después de la maduración de los depósitos de turba y así el material inorgánico final sería la huella del último proceso diagenético. La composición del agua de poro (concentraciones de ácidos fúlvicos y húmicos, concentración de sales, pH, Eh), los procesos de migración, disolución y transformación de inorgánicos, condicionan la composición de los carbones derivados de los depósitos de turba (Li *et al.,* 2001). En el lignito, por ejemplo, los grupos carboxílicos y fenólicos son ampliamente responsables de la dispersión de algunas especies metálicas a escala atómica-molecular. Estas estructuras son altamente reactivas y están involucradas en varias reacciones durante la pirólisis o maduración artificial (Li, 2007).

Muy poco del contenido de metales pesados original, de un depósito, es lixiviado dentro de las primeras décadas después de sedimentado; muchos metales son insolubles en la fase anaeróbica de degradación de materia orgánica y así son retenidos en la fase sólida, por ejemplo a través de la formación de sulfuros, bajo condiciones reductoras. A lo largo del tiempo, de decenas a cientos de años, cuando la materia orgánica degradable ha sido transformada a compuestos que son más estables a la degradación y se alcanza la fase húmica, las reacciones de degradación consumen lentamente el

oxígeno, que es suplido al depósito por difusión o infiltrado en el agua. Durante este tiempo, los metales restantes pueden ser lixiviados fuera del depósito bajo las condiciones aeróbicas generadas (Wang *et al.,* 2004).

Uno de los procesos más importantes que influye en el comportamiento de los elementos, durante el proceso de maduración, es la descarboxilación, que tiene lugar en los estadios iniciales de la maduración de los carbones. La pérdida de grupos carboxílicos y otros grupos funcionales oxigenados, con el incremento del rango del carbón, influye en la mineralización de muchos elementos, y además, implica la pérdida de capacidad de intercambio; esta pérdida es debida a que estos grupos pueden ser importantes sitios de adsorción de metales, por estar cargados negativamente (Bailey *et al.,* 2000). Durante la progresiva subsidencia de 1 a 3 Km. y a temperaturas de 30 a 70 ºC, los iones derivados de la disolución mineral y descomposición de plantas tales como, Na, Ca, K, Mg y Al, están mayormente presentes como iones intercambiables, asociados con los grupos carboxílicos, formando parte de las sustancias orgánicas en el carbón o como sales solubles asociadas con la humedad del material carbonáceo, en mayor grado en el lignito. En este estado los minerales siguen disolviéndose como resultado del aumento de temperatura y de la actividad de acomplejamiento de los ácidos orgánicos. Algunos iones también son expulsados del material orgánico por compactación y por la pérdida de sitios de adsorción durante la formación del lignito (Li *et al.,* 2001; Li, 2007).

Por otra parte, la humedad en el carbón parece jugar un rol importante ayudando a la transferencia de elementos entre los sitios carboxílicos y las fases minerales, formando complejos orgánicos, carboxil-catión. Eventualmente, sin embargo, tales complejos pueden sufrir descomposición, liberando los iones metálicos para incorporarse dentro de los minerales, especialmente en las arcillas. En ausencia de arcillas, la mineralización puede involucrar la formación de un óxido o hidróxido, por reacciones de precipitación (Huggins y Huffman, 2004).

Al incrementar el rango del carbón, la concentración de agua disminuye produciéndose la saturación de las especies disueltas, lo cual obliga a las especies iónicas a mineralizar. Adicionalmente, la solubilidad de los óxidos e hidróxidos tiende a disminuir con el incremento del estado de oxidación del metal. Estas especies, para no ser incorporadas en las arcillas y precipitar como óxidos, deben precipitar como

microcristales en los poros de los macerales del carbón, altamente restringidos, sin permitir así la interacción con arcillas. La presencia en poros restringidos también condiciona la facilidad con la cual los metales son atacados por los reactivos durante los ensayos de lixiviación (Huggins y Huffman, 2004). Un estudio reciente, por ejemplo, indica que los carbones bituminosos altamente volátiles y los de mayor rango contienen concentraciones significativas de sitios carboxílicos enlazados a los metales (Huggins y Huffman, 2004).

Al incrementarse la subsidencia de 3 a 5 Km y a temperaturas de 70 a 170 ºC, las cuales son requeridas para la formación de carbón bituminoso, se libera más CO_2 y las soluciones son ligeramente ácidas y reductoras. Los ácidos orgánicos son muy efectivos en el acomplejamiento de Fe y Al y otras especies metálicas, lo cual promueve la movilización vertical de estos elementos. Los ácidos orgánicos también están implicados en las interacciones mineral-superficie, y pueden actuar en las reacciones de intercambio de ligandos, incrementando la velocidad de disolución mineral independientemente de la restricción de la concentración de la solución (Li *et al.,* 2001). Además, la descomposición mineral es fuertemente promovida por el aumento de temperatura, aportando una alta proporción de especies inorgánicas como iones intercambiables. Muchos de estos iones son también vulnerables a las condiciones ácidas y pueden ser lixiviados y migrados fuera de la capa de carbón.

Otro factor que debe ser considerado es, que con el incremento del rango del carbón, se pierde material volátil y las moléculas orgánicas de alto peso molecular son fraccionadas en unidades más pequeñas. Este proceso libera los metales débilmente enlazados a los compuestos orgánicos, fuera de la red de moléculas orgánicas, haciendo esta porción de componentes inorgánicos, más fácilmente lixiviados (Li *et al.,* 2001).

El carbón contiene concentraciones detectables de prácticamente cada elemento en la tabla periódica. Muchos de estos elementos, incluyendo metales potencialmente tóxicos, están enriquecidos en el carbón en relación con su abundancia en la superficie de la Tierra (Finkelman, 1999). Por ejemplo, elementos tales como, Ti, V, Cr y Zn, pueden ser encontrados predominantemente en asociación orgánica en carbones bituminosos altos en volátiles. Sin embargo, esta asociación depende mayormente del tipo y rango del carbón. Es posible que estos elementos fueran adsorbidos por la

materia orgánica en el estado de turba. Fracciones significativas de metales pueden estar asociados a la materia orgánica en la turba y carbones de bajo rango vía procesos de intercambio iónico (Huggins y Huffman, 2004).

Los depósitos de turba se formaron hace cientos a miles de años y los procesos de largo tiempo pueden ser observados en el presente. A partir de técnicas de extracción secuencial ha sido evaluado el mecanismo de enlace involucrado en la retención de diferentes metales en la turba (Syrovetnik *et al.,* 2007). Los resultados muestran que el Fe está mayormente presente como óxido de hierro amorfo en la turba. Este óxido de hierro es dominantemente agente enlazante para los metales Pb, Zn y Mn. El elemento Cu es el único metal que es fuertemente enlazado a la materia orgánica en cantidad apreciable, aunque una fracción considerable de Cu está también enlazada al óxido de hierro. Una fracción de Ca, Pb, Zn y Mn está débilmente enlazada en la turba, posiblemente vía acomplejamiento superficial en los óxidos de Fe o en la superficie de la materia orgánica. El Ca también puede estar presente como carbonato en la turba. En este caso una fracción de los metales, Zn o Pb, puede estar también enlazada a los carbonatos (Syrovetnik *et al.,* 2007). El Fe es también fuertemente asociado con los grupos funcionales acídicos, de manera similar a los metales alcalinos y alcalino-térreos. El Ni y otros metales de transición pueden ser fácilmente introducidos en el lignito a través de iones intercambiables o impregnación o precipitación, y existir en forma finamente dispersa. En tratamientos con calor, estas especies finamente dispersas se aglomeran en pequeñas partículas, nano-partículas (Li, 2007).

Como se mencionó anteriormente, los cationes que actúan como iones intercambiables particularmente Na^{+}, Mg^{2+} y Ca^{2+}, juegan un rol importante durante el proceso de pirólisis, sobre todo de lignitos, afectando la velocidad de formación y finalmente los rendimientos de extracción de hidrocarburos livianos y especies que contienen oxígeno. Las especies metálicas en el carbón también parecen cambiar la composición aromática /alifática en el bitumen o alquitrán resultante en la pirólisis (Li, 2007).

Experimentos de pirólisis han mostrado que, los grupos –COONa o $(\text{-COO})_2$ Ca en el carbón pueden comportarse de manera diferente de aquellos presentes en sales simples como los acetatos. Las moléculas de –COONa en el carbón, son desordenadamente distribuidas y así aisladas unas de otras,

mientras que las moléculas de las sales de acetato de sodio son enlazadas juntas a través de fuerzas iónicas en un cristal. Es conocido que el carboxilato, en el carbón, puede sufrir descomposición a temperaturas relativamente bajas. Con la liberación de CO_2, el Ca, originalmente asociado al –COO en la matriz del carbón, puede ser enlazado directamente a la estructura del carbón (-CM) (Li, 2007):

$$\text{-COO-Ca-OOC- + -CM} \longrightarrow \text{-COO-Ca-CM + } CO_2$$
$$\text{-COO-Ca-CM + -CM} \longrightarrow \text{CM-Ca-CM + } CO_2$$

donde, M = Na^+, K^+, Ca^{++}

Los nuevos enlaces Ca-CM pueden no ser estables a altas temperaturas y así pueden ser nuevamente rotos para generar sitios de radicales libres, junto con la liberación de especies que contienen oxígeno, como CO_2 o materiales alifáticos, como CH_4. Pueden formarse, además, enlaces Ca-CM más estables a través de reacciones de recombinación. De esta manera, la proporción de metales intercambiables, que se extraen en medio ácido, disminuyen con el incremento de la temperatura de pirólisis a la que se somete el material carbonáceo (Li, 2007).

Yiwei *et al.,* (2007), estudiaron el enriquecimiento y la liberación de 44 elementos traza durante la pirólisis de una muestra de carbón proveniente del yacimiento de Yima, en China. Los autores no especifican el rango de la muestra original pero la someten a pirólisis anhidra a temperaturas de 500, 700 y 900 ºC por 7 min. Encontraron que la relación de enriquecimiento en el residuo incrementa en la secuencia de: no metales< elementos de bajo peso atómico< metales de alto peso atómico < elementos de tierras raras. Con el incremento de temperatura la relación de elementos liberados incrementa, mostrando que una alta temperatura de pirólisis produce una mayor descomposición del carbón y los elementos traza presentes pueden ser liberados a la atmósfera. Para los elementos de tierras raras (REE) la relación de elementos liberados está en un nivel muy bajo, debido a su estabilidad química y térmica, son muy inmóviles y difíciles de liberar durante la pirólisis (Yiwei *et al.,* 2007).

Estudios de movilidad de elementos traza durante la combustión del carbón muestran que su volatilidad depende de su afinidad y concentración, de los cambios físicos y reacciones químicas de estos

elementos con los minerales presentes y de la combustión en sí. Sin embargo, el contenido de elementos traza en el carbón no es de importancia significativa en este proceso. Por ejemplo, el contenido de Se en el carbón es muy bajo, sin embargo, su relación de volatilidad es muy alta (Yiwei *et al.,* 2007). La relación de enriquecimiento es determinada por las características químicas y térmicas y la forma de los elementos en el carbón; para los no-metales la volatilización es muy alta ya que son química y térmicamente muy activos, para los metales pesados y REE la volatilización disminuye y la inmovilidad química y térmica aumenta (Yiwei *et al.,* 2007).

En el proceso de lixiviación sobre cenizas de carbones sub-bituminosos y bituminosos, ha sido observado que el Be, V, Co, Cr y Ni fueron más solubles en HCl que en el carbón original. Estos elementos son liberados durante la combustión, por lo cual podrían ser asociados a la matriz orgánica de dos formas: una es el enlace químico directamente con la materia orgánica y este no es extraído con ácido (excepto vía elementos intercambiables de iones); la otra es como partículas minerales finas encapsuladas en la matriz, a las cuales la solución lixiviante no es accesible (Wang *et al.,* 2004).

Durante el tratamiento térmico de carbones ha podido observarse que, el Ni y el Co están integrados estructuralmente en los óxidos de Fe y forman un fuerte enlace. El Pb y el Zn, son encontrados casi siempre juntos, asociados a sulfuros, galena y esfalerita (Wang *et al.,* 2004).

A parte de los componentes inorgánicos y orgánicos vinculados al carbón, como un todo homogéneo, es importante señalar, sin embargo, que el carbón es un material fuertemente heterogéneo; una serie de fragmentos y componentes orgánicos morfológicamente diferentes están presentes en él. La petrografía del carbón es el método de estudio empleado para estos importantes compuestos conocidos como macerales orgánicos, los cuales proporcionan información sobre el grado de madurez y el ambiente depositacional del carbón. A continuación se reseña la teoría asociada a estos compuestos.

MACERALES EN EL CARBÓN: PETROGRAFÍA ORGÁNICA

El análisis petrográfico de muestras de carbón provee información acerca del rango, la composición maceral y la distribución de materia mineral (ISO 7404/5). Los compuestos petrográficos representan los restos preservados de material plantal y son conocidos como macerales. Son observados al microscopio por luz transmitida o reflejada y pueden ser reconocidos por sus distintas propiedades ópticas. Hay tres principales grupos de macerales: El grupo de la vitrinita, el de la liptinita y el de la inertinita (Killops y Killops, 2005).

El principal grupo en carbones húmicos es la vitrinita, es brillante, de color negro a marrón oscuro. Es producto de la humificación del tejido leñoso. El término vitrinita es aplicado a estados de maduración avanzados, mientras que huminita es el comúnmente usado para este grupo durante las diagénesis (turba, lignito y sub-bituminoso). La inertinita es la modificación opaca de la vitrinita, llamada fusinita y semi-fusinita, las cuales retienen la estructura morfológica del tejido leñoso y son de colores oscuros marrón -negruzco y friables. Ellas parecen representar material vitrinítico altamente carbonizado no fusible. El grupo de la liptinita está compuesto de macerales ricos en lípidos, translucidos, de color amarillo-rojizo. Fueron originalmente llamados exinitas, debido a que contienen solo material derivado de cubierta de polen y esporas. Sin embargo, el grupo fue ampliado a material cuticular (cutinita), resinas y restos de algas (Killops y Killops, 2005).

Los tres grupos de macerales exhiben diferentes propiedades ópticas bajo luz transmitida y reflejada. Cuando se someten a UV inducen fluorescencia, lo cual provee una base para la identificación de algunos tipos. También, se comportan diferentes al ser calentados; normalmente las vitrinitas desarrollan algo de gas y producen un residuo carbonoso fusionado. Las liptinitas forman gas y alquitrán, y las inertinitas son inertes (Killops y Killops, 2005). Con el incremento de la madurez el reconocimiento de los macerales se hace más difícil, las estructuras se hacen menos distintivas; la reflectancia de todos los macerales aumenta y converge mientras que la fluorescencia disminuye (Killops y Killops, 2005).

La reflectancia en aceite (Ro), puede ser medida sobre cualquiera de los macerales en el carbón, aunque la vitrinita es siempre el seleccionado para los estudios del rango. Se prefiere a la vitrinita por su tendencia a presentarse en grandes partículas homogéneas, las cuales son abundantes, en muchos carbones y debido a que su reflectancia muestra una buena correlación con otros parámetros que determinan el rango del carbón, a varios niveles de madurez. Como un parámetro de rango, la determinación de reflectancia de vitrinitra es relativamente rápida y precisa y es independiente de la composición del carbón. Además, la reflectancia es preferida para muestras pequeñas, tales como, materia orgánica dispersa en rocas sedimentarias y puede igualmente ser medida en muestras oxidadas de carbón (ISO 7404/5).

La vitrinita es usualmente anisotrópica al medirla con luz polarizada, mostrando valores máximos, mínimos e intermedios. Tradicionalmente se le considera uniaxial negativa. De los dos valores posibles a medir en un grano de vitrinita, el valor máximo de reflectancia tiene mayor relevancia debido a que éste corresponde al máximo verdadero, mientras que el valor mínimo sólo se aproxima al verdadero valor mínimo. Un tercer valor medido es la reflectancia desordenada (Ro m), la cual es la reflectancia de un grano en la orientación en la cual este es encontrado, es decir, sin buscar el plano de mayor reflectividad. Si la luz incidente es polarizada-planar, la lectura de la reflectancia desordenada sobre un grano tendrá un valor entre su reflectancia máxima y su mínima aparente. El rango de las posibles lecturas está entre los valores mínimo y máximo verdaderos de algún grano. En luz no-polarizada el rango de lecturas es menor, la lectura sobre algún grano puede ser el promedio de su máximo y mínimo aparente. Generalmente, se emplea luz no-polarizada en las mediciones de reflectancia desordenada. Por lo tanto, han de emplearse dos valores para cuantificar la reflectancia de vitrinita en un grano: la reflectancia máxima (Ro max) en luz polarizada-planar y la reflectancia desordenada en luz no-polarizada, estas guardan la siguiente relación en una misma muestra (ISO 7404/5):

$$\text{Ro max} = 1{,}066\ \text{Ro m}$$

La medición de reflectancia desordenada es el método empleado por los nuevos sistemas automatizados, los cuales miden la reflectancia continuamente a lo largo de líneas transversales paralelas. Debido a la dispersión natural en los valores de reflectancia de los granos de vitrinita en una

muestra, en los análisis de rutina se toman de 50 a 100 mediciones y se considera el valor promedio. La relación entre la reflectancia máxima promedio y los grupos de rangos del carbón según ASTM se muestran en la figura 6 (ISO 7404/5).

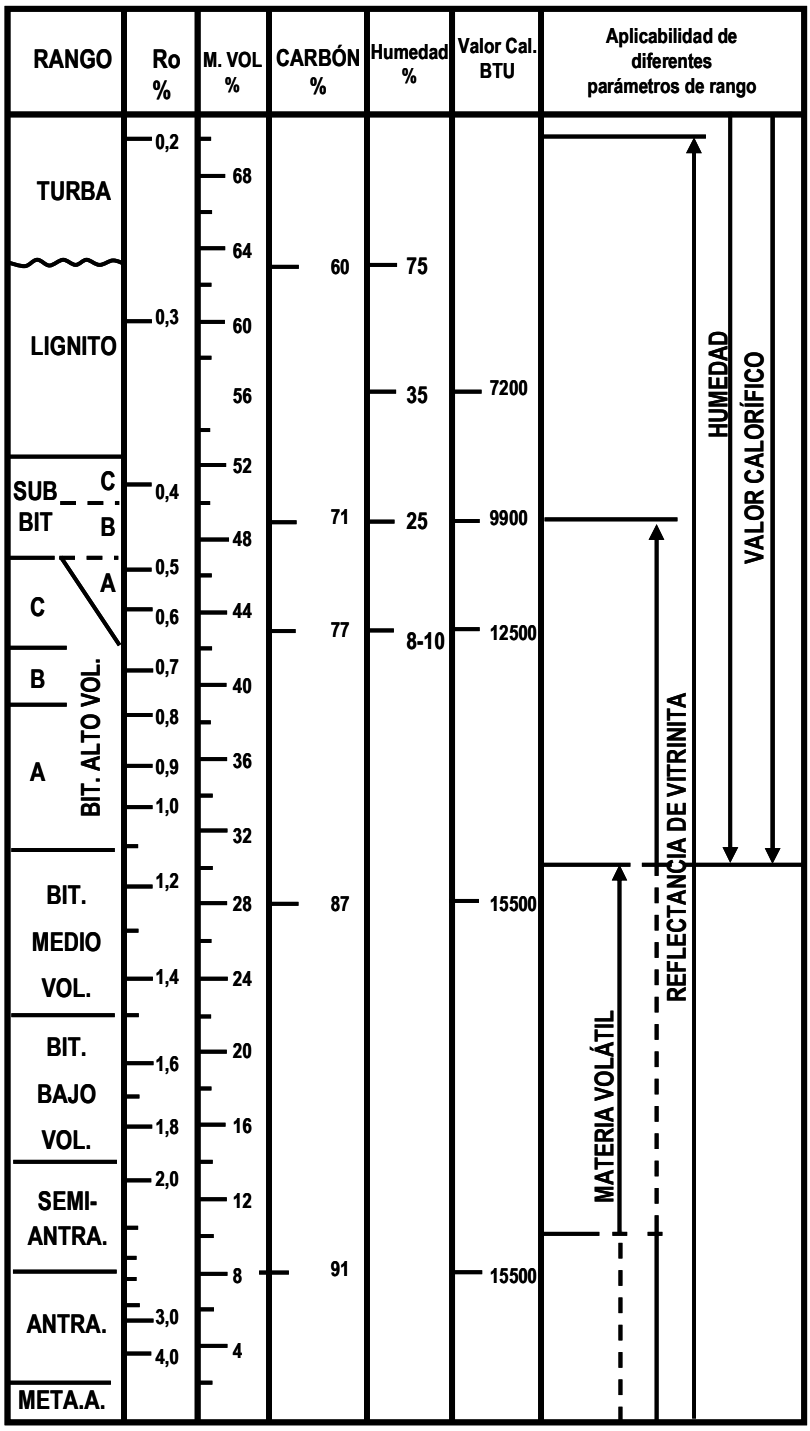


Figura Nº 6: Tabla resumen de los parámetros de madurez evaluados por la ASTM (Modificado de Teichmüller y Teichmüller citado en Kalkreuth, 2007

TÉCNICAS DE MADURACIÓN ARTIFICIAL: PIRÓLISIS

Han sido desarrollados numerosos estudios de maduración artificial para simular la transformación térmica de la materia orgánica presente en rocas fuentes y la maduración de carbón, con la finalidad de entender mejor la maduración de la materia orgánica en cuencas sedimentarias. Por ejemplo, Landais y Monthioux (1988) realizaron experimentos de maduración sobre muestras de carbón de diferentes porcentaje de cenizas, en sistemas cerrados (maduración artificial de confinamiento), empleando tubos de oro sellados, los cuales contienen la muestra en atmósfera de argón, colocados dentro de autoclaves. En este sistema la presión de confinamiento es alta y el volumen muerto (espacio vacío) es mínimo, lo que favorece una alta presión parcial de los efluentes liberados durante el ensayo. Las condiciones de calentamiento isotérmico fueron de 24 horas, a temperaturas de 250 ºC a 550 ºC. Horsfield *et al.* (1989), modificaron esta técnica empleando tubos capilares de vidrio, en lugar de oro o platino; llevaron a cabo la maduración anhidra a micro-escala, de muestras de querógeno y asfaltenos, en condiciones isotérmicas a temperaturas de 300 ºC, 330 ºC y 350 ºC por 72 h. Orem *et al.* (1996), realizaron experimentos de maduración de turba y de material leñoso, en condiciones anhidras, en autoclaves de acero inoxidable sometidas a 125 ºC y 408 atm , por 75 días.

Otros investigadores (Barth, 1999; Michels y Landais, 1994; Huang, 1996), han realizado estudios basándose en la técnica de hidro - pirólisis, cuyo principio básico es el empleo de agua en estado líquido a alta temperatura. El agua provee un medio presurizado de equilibrio líquido – vapor de aproximadamente 20 MPa y es químicamente activa. La presión en el autoclave dependerá del equilibrio líquido – vapor y de la concentración de crudo y gas generado. La relación agua – roca se ajusta para cada temperatura de maduración de manera de asegurar que el agua cubra por completo la muestra durante el ensayo. Los tiempos de ensayo son variables, dependiendo de la muestra y de los objetivos, desde horas hasta semanas o meses, empleándose temperaturas de hasta 450 ºC. Las diferencias entre estas dos técnicas, pirólisis hidra y anhidra, son sutiles, ambas producen resultados

que son generalmente consistentes con los datos de series de maduración natural empleadas como referencia en los procesos de pirólisis (Landais *et al.,* 1989). La principal diferencia observada en los procesos de maduración artificial, con respecto a los procesos naturales, radica en que la concentración de materia orgánica total soluble es mayor en los procesos de maduración artificial que en los de maduración natural (Michels y Landais, 1994).

Entre otros estudios de hidropirólisis y pirólisis anhidra se encuentran, más recientemente, los siguientes: Wang *et al.* (2004), estudiaron carbones sub-bituminosos y bituminosos sometidos a combustión y pirólisis para evaluar los lixiviados de cenizas y residuos de pirólisis, con la finalidad de determinar la asociación orgánica y pirítica de elementos traza en el carbón. Emplearon la técnica de pirólisis anhidra en un reactor tubular, calentando la muestra en corriente de nitrógeno a una velocidad de 10 ºC/min, manteniendo todo el sistema a 550 ºC, 750 ºC, 950 ºC y 1150 ºC, por una hora en cada temperatura. Otros estudios de pirolisis anhidra, han sido realizados con la finalidad de evaluar el efecto de los metales alcalinos y alcalino térreos como catalizadores de este proceso (Li, 2007). Yiwei *et al.* (2007), evaluaron el enriquecimiento y la liberación de elementos traza durante la pirólisis del carbón empleando pirólisis anhidra. Calentaron la muestra en un reactor de cuarzo, en atmósfera de nitrógeno, a una presión de 0,1 MPa a 500 ºC, 700 ºC y 900 ºC, por un tiempo de 7 min. Sekine *et al.* (2008), realizaron igualmente estudios de liberación y comportamiento de elementos traza del carbón, empleando pirólisis anhidra en altas temperaturas. Utilizaron reactores de 1 m de largo y 4 cm de diámetro, en los cuales 0,1 g de muestra se coloca en un soporte de platino en atmósfera de nitrógeno, calentando el sistema a temperaturas de 573 K a 1573 K, por un tiempo de hasta 20 min.

Yao *et al.* (2006), realizaron una comparación entre los productos de maduración de turba, lignito y carbón sub-bituminoso, empleando hidro-pirólisis. Las muestras fueron calentadas isotérmicamente a 150 ºC y 500 ºC por 48 horas. Los autores no mencionan la relación muestra – agua empleada, sin embargo, indican que bajo estas condiciones experimentales, las tres muestras presentan igual mecanismo de evolución térmica: inicialmente una fase de liberación de CO_2, seguida de la producción de gas y aceite o bitumen y por último, a temperaturas mayores a 400 ºC, generación de metano. Lo que varía de muestra a muestra son las cantidades obtenidas de cada fase.

Kidena *et al. (*2008), evaluaron productos de hidropirólisis empleando condiciones sub-críticas y super-críticas para el agua, a distintos tiempos. Utilizaron un reactor inoxidable de 12 mL de capacidad y una relación de 1: 5, muestra : agua desionizada, calentando en baño de arena; las temperaturas de maduración fueron 598 K, 623 K, 648 K y 673 K, en tiempos que van de 2 a 72 horas. Encontraron que, las propiedades físicas y químicas de las moléculas de agua cambian drásticamente en su punto crítico, 647 K, 22,1 MPa. Su afinidad por las moléculas orgánicas aumenta a estas condiciones y su acidez y basicidad también aumenta. Tal propiedad puede tener un efecto sobre el rol del agua como un solvente catalizador y reactante en los sistemas de hidropirólisis. El agua en el punto sub-crítico, como 623K o temperaturas inferiores, se comporta diferente del agua supercrítica; el tratamiento de muestras a largo plazo es efectivo en el proceso de maduración en condiciones sub-críticas. En condiciones sub-críticas, en tratamientos largos, han sido removidos grupos funcionales con oxígeno mientras que las condiciones supercríticas afectan la estructura del carbón en el tratamiento a corto plazo (2h) pero no en tiempos superiores (72h). Lignitos tratados bajos condiciones sub-críticas por largo tiempo, presentaron composición similar al carbón bituminoso. Ensayos de RMN ^{13}C indican que la descomposición de los grupos funcionales y cadenas laterales ocurre en el estado inicial del tratamiento, y el clivaje de enlaces tipo éter debe ocurrir en el último estado del tratamiento de pirólisis. El efecto del tiempo del tratamiento sobre los cambios en la estructura química dependen del tipo de carbón, del número de estructuras alicíclicas presentes en éste y del tamaño de los *cluster* aromáticos (Kidena *et al.,* 2008).

A nivel nacional, hay investigaciones desarrolladas como parte de Tesis de pre-grado, las cuales han incluido estudios de la técnica de maduración artificial. Méndez (1992), realizó ensayos de hidropirólisis sobre muestras de turbas de diferentes localidades con posterior caracterización del bitumen extraído; ensayaron relaciones 1:1, muestra:agua a temperaturas de 250 y 330 ºC por 72 horas, encontrándo diferencias entre la distribución de componentes no polares, hopanos, terpanos y esteranos antes y después de la maduración lo cual dá información sobre la producción de estos componentes y aspectos estructurales de la materia orgánica insoluble, desde estados de diagénesis temprana hasta un estado incipiente de catagénesis. Villalba (2007), Caccamo (2007) y Martínez (2008) siguieron una modificación de la metodología empleada por Michels y Landais en 1994; sometieron 30 g de muestra de turba a hidro-pirólisis con 70 mL de agua destilada, por tiempos de 24 y 72 h, alcanzando

temperaturas de 150 y 250 ºC. Villalba (2007) y Caccamo (2007) estudiaron la fracción bituminosa extraída del producto de maduración de la turba, específicamente, las fracciones aromáticas y alifáticas respectivamente, con el propósito de evaluar el grado de madurez alcanzado. La presencia de compuestos poliaromáticos y alifáticos, en los productos de pirólisis, permitió calcular índices de madurez, tales como, el índice preferencial de carbono y el índice de metil fenantreno, estableciendo que la turba madurada alcanzó niveles en el rango de carbón bituminoso alto en volátiles. Martínez (2008), maduró materia orgánica reciente para estudiar, sobre este producto, la capacidad de adsorción de cationes contaminantes como Cd^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+} y la dependencia de este proceso con la madurez alcanzada. Estudió la adsorción a partir de soluciones de los cationes, a pH entre 5 y 6 a 25 ºC; encontró que el orden de afinidad para estas especies es: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Además, determinó que la turba posee una mayor capacidad de adsorción para estos metales que el material madurado, debido a la pérdida de grupos funcionales que actúan como sitios activos para la adsorción con el avance de la madurez.

Tal vez una de las principales ventajas de la pirólisis anhidra sobre la hidropirólisis es la posibilidad de alcanzar mayores temperaturas y condiciones de maduración mas adecuadas, rápidas y seguras, para obtener productos de mayor rango. Sin embargo, debido a la reducida capacidad de los reactores empleados, es necesario repetir el procedimiento tantas veces como sea necesario para recopilar una cantidad considerable de residuo para ensayos posteriores. Por otra parte, aún hay mucho por estudiar sobre el proceso diagenético de la materia orgánica y muchas las variables a evaluar en las técnicas de maduración artificial.

ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN

En las capas de carbón, los elementos metálicos y no –metálicos están asociados a especies minerales o enlazados a la materia orgánica. Las capas de carbón y rocas asociadas (areniscas y lutitas), actúan como acuíferos y por lo tanto, contienen un considerable volumen de agua superficial. Las capas de carbón también contienen agua inherente en un estado enlazado. Esta agua es liberada de la capa de carbón durante compactación y deshidratación. Los acuíferos, tales como capas de carbón, son frecuentemente recargados. El agua en este acuífero temporal es dinámica y fluye hacia rocas más porosas. Compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y HAP ingresan en las areniscas acuíferos a través de la lixiviación de las capas de carbón y otras rocas sedimentarias. Frecuentemente esta agua fluye del reservorio a otros subterráneos o acuíferos principales, que se conectan con lagos y ríos (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000).

Una de las consecuencias de la minería y combustión del carbón es la movilización de elementos traza, especialmente metales traza que pueden tener repercusión ambiental y sobre la salud humana, así como compuestos orgánicos altamente tóxicos. Muchos de estos elementos, incluyendo aquellos potencialmente tóxicos, están enriquecidos en el carbón en relación con su abundancia en la superficie de la Tierra. Los elementos y compuestos orgánicos presentes en el carbón pueden ser liberados al ambiente por varios procesos (Finkelman, 1999):

- Lixiviación de las capas de carbón por acción del agua terrestre (en zonas no intervenidas)
- Acción del agua terrestre lixiviando el carbón expuesto en zonas de minas (en zonas intervenidas)
- Lixiviación del carbón almacenado en pilas por acción del agua de lluvia
- Emisión atmosférica por la combustión del carbón del uso industrial y doméstico
- Combustión del carbón almacenado o de las pilas de desechos de minas

- Combustión natural de las capas de carbón
- Lixiviación de materiales de construcción hechos de residuos de la combustión de carbón.

La EPA U.S.A. (*Environmental Protection Agency* de Estados Unidos) y la *Environmental Canadá*, han reconocido a 16 HAP como principales contaminantes, entre los cuales están: acenaftaleno, acenafteno, antraceno, benzantraceno, benzo-fluorantreno(b), benzo-fluoranteno(K), benzo-pireno, criseno, dibenzo-antraceno, fluorantreno, fluoreno, naftaleno, fenantreno, pireno. En Europa la lista de de HAP peligrosos es diferente a la de USA y Canadá, ellos han especificado que la suma de la concentración de seis HAP específicos no debe exceder a 200 ng/L de agua (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000).

Algunos estudios han reportado concentraciones altas de naftaleno, acenaftaleno y pireno en el agua en ensayos de hidropirólisis durante la maduración artificial de carbones (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000). Aunque la concentración de compuestos orgánicos tóxicos en el agua superficial sea baja, la exposición y/o acumulación a largo plazo puede causar daño, potencialmente. El limitado número de estudios relacionados con compuestos orgánicos disueltos en el agua superficial, asociados con muestras de carbón, señalan que puede existir una posible asociación entre nefropatía endémica balcánica (BEN) y bocio, con la lixiviación de estos compuestos tóxicos provenientes de mantos de lignito (Finkelman *et al.,* 2002; Orem *et al.,* 1999). Algunos autores reportan la ocurrencia de focos de esclerosis múltiple, específicamente en áreas geográficas que están asociadas a aguas de consumo que atraviesan turbas y rocas ricas en materia orgánica. La principal causa de bocio es una insuficiencia de yodo en la dieta. Sin embargo, han sido documentados bociotrógenos de origen natural en ciertos alimentos, bacterias y compuestos químicos en el agua, ya que están presentes en áreas donde hay suficiente yodo. Estudios experimentales han mostrado que extractos acuosos de carbón y lutitas negras inhiben significantemente la enzima peroxidasa tiroidea, la cual cataliza la síntesis de las hormonas tiroideas, ocasionando la formación del bocio. Los compuestos orgánicos solubles en agua encontrados en el carbón incluyen bociotrógenos tales como, hidroxifenoles, resorcinol, 2-metil resorcinol y 5-metil resorcinol, ésteres, sulfurados orgánicos (tiofenos, disulfuros), bromoformo, hidrocarburos alifáticos e hidroxipiridinas. Así mismo, otros estudios indican que los HAP, anilina, aminofenoles y aminas aromáticas, lixivian de carbones de bajo rango del Plioceno, presentes en la

península Balcánica y de otros combustibles similares (Fisher y Santamaría, 2002; Brandt y Groot, 2001; Orem *et al.,* 1999).

La nefropatía endémica balcánica (BEN), es una enfermedad inducida ambientalmente; desarrollándose en áreas discretas de la península balcánica, los individuos con BEN frecuentemente requieren diálisis y pueden presentar cáncer urotelial, por la aparición de tumores en el tracto urinario. En la actualidad, es muy común pensar que la causa más probable de esta enfermedad sea la exposición a aguas superficiales, contaminadas con compuestos orgánicos derivados de lignitos. La enfermedad está presente sólo en aldeas rurales localizadas sobre valles aluviales de tributarios, los cuales están próximos a depósitos de lignitos del Plioceno y lutitas ligníticas. El análisis de esta agua, así como experimentos de simulación de lixiviación, indican la presencia de compuestos orgánicos potencialmente nefrotóxicos: naftilaminas, anilina, aminofenoles y HAP (Finkelman *et al.,* 2002; Orem *et al.,* 1999).

Con la finalidad de determinar las causas de la nefropatía, han sido realizados estudios de concentración de metales en el agua superficial, en las zonas endémicas y no endémicas, encontrándose que los valores son similares, lo cual no ocurre con las concentraciones de compuestos orgánicos en ambas zonas. Esto confirma, aún más, la asociación de la enfermedad con los compuestos orgánicos derivados de estos lignitos. Al analizar lignitos de otras localidades no endémicas, no fueron encontradas concentraciones de riesgo de estos compuestos, lo cual parece indicar que las condiciones de formación del carbón y el material de origen son determinantes en la repercusión ambiental del mismo (Finkelman *et al.,* 2002).

HAP de alto peso molecular (4 - 6 anillos) y especialmente benzo(a) pireno, dibenzo(a,l) pirenos, pueden causar cáncer a través de conversión enzimática a epóxidos en el cuerpo y subsecuentemente la formación de aductos con el ADN celular. Los HAP de bajo peso molecular, tales como, naftaleno, azuleno, fenantreno, antraceno y fluoreno, no han sido asociados como causantes de cáncer. Sin embargo, el impacto ambiental y en la salud de exposiciones crónicas a largo plazo de estos HAP no esta bien documentada (Orem *et al..,* 2007).

Los HAP son encontrados en la lista de contaminantes prioritarios debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas en general, aunque su propiedad carcinogénica varía de un compuesto a otro. El benzo(a) pireno, por ejemplo, se considera un potente carcinógeno, el criseno se considera menos carcinógeno y el naftaleno no es carcinógeno (Díaz *et al.,* 2001). Carcinógenos: benzo(a) pireno, benzo (a) antraceno, benzo(b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h) antraceno y indeno pireno. No carcinógenos: acenafteno, antraceno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno y pireno (Díaz *et al.,* 2001).

LIXIVIACIÓN DE METALES

La concentración de un elemento en el carbón, por sí misma, provee sólo una medida parcial del potencial impacto de dicho elemento. La forma química (especiación) en la que se presenta y las relaciones texturales del elemento, son parámetros importantes que pueden ayudar a designar los procedimientos a seguir para disminuir la exposición humana hacia el elemento. La especiación puede ayudar a predecir el comportamiento de los elementos durante la limpieza, combustión, meteorización y lixiviación (Finkelman, 1999).

Muchos óxidos metálicos son solubles en soluciones ácidas, por lo tanto, es de esperar que mantos de carbón expuestos, o pilas de cenizas, sometidos a lluvia ácida, lixivien grandes concentraciones de elementos traza. El grado de lixiviación de los elementos depende de sus propiedades y de su especiación. Generalmente, la intensidad de lixiviación disminuye gradualmente al cambiar el elemento de forma química; de soluble en agua a estar combinado con óxidos o hidróxidos de Fe – Mn, o en complejos orgánicos, a estar presentes en la materia mineral cristalina (Wang *et al.,* 1999).

El drenaje ácido de minas de carbón representa un problema industrial y ambiental en las zonas de minería de carbón. Es caracterizado por bajos valores de pH y varía ampliamente en composición, con elevada concentración de sulfatos, hierro, manganeso, aluminio y otros iones tóxicos y radiactivos así como altas concentraciones de sólidos totales disueltos. Causa una gran contaminación del sistema de

aguas superficiales y de los suelos. Cuando el hierro férrico es descargado al agua superficial, se hidroliza para producir óxidos de hierro hidratados y acidez adicional (López y Stoertz, 2001, Yue y Zhao, 2008). La acidez generada disminuye el pH del agua, haciéndola corrosiva e incapaz de soportar la vida acuática. Muchos carbones son ricos en sulfuros, los cuales son estables en la corteza de la Tierra, pero sufren oxidación en la presencia de aire y agua. Las condiciones oxidantes están presentes cuando el aire y el agua penetran las cavidades de las minas subterráneas de carbón o las pilas sub-aéreas. Si la potencial neutralización ácida de las rocas de los alrededores no es suficiente, el agua descargada de la parcialmente saturada mina tendrá una acidez neta, un pH bajo, alta concentración de sólidos totales disueltos (STD) y alta concentración de hierro, manganeso, sulfato y frecuentemente aluminio (López y Stoertz, 2001, Devasahayam, 2006). El impacto también afecta las actividades agrícolas, industriales y las fuentes de aguas potables, así como el hábitat de los organismos acuáticos. Los niveles de toxicidad dependen mayormente del volumen descargado, del pH, de la acidez total, de la concentración de metales disueltos y la capacidad buffer del medio (Komnitsas *et al.,* 2001).

Los elementos traza en el carbón y sus residuos pueden ser divididos en cinco grupos, según su impacto ambiental y su potencial para ser tomados por los organismos en los procesos metabólicos (Zhang *et al.,* 2004):

- De gran preocupación: As, B, Cd, Hg, Mo, Pb, Se
- De moderada preocupación: Cr, Cu, F, Ni, V, Zn
- De menor preocupación: Ba, Br, Cl, Co, Ge, Li, Mn, Sr
- Elementos radiactivos: Po, Ra, Th, U
- De preocupación pero presentes en concentraciones despreciables en el carbón y sus residuos: Ag, Be, Sn, Tl

Es importante determinar si un elemento, presente en el carbón, está asociado a los minerales, de donde puede ser parcialmente extraído por procesos de lavado, o si está presente en los macerales, de los cuales puede ser liberado por combustión (Wüst, *et al.,* 2002). La determinación de las diferentes formas químicas en las que pueden estar presentes los elementos, en un desecho o en una muestra de carbón, proporciona mayor información sobre la movilidad y por tanto su disponibilidad para los

organismos. Han sido desarrolladas algunas aproximaciones para caracterizar la disponibilidad de estos metales, que están basadas en provocar la desorción de los metales desde la muestra hasta un solvente líquido determinado. En esencia, son procesos de extracción que difieren unos de otros según sean las propiedades químicas del solvente extractante, la modalidad operativa empleada, el tipo de desecho y la naturaleza del elemento a determinar (Sánchez, 2003, Ohki *et al.,* 2004, Suteerapataranon *et al.,* 2006, Devasahayam, 2006, Paul *et al*., 2006; Yue y Zhao, 2008, Al-Faqih *et al.,* 2008).

Actualmente, son empleados métodos de extracción secuencial o de especiación para conocer la concentración de metal presente en cada una de las fases de la muestra, lo cual permite prever la movilidad de los metales por el cambio en las condiciones de la misma a lo largo del tiempo. Además, proporcionan información sobre el origen, disponibilidad biológica y físico química, movilización y transporte de los metales traza. La extracción secuencial consiste en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de agresividad creciente, que permitan liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización. De esta forma, quedan en libertad fracciones del elemento cuya peligrosidad va decreciendo según se avanza a lo largo del esquema de extracción. Los metales más fácilmente movilizables, y por tanto más peligrosos, son liberados en primer lugar, mientras que la última fracción representa a los metales fuertemente ligados al sólido, por consiguiente su probabilidad de estar en solución es menor, siendo así menos bio-disponibles y potencialmente menos tóxicos (Sánchez, 2003).

Existen diferentes metodologías de extracción secuencial con solventes ácidos y orgánicos, y a diferentes valores de pH, las cuales permiten evaluar el comportamiento de los componentes del carbón al aumentar la agresión química que simulan las condiciones del medio ambiente. Entre algunas de las fracciones caracterizadas por los procesos de extracción están: fracción soluble en agua, fracción Ca-intercambiable, fracción soluble en ácidos, fracción oxidable, fracción fácilmente reducible, fracción moderadamente reducible y, finalmente, fracción residual. El número de las fracciones varía de acuerdo al tipo de muestra (Wang *et al.,* 1999; Van Herck y Vandecasteele, 2001, Praharaj *et al.,* 2002;). Para realizar una interpretación geoquímica apropiada, ha de combinarse la aplicación de extracción secuencial con un detallado estudio mineralógico y con el análisis cuantitativo elemental de las fracciones lixiviadas (Dold, 2003).

Los organismos de protección ambiental han desarrolado diferentes métodos de lixiviación con el fin de evaluar la potencial toxicidad de un desecho. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA U.S.A.) la toxicidad es una de las cuatro características empleadas para determinar si un desecho sólido, excluido de la lista de desechos peligrosos, es clasificado como tal: las otras tres características son igniciabilidad, corrosividad y reactividad. Entre los métodos físicos y químicos para evaluar desechos sólidos y estimar la toxicidad de un elemento acumulado en una zona, están los descritos en SW-846 (método 1311 y 1312); el *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) y el *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP), los cuales fueron desarrollados a fines de la década del 80 en los Estados Unidos por la EPA U.S.A. para cuantificar la extractabilidad desde residuos sólidos, bajo un conjunto de condiciones de laboratorio, de algunos constituyentes peligrosos como metales, compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles y pesticidas. El SPLP trata de simular el efecto de lluvia ácida sobre los residuos dispuestos en tierra y reducidos a un tamaño inferior a 9,5 mm, a diferencia del TCLP que simula la acción sobre los residuos, de ácidos orgánicos generados en un sitio de co-disposición sin impermeabilización de fondo. El Procedimiento de Lixiviación de Toxicidad Característica (TCLP, siglas en ingles) asume un escenario de mal manejo y co-disposición, simulando un alto grado de agresividad; es el único test de lixiviación aprobado para caracterizar residuos peligrosos bajo la RCRA (*Resource Conservation and Recovery Act*) (EPA U.S.A).

En el procedimiento de TCLP que aplica la EPA, U.S.A., una muestra de desecho es extraída y el lixiviado analizado. Los valores de metales seleccionados están basados en estándares de los Estados Unidos, referentes al agua potable (niveles máximos de contaminantes), utilizándose un factor de atenuación de la dilución (DAF; siglas en ingles) de 100. Esto significa que las concentraciones del metal están basadas en la dilución del lixiviado, en un factor de 100. Este procedimiento está destinado a representar la lixiviación natural por los ácidos orgánicos de la descomposición anaeróbica que se produce en desechos de origen industrial y a simular condiciones de lixiviación por un período de 100 años. La cifra prudente de DAF = 100 proviene de simulaciones de computadora de la dilución y atenuación del lixiviado a medida que atraviesa el suelo y llega a fuentes de agua (EPA U.S.A).

Entre algunos estudios que han sido efectuados de lixiviación está el de Wang *et al. (*2004), quienes evaluaron el proceso de lixiviación ácida sobre los productos de combustión y pirólisis de carbones sub-

bituminoso y bituminoso. Mediante esta comparación, determinaron la asociación orgánica y pirítica de elementos traza en los carbones analizados. Emplearon contenedores de polietileno sellado con 1,5 g de muestras de carbón y 30 mL de HCl 6% y HNO_3 6%, a 95 ºC por 1h.

Suteerapataranon *et al.* (2006), estudiaron la lixiviación de las colas de una mina de carbón en el Norte de Tailandia, con agua pura, con una solución simulando agua de lluvia y además, con soluciones de ácidos húmicos. Colocaron 2,5 g de muestra con 50 mL de la solución lixiviante a agitar a una velocidad de 1rpm por 10 días. El principio de este estudio fue determinar la formación de coloides con la solución de drenaje ácido en presencia de ácidos húmicos, para simular la interacción de los lixiviados acídicos al mezclarse con aguas de la superficie que contienen materia orgánica. Encontraron que los iones metálicos disueltos en el drenaje ácido de mina, pueden experimentar tanto retención o movilización cuando son liberados de su fuente. Cuando son diluidos por aguas naturales neutras, estos metales pueden permanecer en cierto grado en solución por las sustancias húmicas a través del acomplejamiento. La aglomeración a grandes agregados de ácidos húmicos y así precipitación, sedimentación o unión a superficies puede predominar bajo condiciones donde iones metálicos polivalentes como el Fe (III) y el Al (III) saturan los grupos acomplejantes de los ácidos húmicos. En muy altas concentraciones de iones metálicos, la co-precipitación de oxi-hidróxidos de Fe con los ácidos húmicos puede ser relevante (Suteerapataranon *et al.,* 2006).

El comportamiento geoquímico de los metales liberados depende de diferentes parámetros. Si el drenaje ácido sufre dilución y aumenta el pH, un número considerable de fases sólidas puede observarse precipitando y reteniendo estos iones metálicos: jarosita, schuiertmanita, ferrhidrita y fases parecidas a geles amorfos, mezclados con composición mas o menos variable. Así, la movilidad de los metales es determinada por la formación potencial de especies particuladas y coloidales que son estabilizadas y dispersadas en el agua. Estas especies coloidales de metales como Fe, As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn, derivados de las colas minerales, han sido observadas migrar largas distancias (Suteerapataranon *et al.,* 2006). Por ejemplo, hay estudios que indican que los precipitados de Mn son los principales sorbentes de Ni, Cd y Co (Yue y Zhao, 2008). Así mismo, el Fe^{3+} forma minerales al hidrolizarse, los cuales al formarse a pH 2,5 absorben fuertemente Pb, restringiendo su movilidad. Lo mismo sucede al parecer con Cr y As (Yue y Zhao, 2008). Los valores finales de pH de las soluciones

lixiviadas, permanecen mas o menos constantes independientemente de la relación sólido/líquido de los experimento; en general, estos disminuyen haciéndose ligeramente mas ácidos que la solución lixiviante, dependiendo de la composición del sustrato (Suteerapataranon *et al.,* 2006).

Entre otros estudios, Ohki *et al. (*2004), sometieron 12 estándares de carbones bituminosos, al proceso de lixiviación con soluciones de HNO_3 y soluciones de agentes quelatantes (EDTA). De los resultados, obtuvieron tres clases de metales: ampliamente lixiviados (Ca, Mg, Mn), moderadamente lixiviados (Cu, Fe, Pb y Zn) y poco lixiviados (Al, Co, Cr y Ni). Esta tendencia estuvo presente en las dos soluciones ensayadas. La cantidad de metal lixiviada disminuyó cuando la concentración de ácido y EDTA disminuyó. Además, encontraron que el grado de lixiviación fue casi constante luego de las 24h para todos los metales, alcanzando un seudo-equilibrio en la lixiviación.

Han sido empleados surfactantes para promover la propiedad hidrofílica de la superficie del carbón y evaluar la lixiviación, encontrándose que estos compuestos no promueven la lixiviación de metales. La lixiviación de metales del carbón es promovida, principalmente, por la formación de quelatos en la fase acuosa (Ohki *et al.,* 2004).

Al emplear soluciones muy diluidas de ácidos como agentes lixiviantes, hay una elevación de los valores de pH, desde 1 hasta 7,8, lo cual puede ser debido a la elución de componentes alcalinos como carbonatos y dolomitas en el carbón. Una gran disminución en la cantidad lixiviada del metal fue observada al alcanzar este pH. Al variar el ácido empleado, HNO_3, HCl y H_2SO_4, el porcentaje de lixiviación fue casi el mismo para todos lo metales. La lixiviación del metal no es afectada por el tipo de ácido, sino que depende del pH de la solución acuosa (Ohki *et al.,* 2004).

Los elementos Ca y Mg están en el carbón comúnmente presentes como minerales de carbonato, tales como calcita, dolomita, mientras mucho Mn en carbones bituminosos está como soluciones sólidas en los minerales de carbonatos. La alta correlación entre la cantidad lixiviada y el contenido de Ca, Mg y Mn, en la muestra original, está relacionada a la hidrofilicidad y solubilidad de estos minerales. Fe y Cu presentan correlaciones más bajas indicando que estos metales son distribuidos tanto en la parte hidrofílica como hidrofóbica e insoluble. Los metales como Co, Cr, Ni, Pb y Zn que no muestran buena

correlación, posiblemente estén presentes en la parte hidrofílica e hidrofóbica o insoluble (Ohki *et al.,* 2004).

Yue y Zhao (2008), analizaron dos muestras de concentrados de minerales de pirita, cuarzo, siderita y clorita, de carbones de China, sometiéndolas a lixiviación con una solución de Fe^{3+}, 10^{-3} M y pH 2, a 25 ºC por 312 horas. Evaluaron la concentración del lixiviado en función del tiempo, encontrando que la concentración de Co, Ni, Zn y Cd incrementa continuamente durante la lixiviación y correlacionan bien con el contenido de sulfato lixiviado, indicando que estos elementos fueron liberados durante la oxidación y disolución de pirita. Por otra parte, la concentración de Al, Cr, As y Pb varía considerablemente bajo las mismas condiciones de lixiviación. Estos cuatro elementos fueron afectados por el pH del lixiviado y por la adsorción y co-precipitación. Por ejemplo, el contenido de Al en el lixiviado aumenta en las primeras 50h y luego disminuye después de las 100 h, lo cual corresponde con un incremento de pH que puede causar la hidrólisis del Al^{3+}.

Otro fenómeno que promueve la lixiviación de algunos elementos al ambiente, al transformarlos a fases solubles, es la combustión espontánea. Hurtado (2001), realizó experimentos de especiación sobre muestras de carbón antes y después de sufrir combustión espontánea. A partir del empleo de distintas soluciones encontró que metales como Na, Sr, Cr, Cu, Ni y Zn son movilizados durante la combustión espontánea, pasando de fases silicatadas y fases asociadas a la materia orgánica y a las cenizas del carbón, a fases solubles tales como sales, y especies oxidables. Determinó, además, que este proceso al producir condiciones extremas de acidez promueve la lixiviación parcial de elementos comúnmente inmóviles tales como, Al, V y Ti. Entre otros elementos con lixiviación parcial se encuentran Mg, Ca, Ba, Mn, K y P.

La fracción lixiviable de un metal puede ser calculada dividiendo la masa de cada metal, que lixivió del medio, por la masa total del metal en el medio (masa total inicial del metal en el sustrato) y llevándola a porcentaje. Mientras mayor sea el procentaje la tendencia del metal a lixiviar del medio es mayor. La fracción lixiviable da una medida mas precisa del enlace medio-metal, que la masa lixiviada, e indica que metales están más fuertemente enlazados al medio con respecto a otros (Al-Faqih *et al.,* 2008). No

es observada correlación entre la cantidad de metales presentes en el medio y el rango de lixiviación de metales del mismo (Al-Faqih *et al.,* 2008).

LIXIVIACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES (HAP)

La lixiviación de HAP puede realizarse de igual forma a la lixiviación de metales; el análisis de los productos varía en ambos casos. Los compuestos orgánicos deben ser extraídos de la fracción acuosa, purificados y concentrados para su análisis. Una modificación a las técnicas de lixiviación antes mencionadas, es la propuesta por Brant y Groot (2001); estos investigadores ensayaron dos tipos de métodos para la lixiviación para HAP: extracción dinámica y migración estática. La extracción dinámica prescribe una técnica de muestreo, un paso de reducción de tamaño de la muestra < 4 mm, una relación líquido / sólido de 10:1, empleando agua acidificada a pH 4 y un tiempo de agitación de 30 h a 30 rpm. En la migración estática es medida la difusión a través de una superficie intacta, en un volumen conocido de agua de calidad específica, es empleada una relación líquido/sólido fija de 4,5:1 empleando agua acidificada igualmente a pH 4, y cambiando el lixiviado luego de 0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16 y 36 días. El agua para lixiviar debe ser doblemente destilada y des-ionizada (Brandt y Groot, 2001). Para la determinación de HAP en la muestra original de turba, hay que hacer una extracción con solvente orgánico y tratar el bitumen extraído. Generalmente, sólo los HAP de 4 anillos o menos, los cuales son altamente solubles en agua, han sido encontrados en concentraciones superiores a 0,1 ng/L, en el lixiviado. Sin embargo, han podido determinarse HAP de dos a seis anillos en el agua lixiviada (Brandt y Groot, 2001).

El análisis de contaminantes orgánicos en agua a niveles traza requiere el empleo de instrumentación analítica avanzada. Han sido desarrolladas diferentes metodologías para analizar los compuestos orgánicos, una vez lixiviados de las muestras de turba y carbón. Uno de estos métodos analíticos para determinar HAP se basa en el método 8270 de la EPA U.S.A., el cual involucra la extracción con solventes (diclorometano-hexano y cloroformo son los más empleados), de las muestras de agua. La extracciones pueden llevarse a cabo empleando extracción Soxhlet, con ultrasonido, extracción líquida

presurizada (Ratola *et al.,* 2006; Boonyatumanond *et al.,* 2006), y asistida con microondas (Countway et al, 2003). Posteriormente, su purificación, siguiendo el método EPA U.S.A., 3630; puede emplearse sílica gel, alúmina o florisil, empacados en columna de vidrio (Ratola *et al.,* 2006). Adicionalmente, emplean sulfato de sodio anhidro y cobre metálico activado en el tope de la columna en el proceso de purificación (Ferreira *et al.,* 2008). El extracto resultante es concentrado y analizado por GC-MS (Goodarzi y Mukhopadhyay, 2000; Díaz *et al.,* 2001; Countway *et al.,* 2003; Ratola *et al.,* 2006; Boonyatumanond *et al.,* 2006; Ferreira *et al.,* 2008).

HAP en muestras de crudos han sido analizadas por HPLC; el pre-tratamiento de este tipo de muestras es diferente que el mencionado anteriormente (Zhang *et al.,* 2007; Saravanabhavan *et al.,* 2007). Existen modificaciones experimentales al método de extracción y lixiviación. Orem *et al.* (1999), filtraron el agua del lixiviado a través de un filtro de nucleoporo de 0,4 μm, en un equipo de filtrado de miliporo; el material orgánico disuelto y coloidal en el filtrado fue aislado por ultra-filtración, empleando una celda agitadora Amicon y una membrana YC05. En otros estudios de simulaciones experimentales, miden la concentración de materia orgánica lixiviada determinando la concentración de COT (carbono orgánico total) en el eluente, además, evalúan como afecta los valores de COT el aumentar el área superficial del sólido extraído (Nakajima *et al.,* 2005).

En la actualidad, la Cromatografía de Gases es una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas en el monitoreo ambiental y, en combinación con el detector de Espectrometría de Masas, constituye una herramienta esencial en la identificación y cuantificación de especies orgánicas en agua (Díaz *et al.,* 2001; Countway *et al.,* 2003). Ha sido posible cuantificar muestras con niveles de concentraciones en HAP, en general, de 5 a 25 μg/L (Díaz *et al.,* 2001). Para la identificación de los componentes de la muestra, los espectros de masas obtenidos son comparados con los espectros de masas almacenados en una biblioteca de espectros. Esta operación es sólo posible utilizando un software basado en algoritmos matemáticos, que calculan el porcentaje de semejanza entre los patrones de fragmentación de los espectros de masas. Para la cuantificación es empleada la técnica de estándar interno y estándares surrogados deuterados, los cuales son añadidos durante el proceso de extracción de la muestra, en etapas determinadas (Díaz *et al.,* 2001; Countway *et al.,* 2003; Ratola *et al.,* 2006; Boonyatumanond *et al.,* 2006; Ferreira *et al.,* 2008). La figura 7 muestra espectros de masas

de algunos HAP de interés en este estudio; los tiempos de retención varían según las condiciones empleadas en el cromatógrafo.

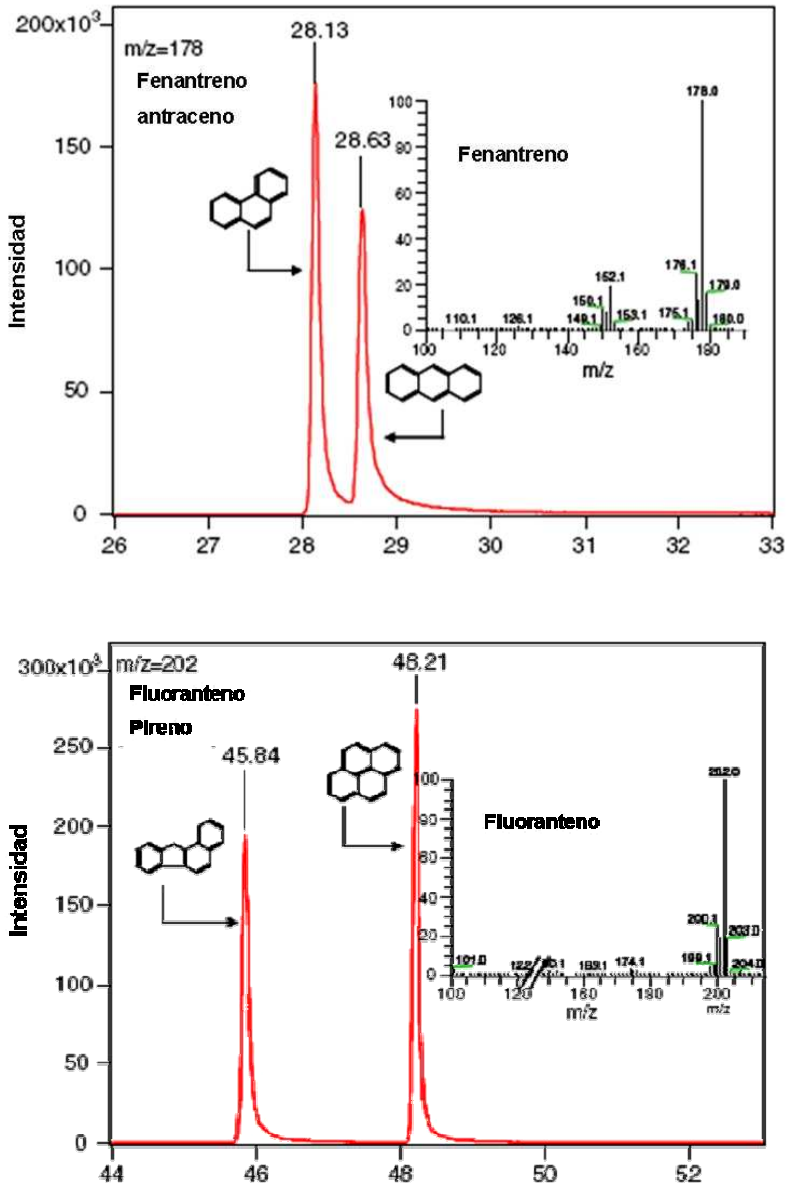


Figura Nº 7: Espectros de masas de algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares de interés para este estudio (Modificado de Sepetdjian et al, 2008)

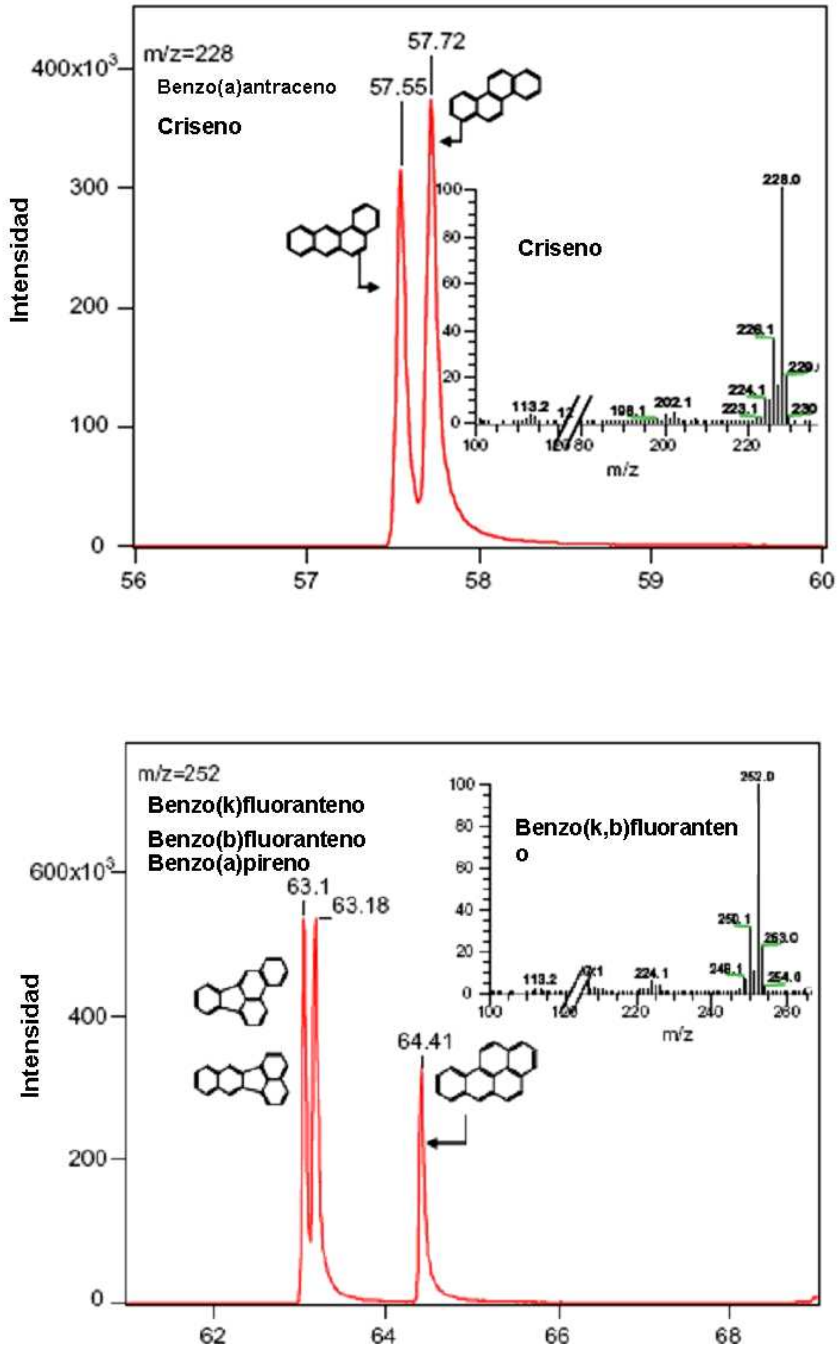


Figura Nº 7: Continuación….

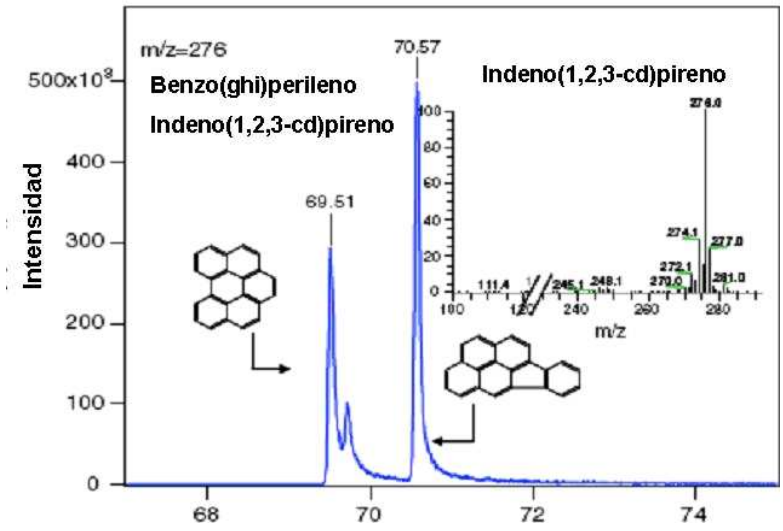


Figura Nº 7: Continuación….

MATERIAL CARBONÁCEO PARENTAL: MANGLE

Las muestras de materia orgánica reciente, recolectadas en este estudio, provienen del caño Boca del Zorro (figura 8), el cual forma parte de los bosques de manglar que rodean el Golfete de Cuare, estado Falcón. Estos bosques están conformados por un bosque mixto de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*, que ocupan la zona externa de la franja del bosque de manglar, y en la parte interna de esta franja, un bosque monoespecífico de *A. germinans.*

El mayor aporte a la materia orgánica analizada se presume ser de la especie *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae, mangle rojo). Esta especie es un árbol o arbusto de 1,5 a 15 m (hasta 30 m) de altura con un diámetro de hasta 50 cm. Posee tronco recto, con ramas apoyadas en numerosas raíces aéreas de origen adventicio, simples o ramificadas. Corteza *externa* de color olivo pálido con manchas grises, pero si se raspa adquiere un color rojo, inolora, amarga, dura, de textura lisa a rugosa y apariencia fibrosa, se desprende fácilmente en escamas. Corteza Interna de color rojo intenso, granulosa (Jiménez, 1985)

Una característica sobresaliente de la especie es su complejo sistema de raíces aéreas, que parten del mismo tronco o de las ramas laterales y que bajan para anclarse y sostenerse en los suelos anegados y fangosos. Otra característica, adaptativa, es la presencia de estructuras para eliminar el exceso de sal, o estructuras para respirar (neumatóforos) (Jiménez, 1985)

Son encontrados a lo largo de las costas del Golfo, el Pacífico y el Caribe. Habita las costas americanas del océano Pacífico en forma continua, desde el sur de Sonora y Baja California hasta Ecuador, incluyendo el Archipiélago Galápagos. En el océano Atlántico, está presente en forma discontinua desde las costas de Florida hasta Brasil. También está presente en Bermuda y Bahamas, Antillas Mayores y Menores. Esta especie también está presente en el occidente de África, desde Angola a Mauritania (Jiménez, 1985).

Crece en ambientes de continuo movimiento de agua y salinidad variable (hipersalino a salobre). Su mejor desarrollo es en litorales someros, con poca pendiente donde la marea entra con mayor facilidad. Particularmente, en los sitios protegidos contra la acción del oleaje fuerte (Jiménez, 1985).

Los manglares más productivos son desarrollados en estuarios con lodo fino, compuestos de cieno, arcilla y alto porcentaje de materia orgánica. Los suelos en los manglares de *Rhizophora* contienen generalmente mayores porcentajes de materia orgánica comparado con los suelos de *Avicennia.* Esta especie, junto con *Avicennia germinans* y *Laguncularia racemosa* como elementos dominantes, forma asociaciones conocidas como manglares. Típicamente, es la especie de mangle ubicada en la parte de mayor influencia salina (frente del manglar) y en la que el nivel de inundación es mayor (Jiménez, 1985; Donnelly *et al.,* 2008)

Los suelos de manglares son frecuentemente altos en materia orgánica, las inundaciones por el agua de mar producen una lenta descomposición de la materia orgánica del suelo originando la acumulación de turba, altas concentraciones de sulfuros en solución y alta salinidad. Los principales iones presentes en estos ecosistemas son Cl^-, Na^+ , Mg^{2+}, SO_4^{2-} , Ca^{2+}, K^+ (Wanek *et al.,* 2007). Díaz (2008), estudió la composición química y mineralógica de suelos de manglares en el Parque Nacional Morrocoy, reportando valores de %COT que oscilan entre 0,46% y 25,58%; entre las fases minerales presentes reporta cuarzo, como predominante, calcita, goethita, albita, moscovita, caolinita, entre otras. Además, identificó mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR, siglas en inglés), grupos funcionales como –OH de alcoholes y fenoles, -N-H de amidas y aminas y grupos C=O.



Figura Nº 8: Mapa geográfico que muestra la zona de muestreo del material parental empleado en este estudio

PARTE EXPERIMENTAL

La siguiente parte de este trabajo de Tesis Doctoral, contempla la metodología seguida para llevar a cabo los objetivos propuestos en la introducción. Cada uno de los puntos desarrollados, describe paso a paso las condiciones y equipos empleados en la determinación de los parámetros geoquímicos estudiados.

La figura 9 muestra el esquema experimental general, seguido en este trabajo de investigación. Esta metodología contempla, una etapa de campo y una etapa de laboratorio.

ACTIVIDADES DE CAMPO

El muestreo fue realizado en el caño Boca del Zorro, el cual forma parte de los bosques de manglar que rodean el Golfete de Cuare, estado Falcón (figuras 8, 10). Estos bosques están conformados por un bosque mixto de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*, que ocupa la zona externa da la franja de bosque de manglar, y en la parte interna de esta franja un bosque monoespecífico de *A. germinans*. En la zona muestreada (E581827, N1204612), se observa un gradiente, desde la línea de costa hacia el continente, de variables ambientales como la salinidad del sustrato, la textura del suelo y el nivel de agua, lo cual condiciona cambios en los parámetros estructurales del manglar originando pequeñas cuencas donde se deposita material orgánico particulado que es preservado en condiciones sub-óxicas, caracterizadas por la presencia de gases, tales como sulfuro de hidrógeno, indicando el inicio del proceso de turbificación. Fueron recolectados un total de 20 Kg de sedimento en una cuenca de 2 m^2, y de aproximadamente 40 cm de profundidad. La muestra fue almacenada a - 4 ºC. Por otra parte, adicionalmente, se emplearon dos muestras de carbón, un lignito de la Formación Urumaco (Villarroel, 2007; Martínez, *et al.,* 2007), y un carbón que posee un rango de madurez entre sub-bituminoso bajo en volátiles a bituminoso alto en volátiles (Hurtado, 2001; Martínez, *et al.,* 2007), de la Formación Cerro Pelado. Estas muestras se sometieron a los mismos ensayos que el material carbonáceo reciente.

ETAPA DE LABORATORIO

Antes de emplearse, la muestra de material carbonáceo fue descongelada y secada en corriente de aire, para luego ser pulverizada y homogeneizada.

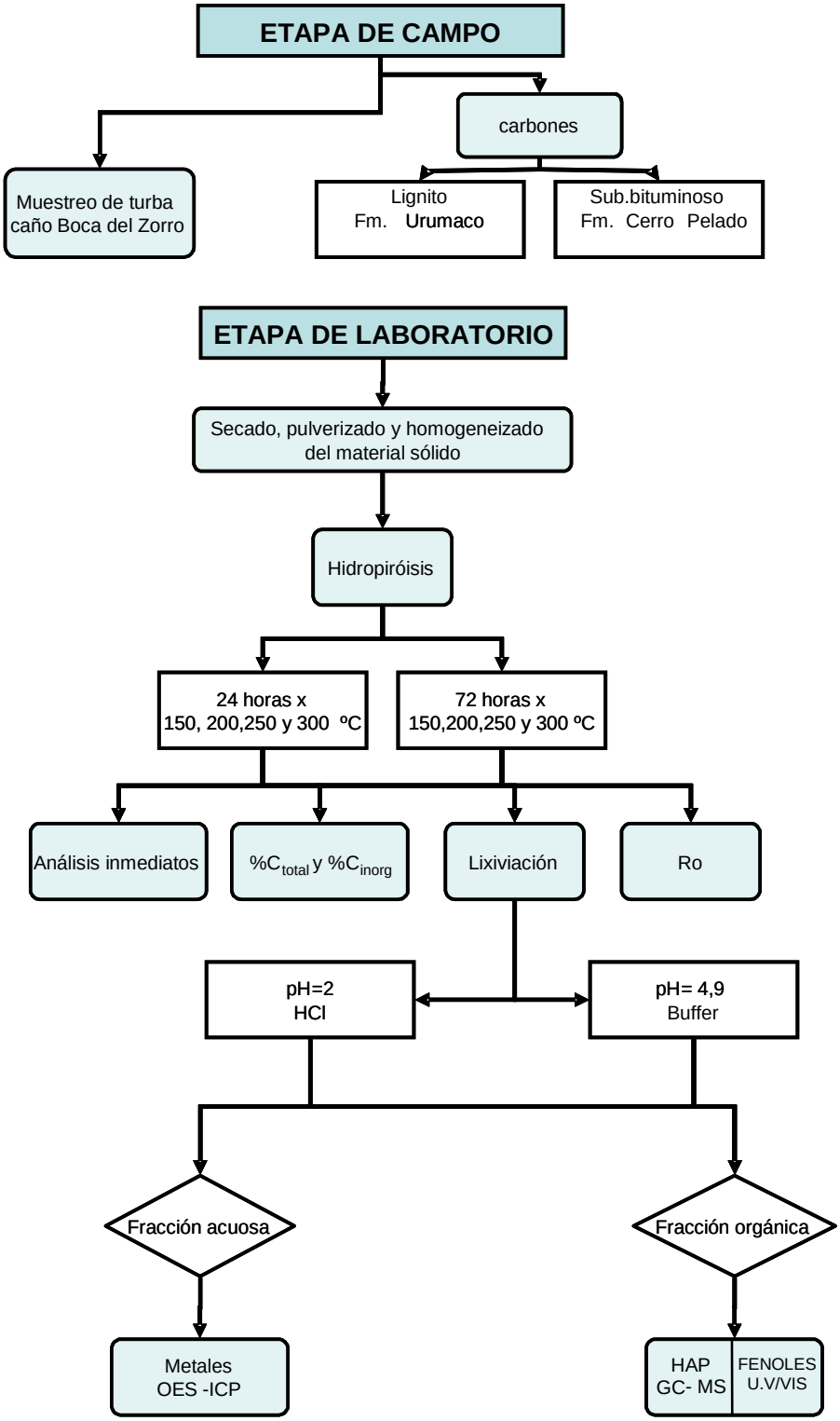


Figura Nº 9: Esquema experimental general



Figura Nº 10: A) entrada al caño, vista de la vegetación predominante; B) zona de muestreo

MADURACIÓN ARTIFICIAL:

La metodología de maduración seguida en este estudio consistió de una combinación del método propuesto por Michels y Landais (1994) y Behar *et al.* (2003), evaluándose intervalos isotérmicos de calentamiento, para varias réplicas, por 24 h y 72 h a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 ºC. Aproximadamente 30 g de la muestra original, seca, pulverizada y homogeneizada, son sumergidos en 70 mL de agua des-ionizada y colocados dentro de un reactor de acero inóxidable de 300 mL (figura 11.a). La relación agua : roca se ajusta para cada temperatura de maduración asegurando que el líquido cubra la muestra durante la corrida; luego de realizar varios ensayos con la relación agua : roca reportada en la literatura (2 : 1) se decidió emplear una relación algo mayor para asegurar que ante posibles fugas siempre permaneciera agua sobre la muestra, por lo cual fue empleada una relación de 2,3 : 1. La temperatura interna es monitoreada colocando una termocupla dentro de un tubo de acero inoxidable, el cual atraviesa la tapa del reactor y cuyas paredes externas están en contacto directo con

la muestra, por lo tanto, la temperatura es registrada sobre la termocupla por transferencia de calor entre el metal del tubo y la muestra. Todo el sistema es introducido en una camisa metálica, que sirve como un horno de calentamiento (figura 11.b). Luego de transcurrido el tiempo de maduración, la muestra es filtrada y secada en corriente de aire para su posterior análisis. Las muestras de carbón, de la Formación Urumaco y la Formación Cerro Pelado fueron sometidas a maduración por un tiempo de 72h y temperatura de 250 ºC. Se escogieron estas condiciones por referencia de estudios previos (Villalba, 2007; Caccamo, 2007), en donde fueron consideradas las más óptimas para obtener los productos de maduración deseados siguiendo la métodología propuesta.

ANÁLISIS INMEDIATOS:

Los productos de maduración a diferentes rangos y las muestras originales fueron caracterizados, evaluándose el cambio de los parámetros de análisis inmediatos tales como, % de humedad, % de cenizas, % de materia volátil y % de carbono fijo. Estos análisis fueron efectuados siguiendo las normas ASTM D-3172 (1989) para carbón y coque. La humedad fue calculada por diferencia de peso, al someter 1 g de muestra a 105 ºC por dos horas, hasta peso constante. El porcentaje de cenizas fue determinado por calcinación de 1 g de muestra por dos horas, en una mufla a 750 ºC, hasta peso constante. Para obtener la concentración de materia volátil, 1 g de muestra fue sometida, durante 7 minutos, a 950 ºC en una mufla; la diferencia del peso es la cantidad de materia volátil en la muestra. El porcentaje de carbono fijo fue calculado por diferencia de 100 menos los otros porcentajes de los parámetros calculados.

ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO:

Empleando un analizador de carbono marca LECO C-144, fue determinado el % C_{total}, antes y después de eliminar carbonatos de las muestras. La matriz carbonática fue eliminada tratando 1 g de la muestra en digestión con HCl al 10% por 3 h, a 50 ºC, posteriormente filtrada y lavada con agua caliente hasta prueba de cloruros negativa. De esta forma, el % C medido, luego del ataque ácido, es proporcional al carbono orgánico; el % $C_{inorgánico}$ es igual a la diferencia del % C_{total} y el % $C_{orgánico}$.

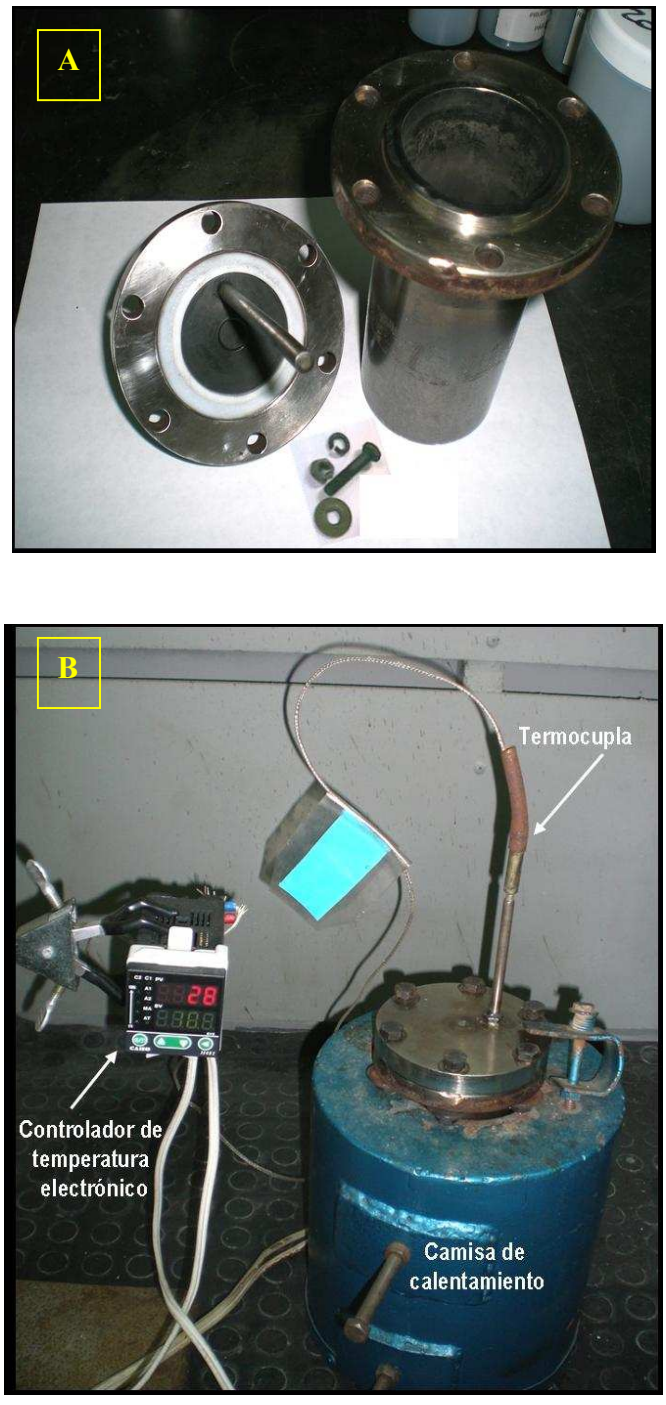


Figura Nº 11: a) Fotografía de reactor inoxidable con arandela de teflón en la tapa; b) Montaje del sistema de calentamiento empleado

DETERMINACIÓN DE REFLECTANCIA DE VITRINITA

La medición de reflectancia de vitrinita fue realizada en el Laboratorio de Análisis de Carbón y Rocas Generadoras de Petróleo, en el Instituto de Geociencias, de la Universidad Federal de Río Grande del Sur, Brasil. El rango de las muestras de material carbonáceo fue establecido basado en las medidas de reflectancia de vitrinita, de acuerdo al procedimiento estándar ISO 7404-5 (1984). Los valores son producto de la medida de 250 puntos en la muestra; empleando un contador de puntos semi-automático, se mide la baja y alta reflectividad en la población de vitrinitas, en el modo desordenado (R_{random}). En este método, el microscopio (Leitz Microscope MPV-SP) coloca el objetivo en pasos predeterminados y toma la medida del grano de vitrinita más cercana al cruce de los hilos, centrando la imagen antes de tomar la medida. Sólo se permite una medida por grano de vitrinita. El porcentaje obtenido de los 250 puntos representa el promedio de reflectancia en el método desordenado, del material carbonáceo; este valor debe ser corregido al valor de máxima reflectancia.

PROCESO DE LIXIVIACIÓN

En los ensayos de lixiviación fue puesta en práctica la metodología descrita en la técnica de TCLP método 1311, seguida por la EPA U.S.A. (figura 12). Aunque en este estudio no se planteó determninar la toxicidad de los lixiviados originados de los productos de la maduración artificial, fue considerado el empleo de esta técnica con la finalidad de determinar la concentración de metales y la variación de ésta con la madurez, al someter las muestras de carbón a las condiciones más agresivas de lixiviación natural. Sin embargo, como es bien conocido, es muy difícil tomar en cuenta todos los posibles aspectos que afectan la lixiviación en condiciones naturales, por lo que este ensayo es una buena aproximación que permite alcanzar los objetivos previstos en el inicio de esta investigación.

Según los análisis preliminares para escoger el fluido extractor (figura 12), la concentración de carbonatos presentes no es tan alta para aumentar el pH por encima de 5 por disolución de estos, por lo tanto, 5 g. de muestra pirolizada fueron colocados en agitación por 18 horas con 100 mL de una solución buffer acetato - ácido acético de pH 4,9. La solución acuosa, posteriormente, fue filtrada en un sistema millipore con un filtro de 0,45 μm y separada en dos porciones para los ensayos de metales y

compuestos orgánicos. La fracción para orgánicos fue llevada a pH neutro y la fracción para metales, a pH ácido, almacenándose luego ambas fracciones a 5 ºC.

Adicionalmente, fue realizado otro ensayo de lixiviación, pero ahora a pH 2, empleando ácido clorhídrico (HCl); igualmente, 5 g. de muestra fueron colocados en agitación con 100mL de solución ácida por 18 h. La solución final fue tratada de manera similar a lo expuesto en el párrafo anterior. En ambos ensayos, una muestra por triplicado fue analizada para evaluar la repetibilidad de la técnica empleada.

ANÁLISIS DE METALES:

La concentración de metales fue determinada por espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (en inglés, OES-ICP). Diez metales fueron estudiados: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Sr, Mn, Ni, Cu, Cr, tanto en la muestra parental como en las fracciones maduradas y en la fracción acuosa lixiviada.

La muestra original y las fracciones producto de la maduración artificial, fueron llevadas a solución empleando el método de fusión alcalina de las cenizas: 0,5g de la muestra fue sometida a calcinación y 0,2 g de las cenizas resultantes, fueron mezcladas con 1 g de mezcla fundente; 1:1, de metaborato de litio ($LiBO_2$) y tetraborato de Litio ($Li_2B_4O_7$). La mezcla, en crisol de grafito, es calentada a 1000ºC por 40 min. y posteriormente, la perla resultante, es disuelta en ácido nítrico (HNO_3) 1,6 M a 50ºC. La solución final fue aforada a 50 mL. La fracción acuosa lixiviada fue ligeramente acidificada con ácido nítrico y almacenada a 5 ºC, hasta su análisis. Una muestra fue analizada por triplicado para evaluar la reproducibilidad de la técnica analítica.

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

La fracción acuosa, almacenada para el análisis de orgánicos, fue llevada a pH neutro y extraída con cloroformo, siguiendo los métodos 8270 y 3510 de la EPA U.S.A. para análisis de hidrocarburos aromáticos polinucleares. Posteriormente, el residuo orgánico es sometido extracción con solventes

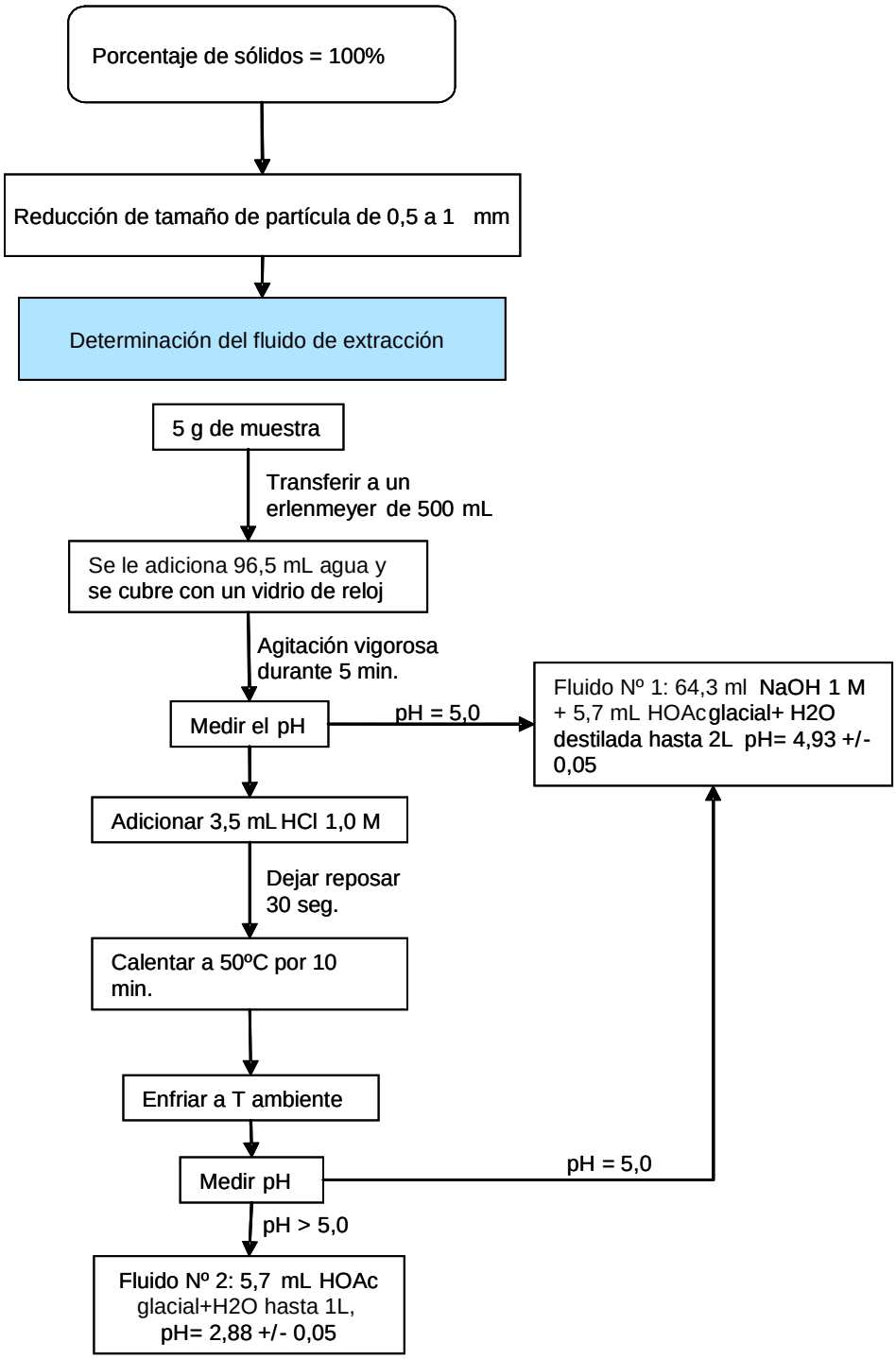


Figura Nº 12 Esquema TCLP a) Determinación del fluido extractor (modificado de EPA, U.S.A.)

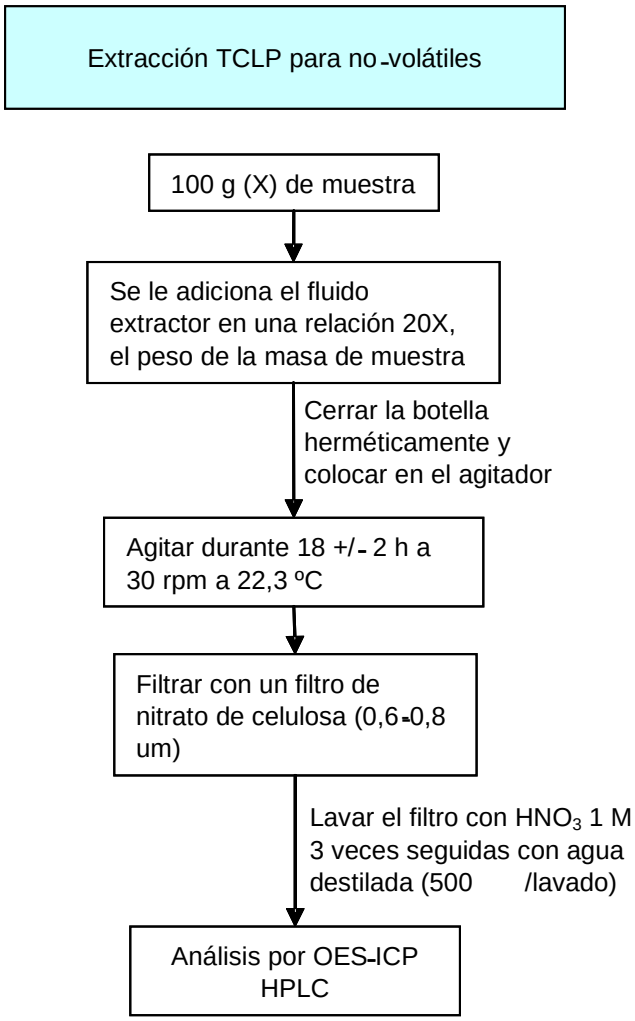


Figura Nº 12 Continuación. b) Esquema del proceso de extracción para no-volátiles (modificado de EPA, U.S.A.)

orgánicos para separa las fracciones de saturados y aromáticos, para su purificación; la muestra es eluida primero con hexano y luego con tolueno, en una micro - columna de alúmina activada. La fracción de aromáticos fue analizada empleando un cromatógrafo de gases, acoplado a espectroscopía de masas (siglas en inglés GC-MS), marca Agilet Technologies. Las condiciones del equipo fueron las siguientes:

- Gas de arrastre: He
- Columna capilar: J&W Scie 122-5032 DB-5
- Temperatura máxima 325 ºC
- Longitud nominal de columna: 30,0 m
- Diámetro nominal de columna: 250,00 μm
- Volumen de inyección: 0.2 μL
- Tiempo de análisis: 92,67 min.

La tabla Nº 1, muestra los iones determinados en este estudio. El método SIM (*Selective Ion Monitoring*) fue empleado para mejorar las señales de algunos grupos específicos, ya que en el método de *full scanning*, la señal del ruido está muy cercana a los picos de los compuestos de interés. Con la librería del programa *MSD Chem Station* fueron identificados los compuestos indicados en la tabla Nº 1; para esto son empleados los iones característicos, el principal y por lo menos uno secundario, la proporción del ión principal sobre el secundario, dada por la librería, es la que permite con certeza identificar los compuestos.

Tabla Nº 1. Principales iones moleculares analizados

M /Z *IÓN PRINCIPAL / IÓN SECUNDARIO*	*AROMÁTICOS POLINUCLEARES PRINCIPALES*
166 / 165	Fluoreno
178 / 176	Fenantreno, Antraceno
202 / 200	Fluoranteno, Pireno
228 / 226	Benzoantraceno, Criseno
252 / 250, 253	Benzopireno, Benzo(k) fluoranteno, Benzo(b) fluoranteno

278 / 279	Dibenzo (a,h) antraceno
276 / 277	Indeno(1,2,3 cd) pireno, Benzo(ghi) perileno

CUANTIFICACIÓN DE FENOLES EN EL RESIDUO ACUOSO DE LA PIRÓLISIS

La cuantificación de fenoles totales en agua, fue realizada por el método directo espectrofotométrico (NMX-AA-050-SCFI, 2001), el cual es empleado en la determinación de fenoles totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. El método esta basado en la reacción de los fenoles con 4-aminoantipirina a un pH de 10 ± 0,1 en presencia de ferricianuro de potasio, formando compuestos de un color amarillo intenso a rojo. El tratamiento posterior de estos complejos depende de la concentración de fenoles totales presente en la muestra; para concentraciones menores a 0,5 μg/ g los fenoles son extraídos de la disolución acuosa con cloroformo midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 460 nm. Para concentraciones mayores a 0,5 μg/ g la absorbancia del complejo formado es leída directamente a 510 nm.

Fue preparado un blanco de agua de 100 mL y una serie de soluciones de fenol de 100 mL que contenían 0, 100, 200, 300, 400 y 500 μg de fenol y que se emplearon como patrones para realizar la curva de calibración. Estudios preliminares, tratando una muestra bajo la suposición de que contenía una concentración mayor a 0,5 mg/L de fenoles totales, señalaron que el rango de concentración de estos compuestos en las muestras analizadas se encontraban dentro de la curva de calibración, por encima de 0,5 mg/L, por lo cual se siguió el siguiente procedimiento: 1 mL de muestra acuosa, producto de la hidropirólisis es diluida a 100 mL. A la solucion anterior y a los patrones fueron añadidos 2,5 mL de disolución de amoniaco 0,5M y 1,0 mL de la disolución de 4-aminoantipirina 2% p/v, luego de mezclarse bien fue adicionado 1,0 mL de la disolución de ferricianuro de potasio 8 % p/v, mezclando posteriormente. Después de 15 min las soluciones fueron transferidas a las celdas y la lectura de la absorbancia de las muestras, estándares y blanco fue realizada a 510 nm. Mediante la curva de calibración fue calculada la concentración de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación serán presentados y desarrollados, los resultados obtenidos al seguir el procedimiento experimental planteado anteriormente. Cada uno de los análisis efectuados está acompañado de una breve discusión, y sustentados por tablas y figuras; en algunos casos las tablas y figuras son referenciadas a la parte de apéndices, por la extensión de su contenido. Al final de esta parte será planteada una discusión general, que permite ensamblar todos los resultados, con el fin de evaluarlos desde el punto de vista geoquímico, dándole respuesta a los objetivos planteados en el inicio de esta investigación.

DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL MADURADO

Luego de multiples ensayos para controlar los problemas de fuga en los reactores, las condiciones óptimas fueron ajustadas, empleando arandelas de teflón y láminas de papel aluminio. Al abrir las muestras, una vez transcurrido el tiempo de maduración, los cambios fueron muy evidentes, en los tipos de gases producidos en los diferentes tiempos de calentamiento y a las temperaturas de trabajo. En las muestras de menor tiempo y temperatura, los olores característicos eran de sulfuro de hidrógeno; en cambio, en las de mayor tiempo de calentamiento y mayores temperaturas, fue percibido un olor diferente, una mezcla de gases "tipo grisú" o compuestos alquitranados. El aspecto de las muestras también varió al madurar, el residuo era negruzco con ligeros puntos brillantes, que podrían ser fragmentos de vitrinita los cuales presentan brillo. En el agua de la pirólisis estaba presente material aceitoso, expelido de la muestra durante la maduración y residuos de un sólido amarillento en la tapa del reactor, posiblemente parte del material aceitoso cristalizado, constituído por n-alcanos de alto peso molecular, ceras o grasas. En la muestra sometida a 72h y 300ºC, fue observada la formación de fragmentos de material carbonáceo con caras casi perfectas (figura 13), lo cual advierte el efecto de la presión hidrostática sobre la muestra colocada inicialmente.

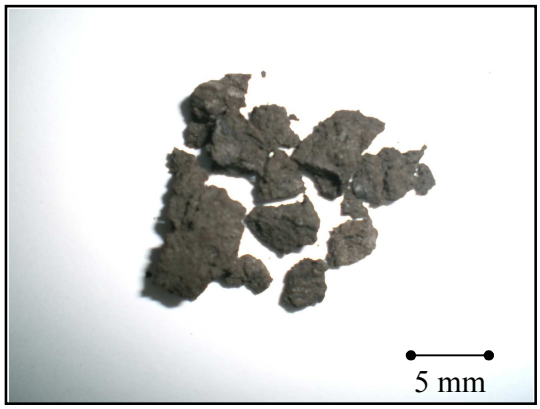


Figura Nº 13: Fotografía de fragmentos originados de la maduración artificial de la muestra original, en condiciones de 72 h x 300 ºC

ANÁLISIS INMEDIATOS

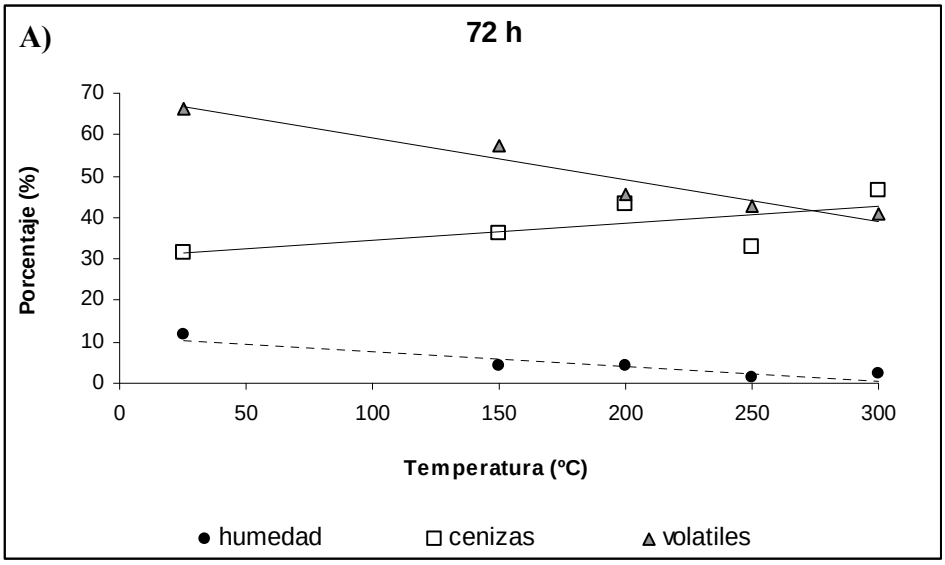
La determinación de análisis inmediatos permite, entre otras cosas, poder clasificar al carbón dentro de los rangos propuestos por la ASTM D- 3172 (1989), los cuales son aplicados a combustibles fósiles, carbón y coque. Aunque esta clasificación no es empleada para turbas directamente y no permite, *sensu stricto*, la determinación del rango del material carbonáceo, pues para ello es necesario conocer los valores de poder calórico, el cambio en estas variables permite seguir, de manera semi-cuantitativa, el avance del proceso de maduración. La tabla Nº 2 muestra los valores obtenidos para estos parámetros. La tendencia general observada indica, que los productos de la maduración artificial presentan un incremento de madurez. Esta tendencia puede evidenciarse mejor en las figuras 14.a y 14.b.

Tomando como referencia inicial los valores obtenidos para el material original, es posible observar una leve disminución del porcentaje de humedad, un aumento del porcentaje de cenizas y una disminución de la materia volátil. La tendencia encontrada en estos parámetros es más evidente para los ensayos a 72 h (figura 14.b), lo cual indica que el tiempo es una variable determinante en el proceso de maduración.

Tabla Nº 2: Resultados de los análisis inmediatos

Nº	*Tiempo (h)*	*T (ºC)*	*%HUMEDAD +/- 0,1*	*%CENIZAS +/- 1*	*%VOLATILES +/- 1*	*% C fijo +/- 2*
original	-	25	11,6	32	66	nd
1	72	150	4,1	36	57	2
2	72	200	4,4	43	46	7
3	72	250	1,4	33	43	23
4	72	300	2,3	47	41	10
5	24	150	7,2	40	65	nd
6	24	200	5,9	38	58	nd
7	24	250	2,0	44	57	nd
8	24	300	3,7	48	51	nd
9	72	U x 250	5,7	6	41	48
10	72	CP x 250	2,6	1	43	53
U	-	-	15,9	4	58	22
CP	-	-	1,8	1	44	52

nd: no detectado; **U x 250**: producto maduración muestra de la Fm. Urumaco; **CP x 250** maduración muestra de la Fm. Cerro Pelado



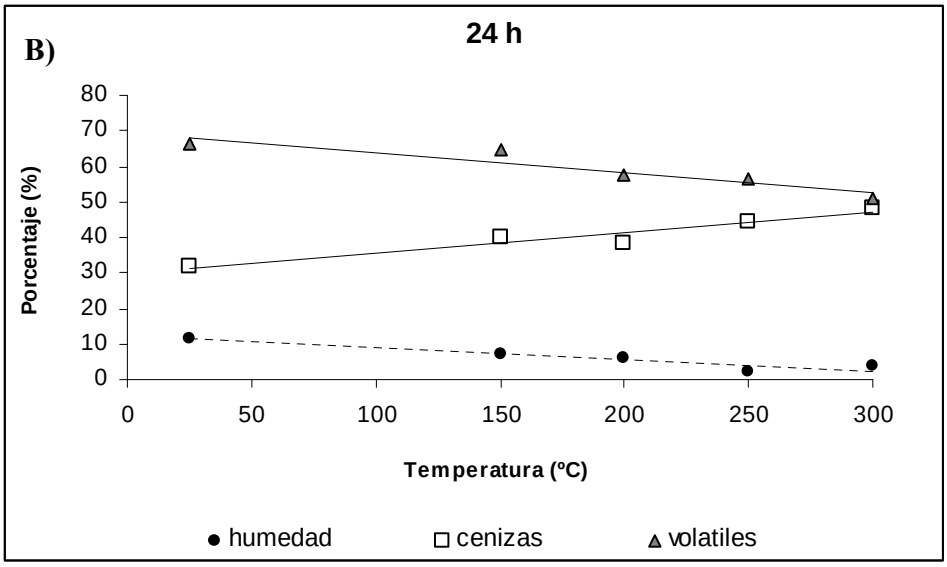


Figura Nº 14: a) Distribución de los parámetros de análisis inmediatos para los ensayos de 72 h.b) Resultados para los ensayos de 24 h

Las cenizas de un carbón representan un producto de la combustión, es decir, un residuo de la calcinación a 750 ºC (ASTM), de minerales y sales existentes en el carbón. Las cenizas diluyen la fracción combustible del carbón. Durante la diagénesis, la materia mineral presente en la turba puede ser transformada, lixiviada o volatilizada, para cambiar sustancialmente la composición mineralógica inicial y así alterar la composición inorgánica del carbón, producto de la maduración. La transición de la turba a carbón está acompañada por la reducción de volumen. La reducción es debida parcialmente a la formación de muchos volátiles durante la diagénesis de la materia orgánica y parcialmente a la presión asociada a los sedimentos (Bouska, 1981). El calentamiento y la compactación producen pérdida de material volátil, mayormente agua y algo de CO_2. Por lo tanto, es de esperarse una disminución en el porcentaje de humedad a medida que avanza este proceso y un enriquecimiento relativo de las cenizas, tal como puede observarse en los resultados de este estudio (figura 14). Por otra parte, durante la maduración de la materia orgánica los iones derivados de la disolución mineral, resultado del aumento de temperatura y de la actividad de acomplejamiento de los ácidos orgánicos, pueden pasar a solución, pueden ser adsorbidos en las arcillas o precipitar en fases minerales tales como óxidos y pasar a formar parte de las cenizas del material carbonoso residual. Por lo que, un aumento en el contenido de cenizas, aunque no es determinante para caracterizar el rango de la turba, es indicativo de un cambio en la estructura de la materia orgánica con el avance de la temperatura.

Las materias volátiles están constituidas por aquella fracción de la materia orgánica que se volatiliza del carbón en la experiencia de pirólisis a 750 ºC, en ausencia de aire. A medida que el carbón madura, productos gaseosos y líquidos son desprendidos. Los constituyentes son principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuros de hidrógeno, metano, amoniaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores alquitranes. El carbono fijo es la fracción que no es volátil y que queda en estado sólido. Es encontrado en el residuo de coque que queda en el crisol, luego de determinada la concentración de materias volátiles; además, junto con la ceniza representa aproximadamente la cantidad de coque a obtener de un carbón coquizable. Al observar las tendencias del porcentaje de materia volátil en ambas gráficas, es evidente una disminución apreciable de este parámetro para los dos tiempos evaluados. Una disminución de esta variable, así como el aumento del % cenizas y la disminución del % humedad, al aumentar la madurez de la materia orgánica, conllevaría a un aumento en el porcentaje de carbono fijo. Este aumento es observado, con más énfasis, en el

ensayo realizado por 72 h; los valores tienden a aumentar ligeramente con la temperatura, como es mostrado en la tabla Nº 2. En la muestra original no son detectados valores de este parámetro, debido a la inmadurez de la materia orgánica en este estadio. En los ensayos de 24 h no son detectados valores de carbono fijo; aunque la tendencia general de las otras variables indica un cambio de composición y estructura, la relación entre ellas (% carbono fijo) indica que 24 horas, a las temperaturas ensayadas, no es suficiente tiempo para fijar el carbono en forma de materia coquizable ya que estas reacciones, al parecer, son de una cinética lenta. Por otra parte, debe mencionarse que la cantidad de cenizas presentes en el material original es muy alta, y como será visto más adelante el porcentaje de carbono orgánico total también lo es; si este material sufriera el proceso de maduración natural, posiblemente fuera transformado en una lutita carbonosa mas no en carbón.

En los ensayos realizados sobre los dos carbones estudiados (tabla Nº 2), puede evidenciarse la misma variación observada en la maduración de la turba; el % humedad disminuye, el % de cenizas aumenta, el % de materia volátil disminuye y la cantidad de carbono fijo aumenta. Para el producto de maduración del carbón de la Formación Urumaco estas variaciones son más evidentes, lo que sugiere que las condiciones empleadas son suficientes para llevar el lignito hasta la madurez, aproximadamente, de un carbón sub-bituminoso bajo en volátiles – bituminoso alto en volátiles, pues los valores finales están cercanos a los valores obtenidos para la muestra de carbón de la Formación Cerro Pelado. Por el contrario, el carbón de la Formación Cerro Pelado, al ser madurado, no cambió mucho en los parámetros analizados, lo que permite inferir que las condiciones de 250 ºC y 72 h no son suficientes para madurarlo hasta un carbón de mayor rango.

SUMARIO SOBRE LOS ANÁLISIS INMEDIATOS

- La variación de los parámetros de los análisis inmediatos, aunque es una medida gruesa de madurez del material original y de los productos de maduración artificial, está indicando la presencia de cambios en el material de partida a medida que aumenta la temperatura.
- Las tendencias establecidas indican un leve pero perceptible incremento en la madurez de la muestra carbonácea empleada en los ensayos.

- Los cambios de los parámetros analizados son más evidentes en las pruebas realizadas a 72 h, indicando que el tiempo es una variable determinante en los experimentos de maduración artificial.
- El incremento de carbono fijo en los productos de maduración fue evidente en los ensayos de 72 h y aunque este incremento fue reducido es indicativo de una variación de la madurez de la muestra original.
- Deben ser empleadas condiciones de temperaturas mayores a 250 ºC y/o tiempos mayores de 72 h, para lograr obtener carbones de madurez mayor a un carbón bituminoso alto volátil.

A continuación serán expuestos los resultados obtenidos al analizar la concentración de carbono en la muestra original; la distribución del carbono orgánico e inorgánico podría señalar juntos con los análisis inmediatos, el avance en el grado evolutivo de la materia orgánica.

ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO:

La tabla Nº 3 presenta la concentración, expresada en porcentaje, de carbono total, carbono orgánico y carbono inorgánico. En general, el %C $_{orgánico}$ aumenta ligeramente con la madurez, pasando de 25 % en la muestra original hasta casi un promedio de 34 % en los productos de maduración artificial. Sin embargo, el aumento no es lineal con el aumento de temperatura, ni con el tiempo de ensayo. Este es un enriquecimiento relativo debido a que otras fases minerales están siendo alteradas, o removidas de la matriz orgánica; por otra parte, la pérdida de otros elementos como H, O, N, S, y fases volétiles como gases, producto de las reacciones de aromaticidad, propicia este aumento relativo de la fracción de carbono orgánico.

Tabla Nº 3: Resultados de los análisis del % de carbono (sobre base seca, b.s)

Nº	*Tiempo (h)*	*T (ºC)*	*%Corg* ± 0,5	*%Ctotal* ± 0,5	*%Cinorg* ± 0,5	*%carbonato* ± 3
original	-	-	25,1	27,7	2,6	22
1	72	150	25,9	32,5	6,7	56
2	72	200	33,9	34,3	0,4	3
3	72	250	28,0	31,9	3,9	33
4	72	300	29,2	30,1	0,9	8
5	24	150	30,6	33,2	2,7	22
6	24	200	35,6	36,4	0,8	7
7	24	250	33,3	37,7	4,4	37
8	24	250	33,6	38,4	4,7	40
9	24	300	32,5	36,0	3,5	29

El %C $_{inorgánico}$ presenta un comportamiento contrario en los dos intervalos de tiempo ensayados. En los ensayos a 72 h es observada una disminución general, desde la muestra original hasta el producto de maduración de 300ºC, esta variación es más brusca de una temperatura a otra, observándose en ciertos ensayos una disminución por debajo del valor inicial y así mismo, un enriquecimiento muy pronunciado en ciertos intervalos de temperatura.

Estos resultados permiten sugerir que la fracción carbonática en la muestra empleada, es más sensible a los cambios de temperatura experimentados. En el curso del calentamiento, es posible que bajo ciertas condiciones ocurran reacciones de descomposición o disolución de carbonatos; a 300 ºC por 72 h, un empobrecimiento considerable del %C inorgánico es observado, lo que indica que la disolución o descarbonatación deben ser los principales procesos presentes. En los ensayos a 24 h, el porcentaje de carbono orgánico y carbono inorgánico tiende a incrementarse de manera general con respecto a los ensayos realizados a 72 h, aunque igualmente está presente un comportamiento irregular, es decir, no progresivo; este enriquecimiento puede ser relativo. Es posible que el efecto cinético sea predominante en los procesos que están ocurriendo; a 24 horas podrían estar siendo liberados gases como H_2O, H_2S, NH_3 y a condiciones de mayor tiempo quizás puedan estarse favoreciendo, además, las reacciones de liberación de CO_2 y CH_4, lo cual conllevaría a una menor concentración de carbono en la muestra, por ello la diferencia en los resultados observados en ambos intervalos de tiempo.

SUMARIO SOBRE LOS ANÁLISIS DE CARBONO

- El %C $_{orgánico}$ aumenta ligeramente con la madurez, mas no es un aumento lineal; sufre un enriquecimiento relativo debido a que otras fases minerales están siendo alteradas, o removidas de la matriz orgánica.
- La fracción carbonática en la muestra de material carbonáceo empleada, es más sensible a los cambios de temperatura experimentados.
- El efecto cinético perece ser predominante en los procesos que ocurren sobre los carbonatos.

Los resultados del análisis del contenido de carbono orgánico coinciden con los resultados de análisis inmediatos en señalar, que ocurrió un aumento en el grado de madurez del material carbonáceo sometido al proceso de hidropirólisis. Sin embargo, el análisis que permite dar nombre a cada una de las fracciones obtenidas y especificar el grado de madurez, según las normas ASTM, es la determinación de la reflectancia de vitrinita, cuyos resultados serán mostrados y discutidos a continuación.

DETERMINACIÓN DE REFLECTANCIA DE VITRINITA

La tabla Nº 4, presenta los valores de reflectancia *random* (Rr) promedio de la vitrinita, determinados sobre 7 muestras. Estos valores varían desde 0,21 % R_o hasta 0,81 % R_o, lo que evidencia que el material carbonaceo presente en la muestra original fue madurado hasta el rango de bituminoso alto en volátiles (ver figura 6). Las muestras que fueron sometidas a las condiciones de mayor tiempo y temperatura alcanzaron el mayor rango (bituminoso alto en volátiles (A)); 24 horas no es tiempo suficiente para llegar a este rango de madurez si la temperatura es fijada en 300 ºC. Por otra parte, es posible inferir que bajo las condiciones empleadas, 72 h x 250 ºC, es probable madurar el material parental, sea turba o carbón, hasta el rango de bituminoso alto en volátiles (A). Aumentando la temperatura sería posible acrecentar el rango de maduración. Esto permite inferir que esta temperatura y tiempo (72 h x 250 ºC), sin importar el material de partida, son las condiciones adecuadas para que se completen las reacciones de condensación y aromatización pertinentes a esta etapa del proceso de carbonificación geoquímica de la materia orgánica.

Tabla Nº 4: Valores de Reflectancia máxima determinados

Nº	*TIEMPO (h)*	*T (ºC)*	*Ro max*	*Rango*
original	-	-	0,23 +/- 0,02	Turba
3	72	300	0,93 +/- 0,04	Bit. Alto Vol (A)
7	24	300	0,76 +/- 0,07	Bit. Alto Vol (B)
U	-	-	0,38 +/- 0,03	Lignito
CP	-	-	0,72 +/- 0,02	Bit. Alto Vol (B)
8	72	U x 250	0,86 +/- 0,02	Bit. Alto Vol (A)
9	72	CP x 250	0,85 +/- 0,02	Bit. Alto Vol (A)

U: Fm. Urumaco; **CP**: Cerro Pelado; **U x 250**: producto de maduración de la muestra de la Fm. Urumaco; **CP x 250**: producto de maduración del la muestra de la Fm. Cerro Pelado

Nuevamente hay que recordar que el material de partida y los productos de maduración, no son definidos como turba ni carbón, debido a su alto contenido de cenizas y a su contenido de carbono orgánico total menor a 50%; no obstante, los resultados de la tabla Nº 4 indican que fue obtenida un serie de material carbonáceo de distintos rangos de madurez. Adicionalmente, fue elaborada una gráfica de Ro vs Temperatura empleando los ensayos a 72 h (Apéndice Nº 5) para de esta manera calcular la reflectancia de los ensayos de temperaturas intermedias, 150 ºC, 200 ºC y 250 ºC. Se encontrró que estos productos de maduración están en el rango de carbón sub-bituminoso a bituminoso alto vol (A), lo cual confirma que fue logrado uno de los objetivos de este estudio, como lo es originar una serie de maduración artificial.

Por otra parte, Villalba (2007), mediante el estudio de la fracción aromática de los productos de pirólisis calculó, para la muestra madurada a 250ºC por 24 h, un valor de reflectancia aparente, empleando el índice de metil - fenantreno; sus resultados indicaron un rango de carbón bituminoso alto volátil para esta muestra. La reflectancia calculada por la relación de áreas de los metil - fenantrenos, aunque tiende a sobreestimar un poco los valores, coincide en general con la reflectancia medida por petrografía orgánica, en este estudio.

En las figuras 15, 16, 17, pueden observarse las principales características de los macerales identificados. En la muestra original (figura 15), los granos de vitrinita presentan cierta redondez con un aspecto y color que indican un proceso de turbificación avanzado. Además, esta presente mucha materia mineral y fragmentos pequeños de pirita. Puede observarse muy poca fusinita y semifusinita, la vitrinita está en fragmentos pequeños, que guardan la replica de tejido vegetal, algo alterado. En la muestra Nº 3 (300 ºC x 72 h), los granos de vitrinita se presentan más fragmentados, pero más brillantes y de color significativamente diferente a la muestra original. Los fragmentos de pirita son de mayores tamaños y más abundantes. La muestra Nº 7 (300 ºC x 24 h), presenta igualmente mucha materia mineral y el brillo de los abundantes granos de pirita dificultan la medida. El tejido vegetal de la muestra original, es preservado, los granos de vitrinita no presentan tanto brillo.

En la muestra de Urumaco (lignito), está presente huminita como fragmentos grandes bien definidos y poco alterados. Hay muy poca materia mineral, los granos de pirita están presentes en inclusiones

dentro de los fragmentos de vitrinita. En los fragmentos de vitrinita hay resina, y mezclas dispersas de vitrinita y resinita. No es observada inertinita.

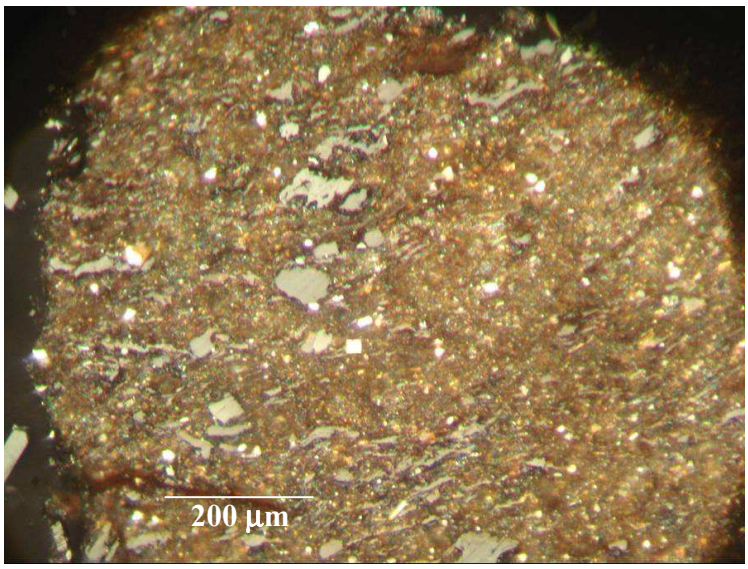


Figura 15: Fotografía de granos de vitrinita, en la muestra original, vista al microscopio petrográfico

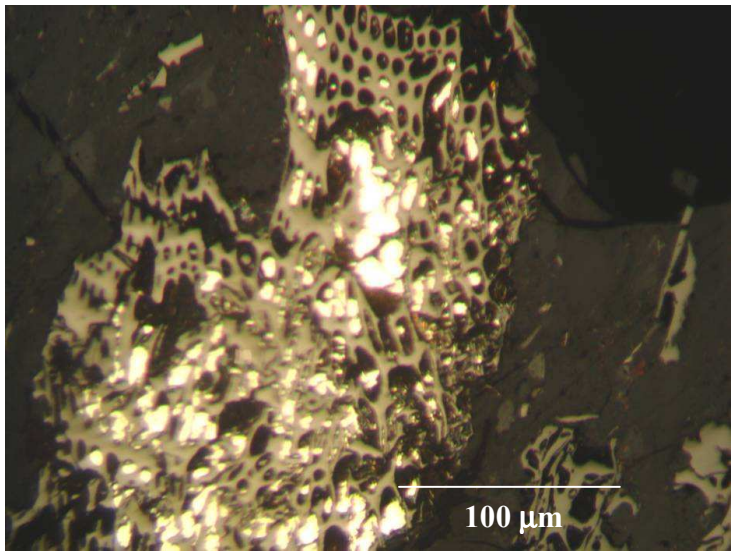


Figura 16: Fotografía de granos de semi-fusinita, con inclusiones de pirita, vista al microscopio petrográfico Carbón de la Formación Cerro Pelado.

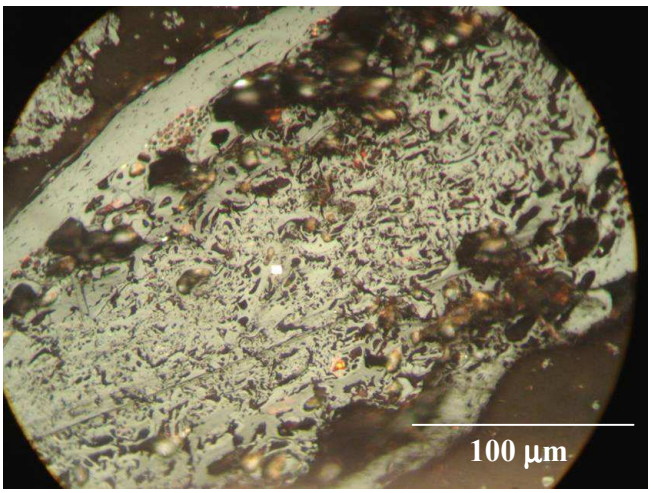


Figura 17: Fotografía de granos de inertinita, vista al microscopio petrográfico; obsérvese los granos de materia mineral dentro de los fragmentos del maceral. Muestra de Carbón de la Formación Cerro Pelado

El producto de maduración de la muestra de lignito (muestra Nº 8), presenta vitrinita muy fragmentada, con un tamaño mucho menor que en la muestra original, con presencia de vacuolas o espacios vacíos dentro de los fragmentos, producto de desgasificación. Entre los gases que pueden haberse liberado durante el proceso de maduración están, CO_2, H_20 y CH_4.

La muestra de carbón de Cerro Pelado fue identificada por su madurez como bituminoso alto en volátiles (B) y presenta una mayor cantidad y variedad de macerales, entre los cuales están: vitrinita, resinita, esporinita, inertinita, semifusinita y cutinita y funginita en menor cantidad. Los fragmentos de vitrinita son de tamaño medio. En la muestra Nº 9, producto de maduración del carbón de Cerro Pelado, los fragmentos de vitrinita están presentes en menor tamaño, mostrando mucha iridiscencia. Exhibe algunas vacuolas, producto de desgasificación; muy pocas en comparación al producto de maduración del lignito.

SUMARIO DE LA DETERMINACIÓN DE REFLECTANCIA DE VITRINITA:

- Los valores varían desde 0,21 % R_o hasta 0,81 % R_o, lo que evidencia que la materia orgánica presente en la muestra original fue madurada desde turba hasta el rango de bituminoso alto en volátiles.
- A las condiciones de 72 h x 250 ºC, es probable madurar el material parental, sea turba o carbón, hasta el rango de bituminoso alto en volátiles (A).
- Aunque no se analizaron las muestras de temperaturas intermedias, éstas podrían asociarse a carbones de rangos intermedios como lignito (150 ºC x 72h o 200 ºC x 24h) y sub-bituminoso (200 ºC x 72h o 250 ºC x 24h).
- Entre los macerales observados están: vitrinita, resinita, esporinita, inertinita, semifusinita, cutinita y funginita en menor cantidad.

Una vez determinado el grado de madurez de los residuos de pirólisis, se posee ahora la certeza de haber originado una serie artificial de material carbonáceo, de diferentes grados de madurez y del mismo origen; esto permitirá, a continuación, discutir los resultados asociados al comportamiento de la fracción inorgánica y orgánica de este material y su implicación ambiental. El primer aspecto a discutir es la determinación de metales tanto en la fracción madurada como en su producto de lixiviación a distintas condiciones de pH.

ANÁLISIS DE METALES

Aunque se deseaba determinar el mayor número de metales que podrían estar presentes en el carbón, sólo fue posible la detección de la concentración de 10 metales entre mayoritarios y traza: Mg, Mn, Ni, Si, Sr, Al, Ca, Cr, Cu y Fe. El elemento sodio (Na), no fue determinado ya que en la lixiviación es empleada una solución buffer que contenía NaOH; así mismo, al emplearse sales de litio (Li) como fundente, para disolver la muestra del residuo del proceso de maduración, no fue posible su determinación. Otros metales como Zn, Cd, V, Mo, como se mencionó anteriormente, no fueron encontrados en concentraciones detectables.

DETERMINACIÓN DE METALES EN LOS PRODUCTOS DE MADURACIÓN:

La tabla Nº 5 contiene las concentraciones de metales, determinadas en los productos sólidos obtenidos de la maduración de la muestra original, a las distintas condiciones ensayadas. Estos resultados son mejor visualizados en las gráficas de barra de la figura 18. El elemento silicio (Si), fue excluido de esta figura por presentarse problemas de precipitación de sílice coloidal en las muestras. Los metales mayoritarios presentes, en el material original y en los productos madurados, tanto a 72h y 24h, son: Mg, Al, Ca y Fe. Entre los minoritarios, de mayor concentración, están Sr y Mn. Para evaluar el comportamiento de los metales según su especiación química y su movilidad termal, durante el proceso de maduración artificial, fue calculado el grado de enriquecimiento, E (Yiwei *et al.,* 2007):

$$E = \frac{\text{masa del metal en el pirolizado}}{\text{masa del metal en la muestra original}}$$

Tabla Nº 5: Concentraciones de metales determinados por OES-ICP (b.s)

Nº	Tiempo (h)	T (ºC)	Al (x 10^2 µg/g) ± 7 E+ 02	Ca (x 10^3 µg/g) ± 2 E+03	Cr (µg/g) ± 1	Cu (µg/g) ± 0,1	Fe (x 10^2 µg/g) ± 2 E+02	Mg (x 10^3 µg/g) ± 3 E+ 03	Mn (µg/g) ± 6	Ni (µg/g) ± 0,1	Sr (x 10µg/g) ± 5 E+01
original	-	25	190	30	2	15,6	23	70	71	2,7	79
1	72	150	228	32	4	33,5	31	59	148	3,4	80
2	72	200	188	20	1	165,2	17	66	77	1,9	49
3	72	250	337	25	8	20,9	30	110	174	12,3	70
4	72	300	301	26	3	29,5	27	101	316	3,9	70
5	24	150	254	22	3	24,8	24	68	96	3,8	60
6	24	200	313	25	4	35,1	28	79	209	2,9	67
7	24	250	289	25	3	16,1	29	88	196	4,4	71
8	24	300	220	20	3	15,4	22	70	131	3,7	45
9	72	U x 250	65	14	38	35,1	12	5	529	36,7	40
10	72	CP x 250	9	4	6	3,8	4	1	42	7,0	25
U	-	-	76	16	13	12,9	16	10	539	14,1	20
CP	-	-	11	4	3	2,9	5	2	9	0,3	44

U: lignito Formación Urumaco

CP: bituminoso alto volátil (B) Formación Cerro Pelado

U x 250: producto de la maduración del lignito a 250 ºC

CP x 250: producto de maduración del carbón bituminoso alto volátil (B) a 250 ºC

s.b.s: sobre base seca

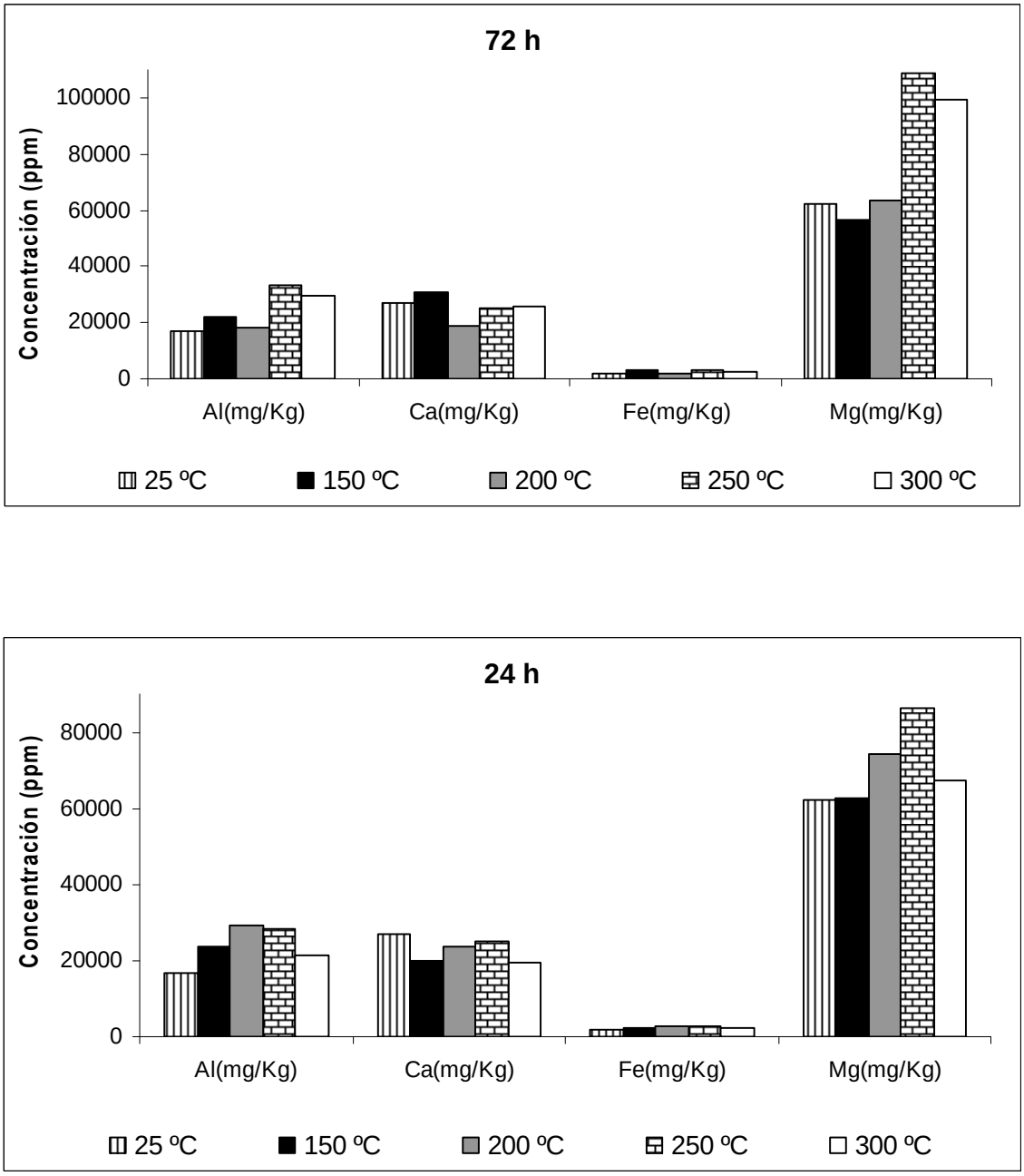


Figura Nº 18: Gráficos de abundancia de los metales analizados, en la muestra original y en los diferentes productos de maduración, a 24 h y a 72 h

Para E<1, el metal es considerado empobrecido en el producto de maduración, para E>1, el metal estaría altamente enriquecido; si E = 1 el metal no ha sufrido cambios en su especiación, o está asociado tanto a fases ligeramente solubles como a fases menos reactivas lo cual da como resultado que su concentración no se este alterando en el proceso. A medida que E es mayor que 1, el metal es considerado inmóvil, o menos reactivo y menos afectado por procesos de disolución. El apéndice Nº 1 muestra los valores calculados de E; en general, hay un ligero enriquecimiento en casi todos los elementos. Elementos como Ca, Sr, presentan valores cercanos a 1, aunque poseen una alta incertidumbre presentan tendencia a estar ligeramente empobrecidos, lo que indica que no sufren cambios sustanciales durante la maduración quizás están presentes en fases ligeramente solubles en estas condiciones como fases carbonáticas. Los restantes elementos, sufren enriquecimiento en el residuo de maduración, siendo más evidente para: Ni, Cr, Mn, y un poco menor en: Fe, Mg y Al. Para el Cu los resultados de los productos de maduración a 150 ºC y 200 ºC, por 72 h, podrían estar sobre - estimados debido a que en estos ensayos fueron empleadas arandelas de cobre para el sellado del reactor y posiblemente los valores finales pueden estar afectados por el procedimiento experimental. Sin embargo, observando las temperaturas de 25, 250 y 300 ºC, puede inferirse un ligero enriquecimiento en la concentración de este metal, con el avance del proceso de maduración.

El grado de enriquecimiento, para ciertos metales, indica la baja volatilidad y reducida reactividad de las fases minerales en donde estarían contenidos. Por el contrario, el empobrecimiento de Ca y Sr, por ejemplo, los permite asociar a una fase más soluble, tales como minerales carbonáticos, los cuales, a las condiciones de presión hidrostática y temperatura, sufren disolución parcial. Debe acotarse que aunque no se realizaron análisis por DRX, parte de la matriz que acompaña a la muestra original es carbonática. El mayor aporte de minerales carbonáticos proviene del Cerro de Morrocoy, adyacente a la zona de muestreo. Por otra parte, Díaz (2008), identificó, por DRX, algunas fases minerales presentes en suelos del caño Boca de Zorro; zona de estudio en esta investigación. Díaz reporta cuarzo como mineral predominante, además de goethita, albita, caolinita, muscovita, calcita y posible rodocrosita. Sin embargo, la autora hace referencia a la problemática que se presenta en el análisis de DRX, debido a la presencia de altas cantidades de materia orgánica, la cual genera alto ruido de fondo y dificulta la identificación.

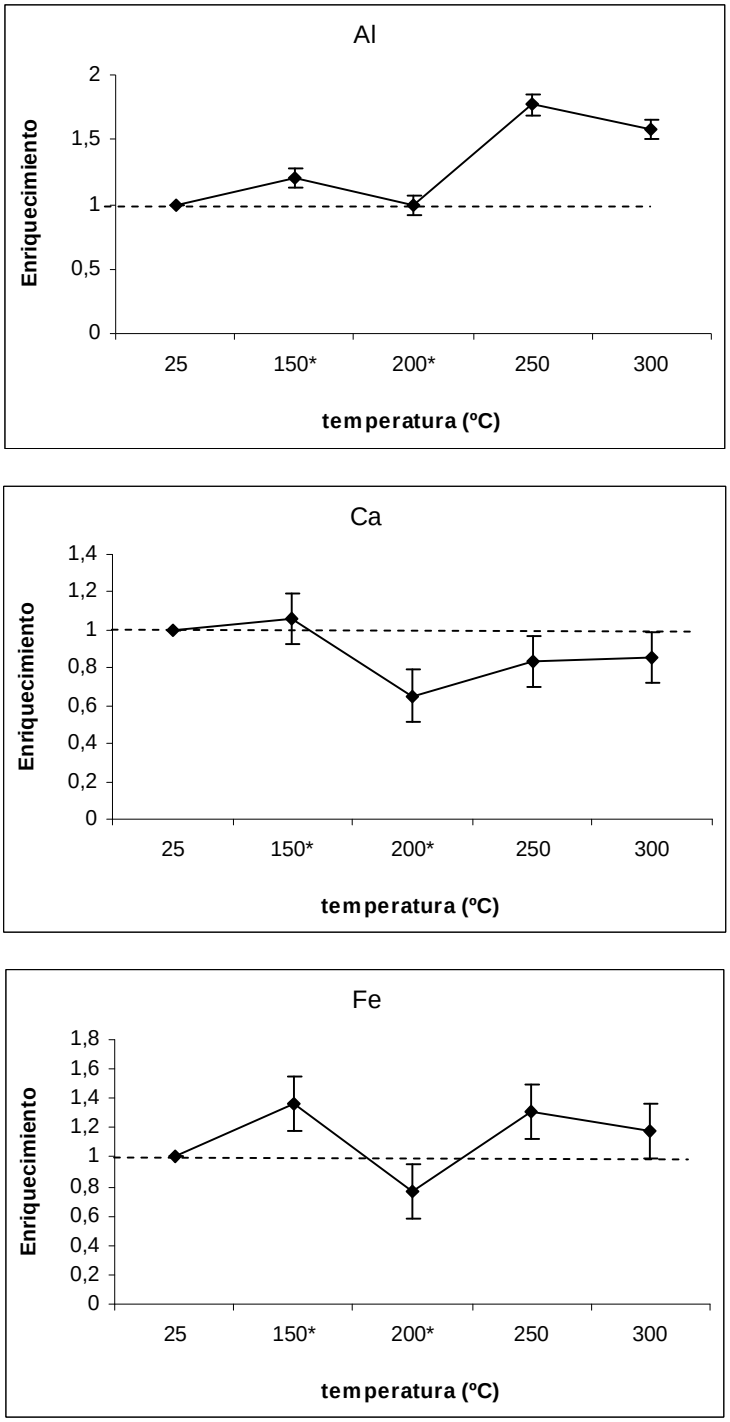
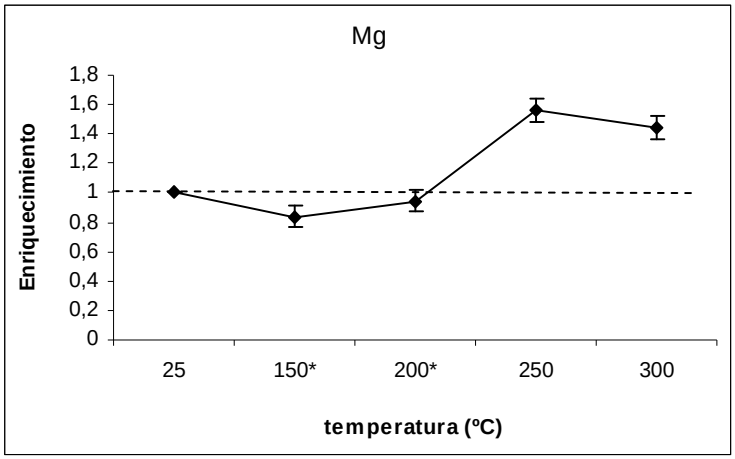
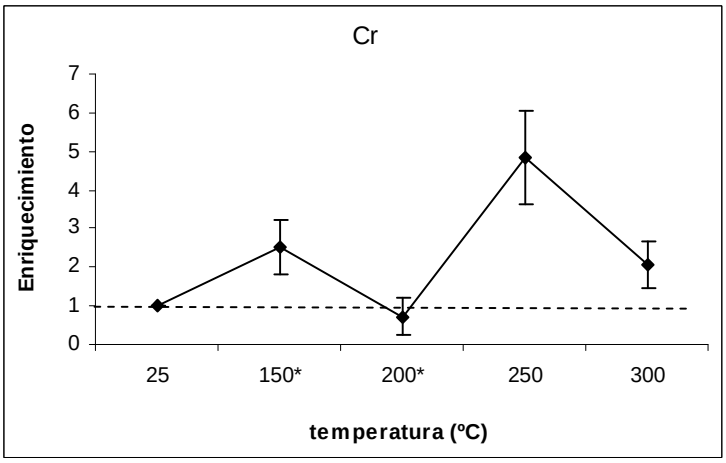


Figura Nº 19: Gráficas del grado de enriquecimiento en función de la temperatura, para 72 h





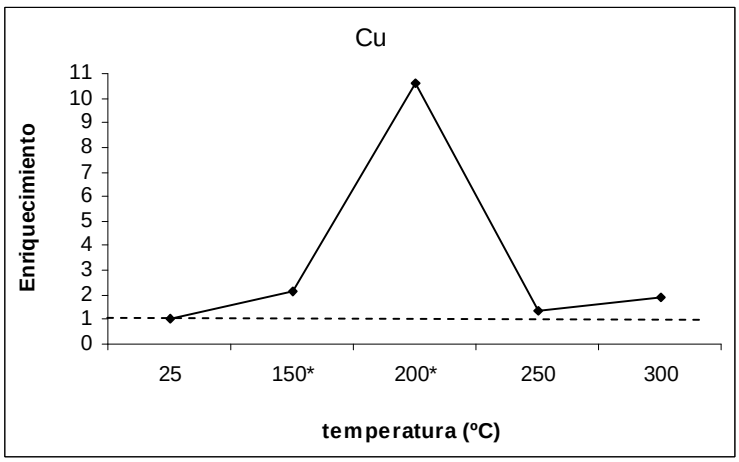
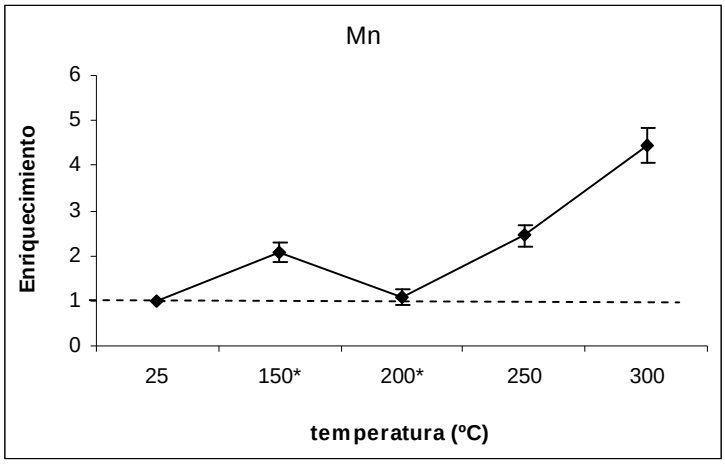
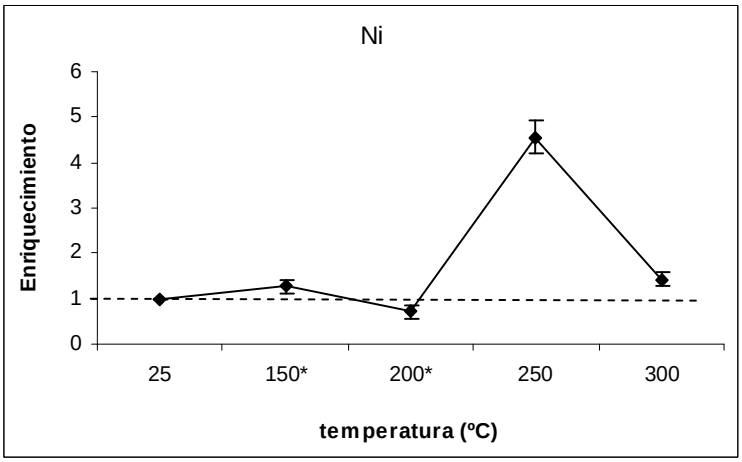


Figura Nº 19: Continuación…





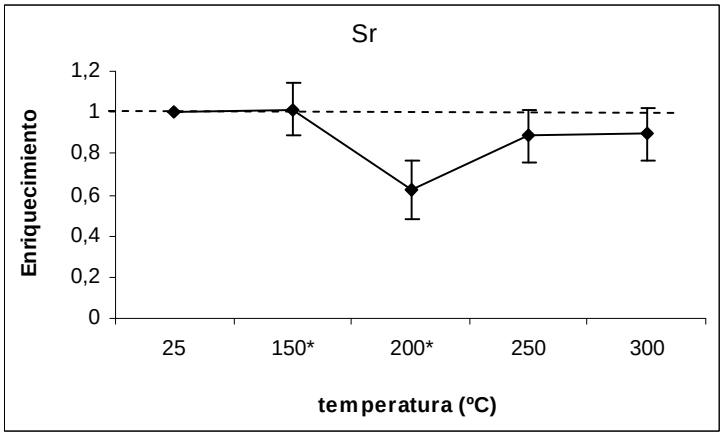


Figura Nº 19: Continuación…

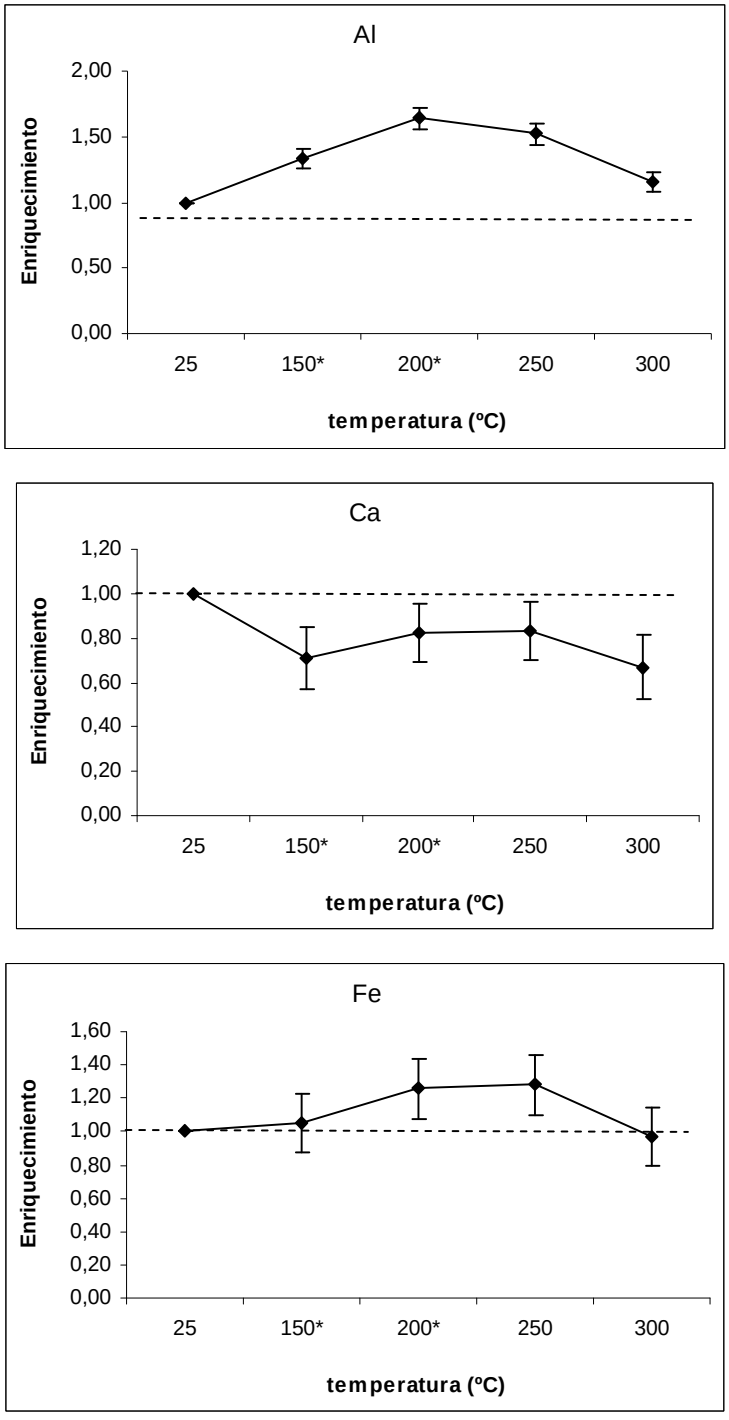
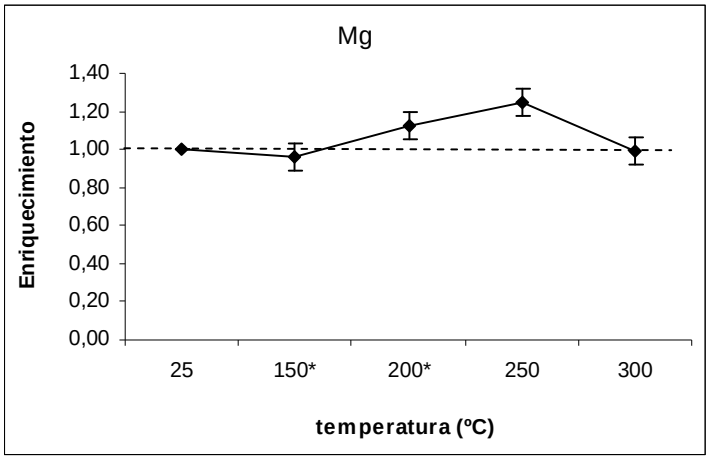
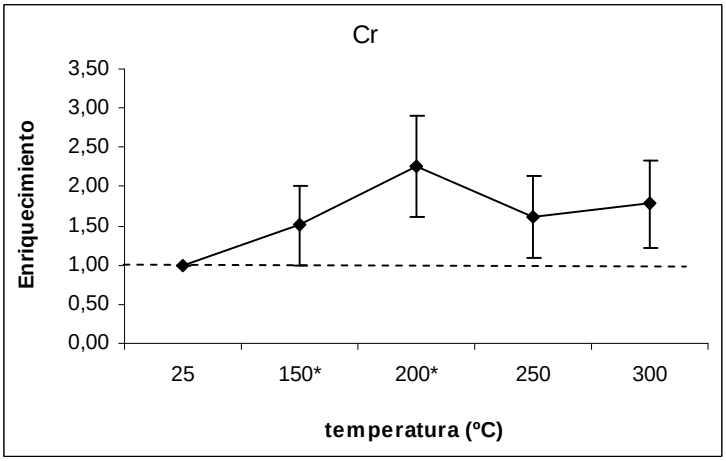


Figura Nº 20: Gráficas del grado de enriquecimiento en función de la temperatura, para 24h





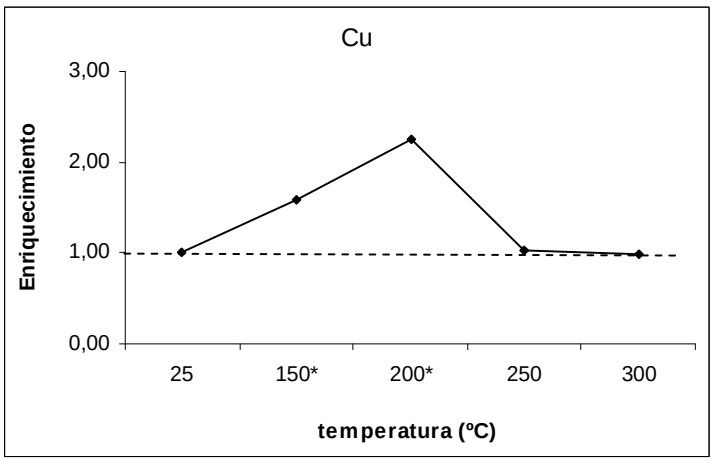
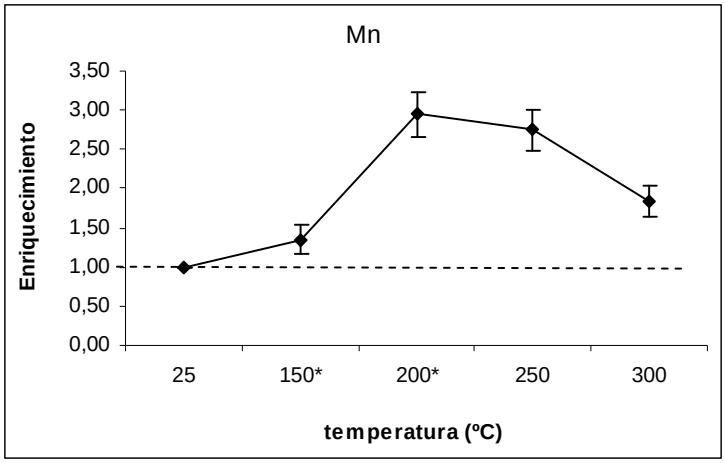
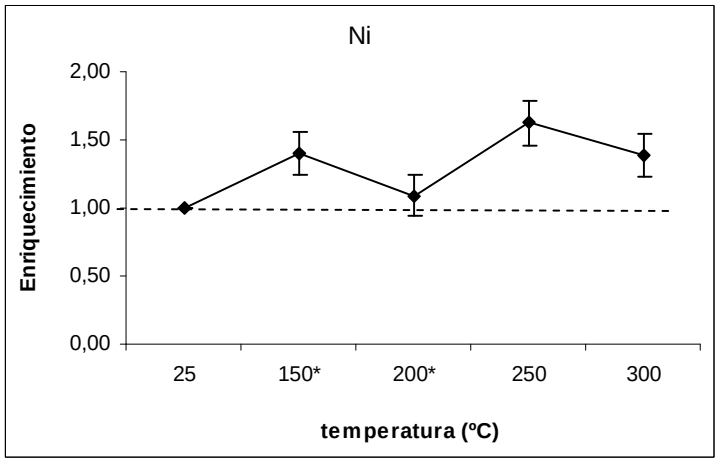


Figura Nº 20: Continuación….





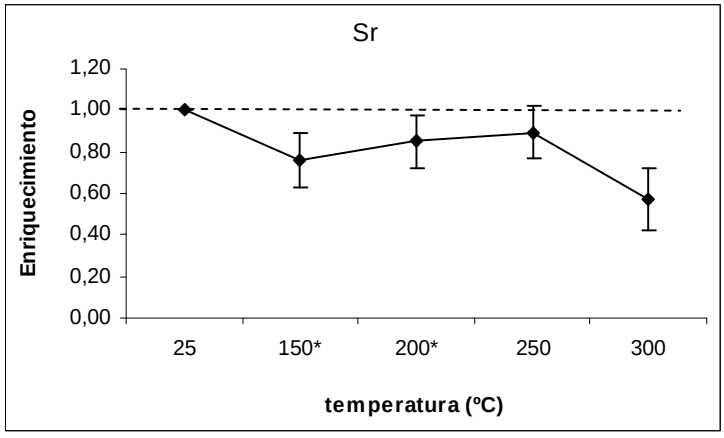


Figura Nº 20: Continuación….

En las gráficas de enriquecimiento en función de la temperatura a 72 h (figura 19), puede observarse que a temperaturas de 150 ºC hay un ligero enriquecimiento de la mayoría de los elementos, a excepción de Mg y Sr; este último presenta mucha incertidumbre a la temperatura considerada. A 200 ºC, el grado de enriquecimiento de todos los metales se aproxima a 1. En las etapas iniciales de maduración puede registrarse la pérdida de los compuestos más volátiles y gases como H_2O, H_2S, CH_4 y CO_2, lo que conlleva a un enriquecimiento relativo de las fases minerales en donde están presentes los metales estudiados ya que su volatilidad es de por sí baja (Yiwei *et al.,* 2007); estos metales pueden estar presentes en fases detríticas estables al proceso de calentamiento (Vassilev *et al.,* 1996; Wang *et al.,* 2004). Así mismo, la disolución de gases como H_2S y CO_2, en el agua de hidro-pirólisis puede condicionar el medio, acidificándolo ligeramente y promoviendo la disolución de las fases carbonáticas. Las reacciones de volatilización condicionan esta primera etapa del proceso de maduración.

Luego a 200 ºC, el factor de enriquecimiento de casi todos los metales está oscilando alrededor de uno con tendencia a estar muy ligeramente empobrecidos; Ca y Sr permanecen apreciablemente empobrecidos. A esta temperatura parece ocurrir desorción de especies iónicas inicialmente sorbidas en el carbón, a la vez que continua la disolución de las fases mas solubles a las cuales pueden estar asociados los elementos Ca y Sr. A esta temperatura las condiciones de reacción son otras, y posiblemente más complejas. A temperaturas mayores, un enriquecimiento gradual en los metales Al, Mg y Mn es observado, Ca y Sr se mantienen muy cercanos a 1 y ligeramente empobrecidos; los metales Cu, Fe, Ni y Cr presentan aumentos bruscos de enriquecimiento a ciertas temperaturas, manteniéndose, en general, muy cerca del valor de 1. A estas condiciones ocurren reacciones que promueven la pérdida de grupos funcionales enlazados con los metales, pérdida considerable de heteroátomos y reacciones de aromatización; estos metales al ser separados de la materia orgánica pueden sufrir re-cristalización en fases minerales más estables, adsorción o co-precipitación en otras fases minerales. Asi mismo, las reacciones de recristalización de las fases detriticas presentes promueven el enriquecimiento de algunos metales, tales como Ni, Cr, Cu y Fe. En el análisis de petrografía orgánica, realizado sobre los productos de maduración, fue observado un incremento en el contenido de pirita, con el avance del proceso de maduración de las muestras. Por lo tanto, muchos de estos metales pudieron ser absorbidos en esta fase mineral, asociados al Fe y enriquecidos en el

producto de maduración. En general, puede observarse que las fases minerales más estables incrementan ligeramente a expensas de la disolución de las más inestables o solubles.

El apéndice 2 expone la matriz de correlación calculada con los valores del grado de enriquecimiento para los diferentes metales. Existe una muy buena correlación positiva entre Ca y Sr. La asociación geoquímica entre estos elementos responde a su afinidad química, su relación carga/radio (potencial iónico) similar, permite la sustitución de Sr por Ca en la estructura de los carbonatos, por ejemplo, en la calcita. Otros elementos comúnmente asociados a los carbonatos son el Mg y el Fe; sin embargo, el Ca y estos últimos muestran un menor coeficiente de correlación. En la figura 19 puede observarse que el Mg guarda cierta correlación con Ca y Sr a bajas temperaturas, aunque, a mayores temperaturas no es observada esta correlación, presentando un comportamiento similar al de Al. Posiblemente, mayores temperaturas favorecen la formación de sales de Ca solubles, mas no de Mg, lo que justifique su enriquecimiento relativo. Por ejemplo, Vassilev *et al.* (1996), encontraron que en los carbones de mayor rango, la dolomita está presenta como la fase carbonática más estable y menos soluble. Wang *et al.* (2004), reportaron también, el cambio de cristalinidad con la temperatura, de Mg de fases carbonáticas, solubles, a fases tipo serpentinita y cordierita. Por otra parte la correlación entre Fe, Ca y Sr podría indicar la presencia de carbonatos como siderita que podrían estar sufriendo disolución parcial, lo cual justificaría las semejanzas en el compartamiento de estos elementos a ciertas temperaturas, sisn embargo no se descarta la asociación del Fe con otras fases menos solubles.

Los elementos Cr y el Ni guardan igualmente, una buena correlación entre sí a casi todas las temperaturas evaluadas; su comportamiento es un poco diferente al de los otros metales a 250ºC ya que su grado de enriquecimiento aumenta en forma sobresaliente. Sin embargo, el comportamiento general coincide con el que presentan los metales Al y Fe, por lo que, inicialmente, podrían asociarse a fases silicatadas como arcillas, y a mayores temperaturas, a fases de sulfuros. Por otra parte, el Mn tiende a enriquecerse marcadamente en el residuo de maduración. Es común encontrar este elemento en fases carbonáticas, pero en este estudio su particular comportamiento no permite asociarlo a Ca ni a Sr; quizas a ciertas temperaturas presenta un comportamiento similar al del aluminio; sin embargo,no hay suficientes datos para poder discernir si está asociado a fases silicatadas o si sus valores están influenciados por errores analíticos.

Los ensayos de maduración también fueron realizados en un tiempo de 24 horas; en la figura 20, puede observarse la relación del grado de enriquecimiento con la temperatura en los ensayos realizados a este tiempo. En general, hay ausencia de una clara tendencia de enriquecimiento. Para los metales Al, Ca, Sr, Fe y Mg, la tendencia es muy similar, un ligero aumento por encima de uno, que disminuye aproximándose más a uno, a 200 ºC, para el elemento Al, reflejando su inmovilidad durante el proceso en estas condiciones. El metal Fe presenta comportamiento fluctuante entre enriquecimiento y empobrecimiento, lo cual podría indicar que se encuentra en asociado a varias fases. Para las temperaturas extremas, Ca y Sr están por debajo de 1, indicando pérdida o disolución de estos elementos. Para Cu, Ni, Cr, y Mn, la tendencia no es muy clara pues presentan mucha fluctuación en los valores del grado de enriquecimiento, a lo largo de las temperaturas ensayadas; sin embargo, a todas las temperaturas están por encima de 1, indicando enriquecimiento en el residuo del proceso de maduración. Puede observarse, además, un comportamiento similar entre Mg, Ca y Sr, sin embargo, la curva de Mg muestra que éste siempre permanece por encima de 1, pero la forma de las tres curvas es muy similar. La menor solubilidad o reactividad de las fases minerales carbonáticas asociadas al Mg, podrían ser causantes de este enriquecimiento relativo; las sales de Ca y Sr podrían ser más solubles o podrían estarse formando fases mas refractarias de Mg y no así de Ca o Sr, pero el comportamiento similar de la curva indica que los tres están sufriendo el mismo proceso sobre todo a menores temperaturas.

La fluctuación en el comportamiento de estos metales puede deberse a que el tiempo de 24 horas no es suficiente para que ocurran ciertas reacciones de reequilibrio o re-cristalización, que incluyen las fases minerales en donde están dichos metales. En general, a 24 h todos los metales, a excepción del Ni, tienden a enriquecerse a bajas temperaturas. Tal vez, la temperatura favorece ciertas reacciones, pero el tiempo no permite el reequilibrio con las fases presentes y estos elementos permanecen enriquecidos en el producto de maduración. La cinética de los procesos a 72 y 24 horas es lo que esta definiendo, en este caso, el comportamiento de los elementos; el tiempo condiciona el hecho de que una reacción ocurra en lugar de otra, así mismo, condiciona, además, el grado de madurez alcanzado por la muestra.

Por otra parte, para las muestras de lignito de la Formación Urumaco y carbón bituminoso alto volátil de la Formación Cerro Pelado maduradas artificialmente, también puede observarse (apéndice 1) el

comportamiento de enriquecimiento de los distintos elementos en las condiciones ensayadas, 250 ºC y 72 h. Ambos carbones presentan ciertas similitudes en el comportamiento de elementos como: Al, Fe, Mg, Mn, Cu, Cr y Ni. Los elementos Al, Mg y Fe presentan un ligero empobrecimiento en el producto de maduración, lo que indica que su concentración sufre una ligera disminución, por ejemplo, por disolución de las fases minerales a las que están asociados; la disolución mineral es promovida con el avance de la madurez. Por el contrario, Mn, Cu, Cr y Ni están enriquecidos, en ambos productos de maduración. Estos elementos podrían encontrarse en fases poco reactivas y enriquecerse de forma relativa, o cambiar a otras fases que siguen estando muy enlazadas al material residual, bien sea en forma de inclusión mineral finamente dispersa, o directamente enlazados a la materia orgánica.

Los elementos Ca y Sr muestran un comportamiento diferente en ambos carbones; en el producto de maduración del lignito estos metales están ligeramente enriquecidos, posiblemente por la formación de minerales autigénicos, tales como carbonatos, o podrían concentrarse como iones intercambiables en la fracción orgánica; en el producto de maduración del carbón bituminoso, están ligeramente empobrecidos. No obstante, las desviaciones calculadas para el producto de maduración del carbón bituminoso, son muy altas, debido a la baja concentración de todos los metales analizados. Es por ello que no es posible evaluar certeramente el patrón que sigue el grado de enriquecimiento para esta muestra. Sin embargo, otros estudios realizados sobre material madurado artificialmente (Li et al., 2001, Li, 2007; Martínez, 2008) indican que los carbones de alto rango están caracterizados por presentar, en general, menores concentraciones de metales asociados a fases solubles o débilmente enlazados.

Hasta ahora ha sido discutido el comportamiento de los metales al simular condiciones naturales de diagénesis y catagénesis. Las gráficas obtenidas evidencian que el comportamiento de enriquecimiento observado no es progresivo, semeja un gradiente por pulsos, donde están intercalados eventos de alto enriquecimiento, con eventos de menor enriquecimiento. Este comportamiento concuerda con lo descrito en la literatura, sobre el proceso de maduración de la materia orgánica; es ya referenciado, por investigaciones anteriores, que el proceso de maduración ocurre en etapas. Así mismo, es posible que la reactividad y movilidad de los metales esté determinada por el grado de madurez y además, por las reacciones que están presentes en cada etapa de este proceso. La pérdida de grupos funcionales así como la pérdida de material volátil y los cambios en las condiciones redox originados por la disolución

mineral, favorecen las reacciones de desorción, recristalización y co-precipitación; en general a medida que avanza el rango del carbón, los metales son encontrados en fases menos solubles y más refractarias. Posteriormente a la etapa de maduración, el carbón es expuesto a las condiciones exógenas y el comportamiento de los metales presentes en él dependerá de otros parámetros. Estos parámetros han sido simulados con técnicas de lixiviación, cuyos resultados serán discutidos a continuación.

DETERMINACIÓN DE METALES EN LOS PRODUCTOS DE LIXIVIACIÓN

Una vez transcurrido el tiempo de la lixiviación, el residuo acuoso tomó una coloración amarillenta, posiblemente producto de la presencia de arcillas u óxidos de hierro finamente suspendidos en la solución; esta coloración desapareció parcialmente al filtrarlo. Por otra parte, no fue posible cuantificar la fracción orgánica, luego de ser extraída y separada, porque el producto recuperado fue muy escaso, apenas unos pocos μL, que fueron suficientes para realizar la caracterización por cromatografía de gases acoplada a espectrometro de masas (en inglés GC-MS). La única fracción orgánica analizada en este estudio fue la fracción aromática. Dos soluciones lixiviantes de distinto pH han sido empleadas. Primero serán discutidos los resultados de la solución de pH 5, la cual simula condiciones de lixiviación por agua de lluvia; esta situación puede asociarse con un sustrato carbonoso con poca cantidad de sulfuros, asociado posiblemente a depositación en ambientes con poca influencia marina.

Determinación de metales en la fracción lixiviada con solución amortiguadora a pH 5

La tabla Nº 6 presenta las concentraciones determinadas en las fracciones acuosas del proceso de lixiviación. Para evaluar el comportamiento de los metales en este proceso, fue calculado el porcentaje de lixiviación (% Lix):

$$\% \text{ Lix} = \frac{\text{concentración del metal en el lixiviado}}{\text{concentración del metal en la muestra madurada}} \times 100$$

Tabla Nº 6: Concentraciones de los metales analizados, en los productos de lixiviación en la solución buffer (s.b.s)

Nº	Tiempo (h)	T (ºC)	Cr(ηg/g) ± 20	Cu(ηg/g) ± 10	Fe(µg/g) ± 0,5	Mg(µg/g) ± 3	Al(µg/g) ± 0,5	Ca(µg/g) ± 20	Mn(µg/g) ± 0,1	Ni(ηg/g) ± 50	Sr(µg/g) ± 0,1
original	-	25	191	nd	19,3	55207	15,3	10041	11,8	140	229,8
1	72	150	150	138	47,4	36711	16,9	8870	21,0	444	236,3
2	72	200	74	1274	1,0	14545	8,7	17756	5,8	690	700,8
3	72	250	168	nd	0,4	9977	30,9	15730	37,1	8499	621,0
4	72	300	52	113	8,8	3868	43,3	16596	125,8	1554	825,9
5	24	150	146	nd	60,3	48864	19,6	9736	7,8	279	308,8
6	24	200	80	nd	11,6	49153	12,2	9623	7,6	950	296,0
7	24	250	18	nd	7,1	22224	8,4	12977	3,3	1573	422,0
8	24	300	21	nd	nd	3702	34,6	15846	39,2	1727	652,6
9	72	U x 250	23	238	24,5	436	2,1	1620	40,0	2943	16,2
10	72	CP x 250	33	nd	13,6	62	1,9	nd	3,7	4506	3,9
U	-	-	44	nd	4,7	392	34,4	409	13,0	1134	2,7
CP	-	-	12	760	99,1	60	3,5	184	0,5	111	16,3

U: lignito Formación Urumaco

CP: bituminoso alto volátil (B) Formación Cerro Pelado

U x 250: producto de la maduración del lignito a 250 ºC

CP x 250: producto de maduración del carbón bituminoso alto volátil (B) a 250 ºC

s.b.s: sobre base seca

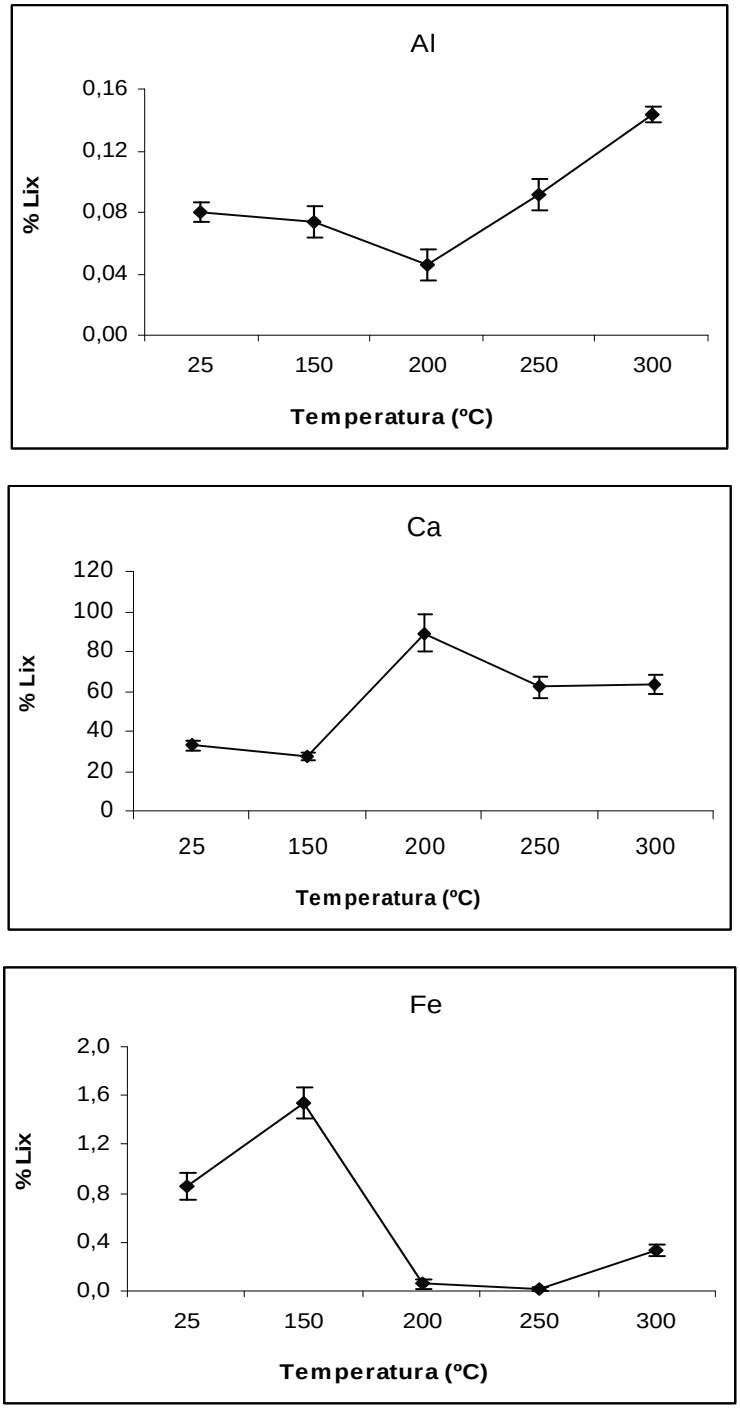
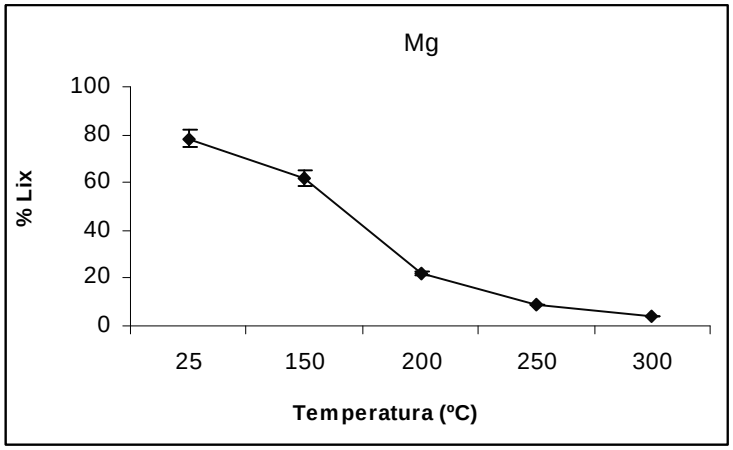
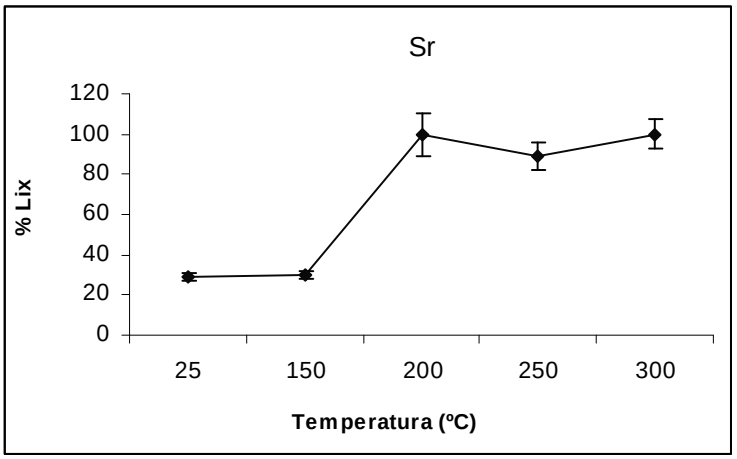


Figura Nº 21: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 72h





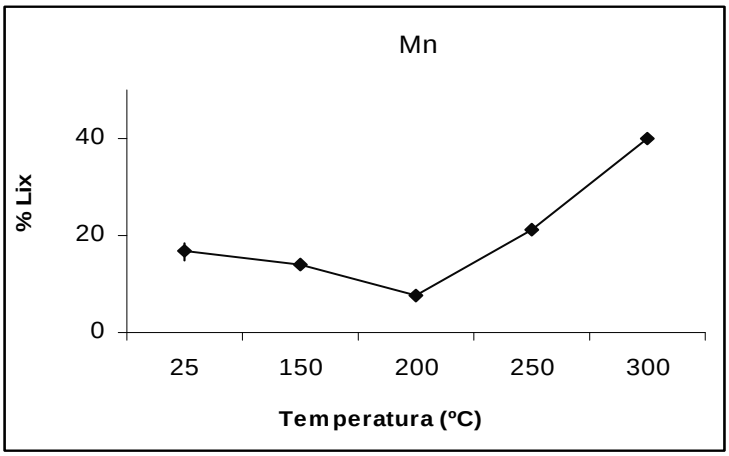
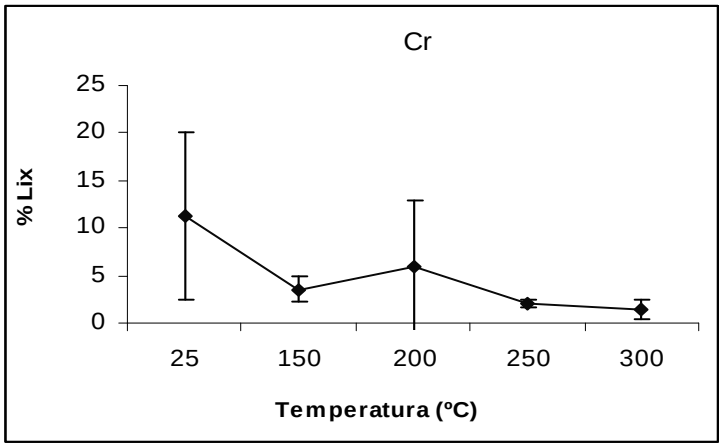
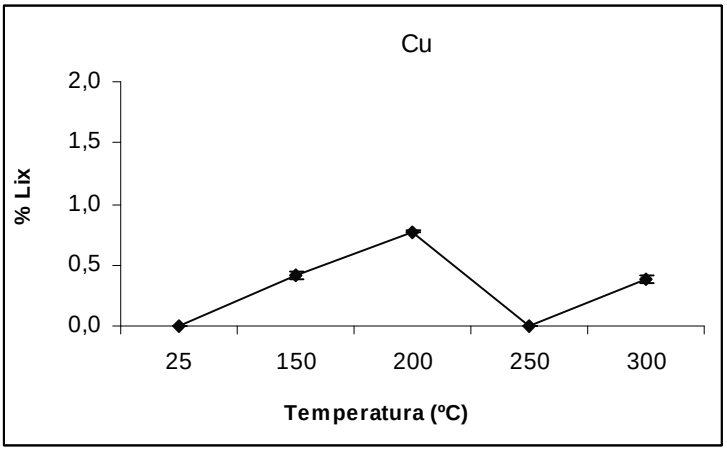


Figura Nº 21: Continuación





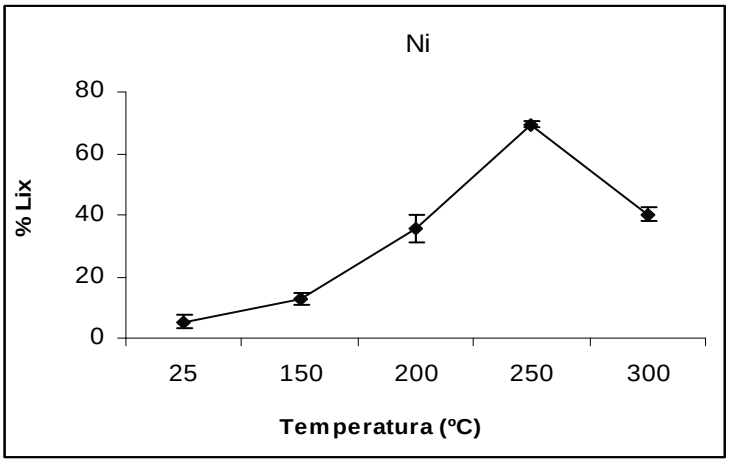
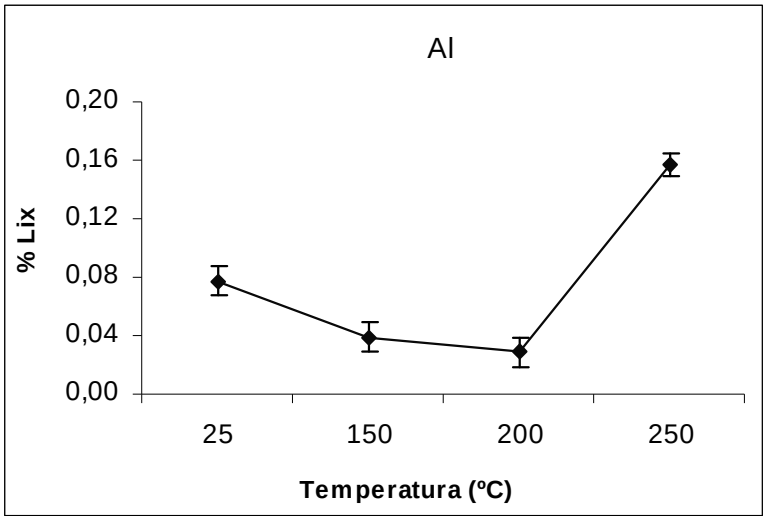


Figura Nº 21: Continuación



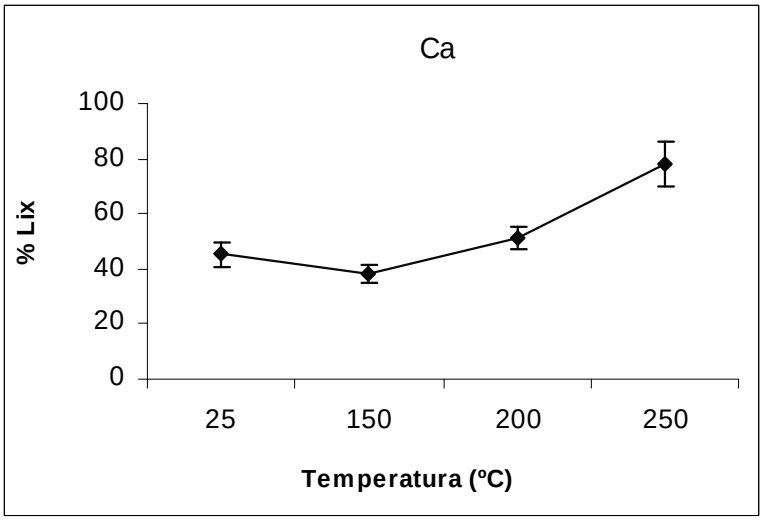
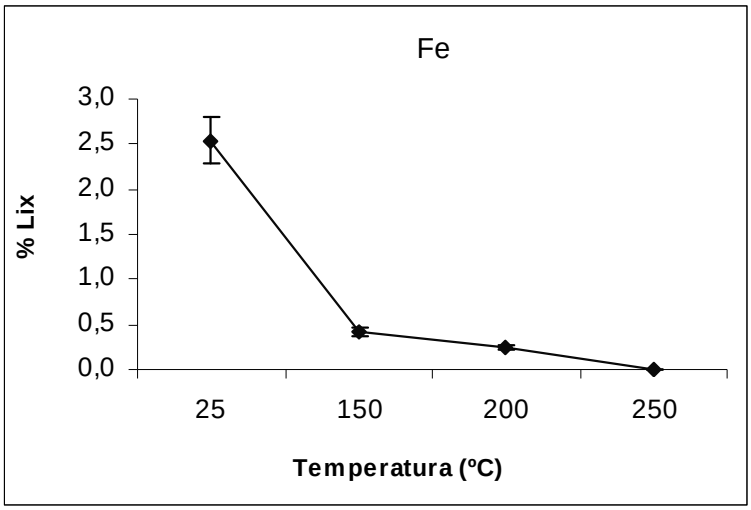


Figura Nº 22: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 24h.



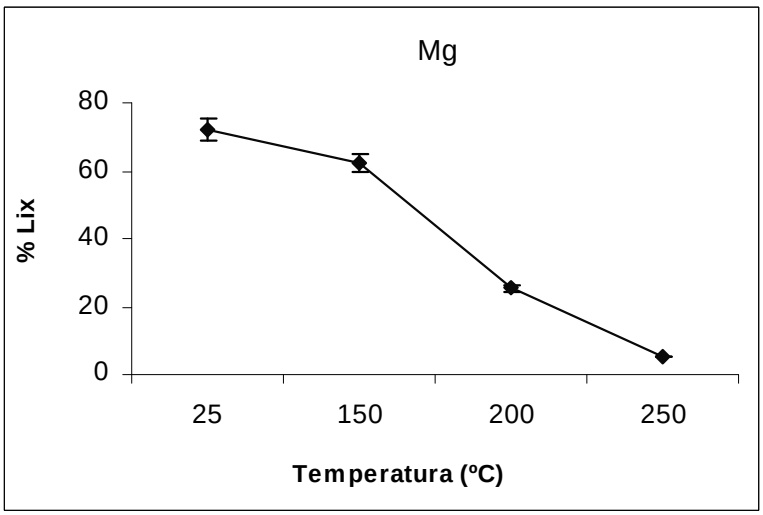
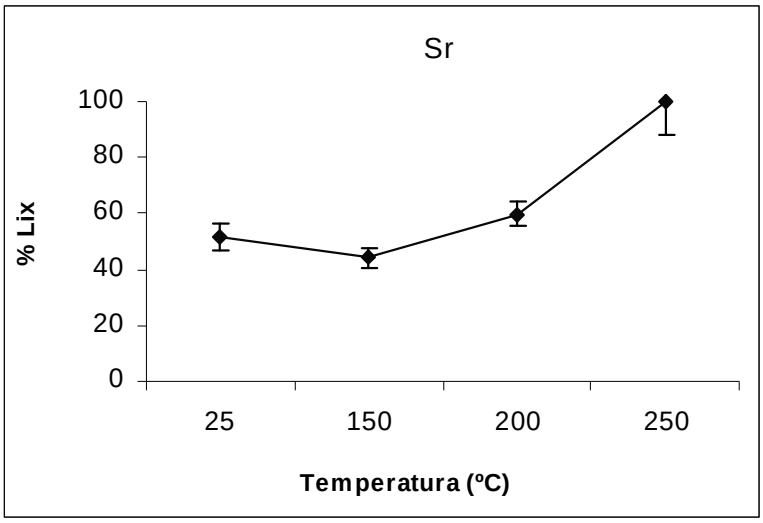


Figura Nº 22: Continuación



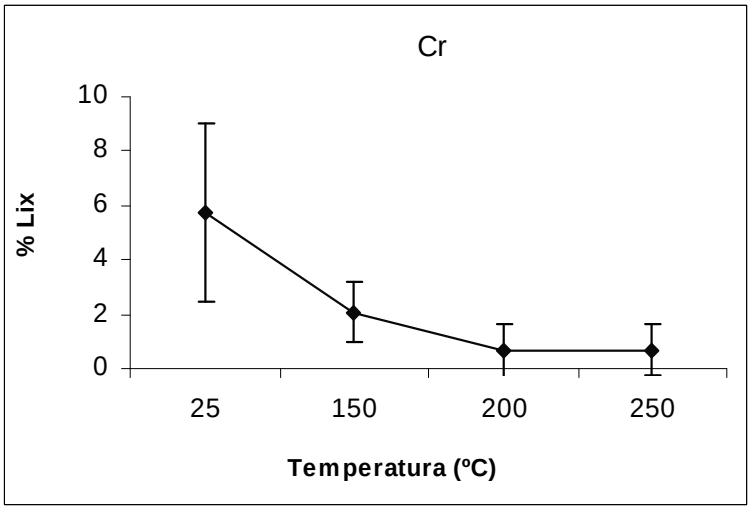
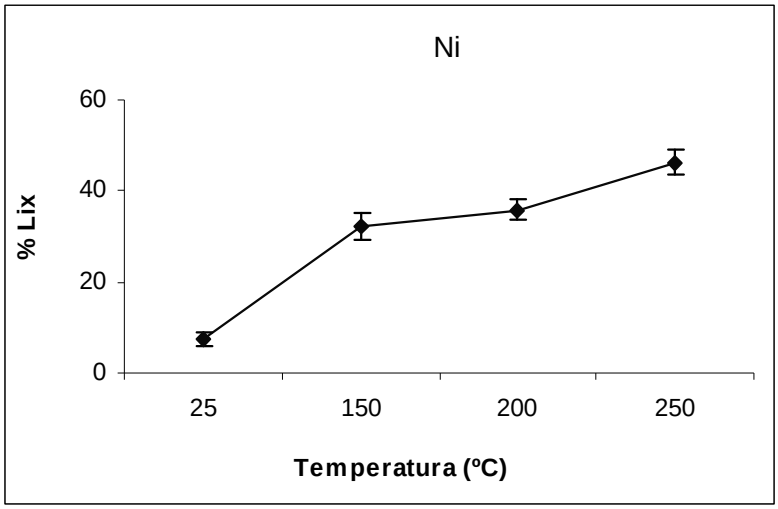


Figura Nº 22: Continuación



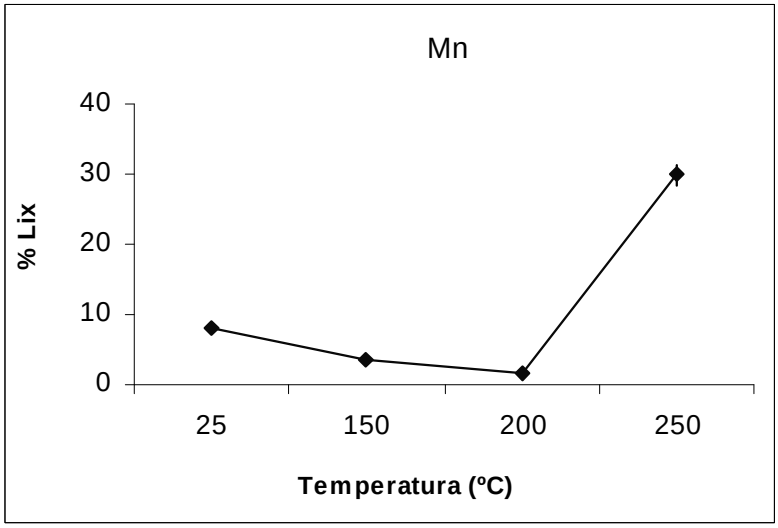


Figura Nº 22: Continuación

La figura 21 presenta la distribución del % Lix para los diferentes metales analizados, en cada uno de los productos de maduración en el tiempo de 72 h. Los elementos más lixiviados fueron Ca, Mg, Mn, Sr y Ni. Los que alcanzaron los mayores porcentajes fueron Ca y Sr; estos metales pueden ser asociados a fases muy solubles en estas condiciones de pH, o podrían encontrarse como iones fuertemente intercambiables. Los metales menos lixiviados son Cu, Cr, Fe y Al; éste último tuvo un porcentaje muy cercano a cero en todos los productos de maduración lixiviados. Este comportamiento refleja que Cu, Cr, Fe y Al, están fuertemente enlazados a la fase sólida; podrían estar presentes en fases minerales inmóviles y poco alterables en las condiciones de lixiviación ensayadas, en fases silicatadas, en carbonatos poco solubles o adsorbidos u ocluidos en la estructura de la materia orgánica. El orden de lixiviación de las fases más inmóviles es: Al < Cu < Fe < Cr. Y el orden de las fases más móviles o solubles: Mn < Ni < Ca = Sr.

A continuación serán analizados cada uno de los metales y su comportamiento en el ambiente exógeno, estudiando su porcentaje de lixiviación, con el avance de madurez. Los metales Mg y Cr en general, muestran, una disminución en el %lixiviación, con la madurez. Aunque para el Cr las barras de desviaciones son considerablemente grandes a las menores temperaturas ensayadas, el comportamiento general es el indicado anteriormente. Este comportamiento indica que al aumentar la madurez, el Cr y el Mg pasan a fases más resistentes a la alteración en medios ligeramente ácidos, o que están menos disponibles a la solución lixiviante. Posiblemente estén absorbidos en fases íntimamente asociadas a la estructura carbonosa, por ejemplo como materia mineral en los micro-poros de los macerales. Estas inferencias son soportadas por el ligero enriquecimiento que sufrieron estos metales durante el proceso de maduración. Inicialmente, en carbones menos maduros, pueden ser desorbidos de las fases arcillosas o puestos en solución en las reacciones de disolución parcial de silicatos o carbonatos, y posteriormente, al avanzar la madurez, son removidos de la solución co-precipitando o absorbidos en fases minerales como sulfuros o enlazados a la materia orgánica, de donde son poco alterados por el medio lixiviante. El comportamiento del cromo hace pensar que su lixiviación está poco afectada por el rango del carbón y está condicionada más bien a su especiación la cual, al parecer, no está cambiando significantemente en la maduración. Al parecer metales como Mg y Cr son menos vulnerables a las condiciones ambientales, en carbones de alto rango, y por lo tanto menos contaminantes en estas condiciones.

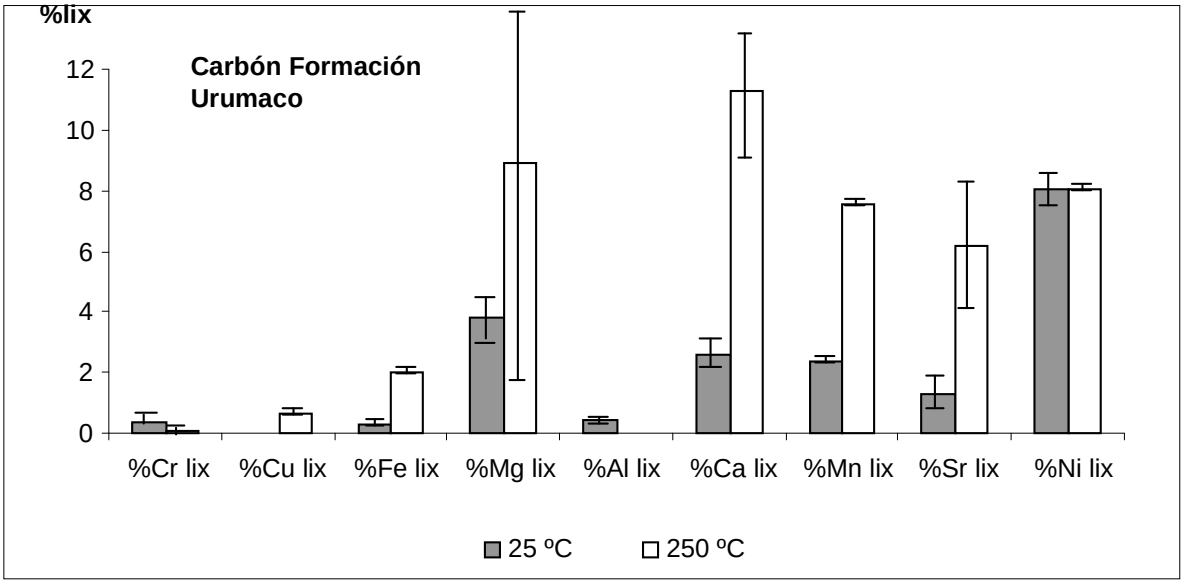
El elemento Fe, aunque posee un porcentaje de lixiviación muy bajo, también presenta la tendencia general a lixiviar menos en las muestras más maduras; sin embargo, a ciertas temperaturas presenta aumentos bruscos o disminución repentina del % de lixiviación. Los cambios que experimenta la estructura del carbón, con el avance de la madurez, hace menos disponible la matriz arcillosa junto con los óxidos y carbonatos poco solubles. El comportamiento que presenta este metal correlaciona muy poco con el de otros elementos, por lo que se infiere que las reacciones de disolución de especies que lo contienen, son más complejas y dependen de otros factores geoquímicos, asi también como la posibilidad de que esté presente en más de una fase; inicialmente en carbonatos como siderita o asociado a la dolomita y posteriormente puede pasar a formar parte de minerales más resistentes a la lixiviación en estas condiciones de pH, como sulfuros.

Ca, Mn, Sr, Ni y en menor grado Al, muestran un aumento en el %lixiviación, con el aumento de la madurez. Para Ca y Sr es necesario acotar que, con el avance del proceso de maduración, su factor de enriquecimiento permanecía ligeramente por debajo de uno, lo que permite inferir que están presentes dos fenómenos: disolución de las fases a las que están asociados, por ejemplo carbonatos asi como también un ligero enriquecimiento; por otra parte, los resultados del proceso de lixiviación indican que en las muestras más maduras estos elementos están como especies muy lábiles, débilmente enlazadas al sustrato. Posiblemente durante la maduración artificial ocurrió disolución parcial de carbonatos y adsorción de los iones formados. El pH del agua de hidropirólisis se torna ligeramente ácida al contener gases disueltos como H_2S y CO_2, lo cual promueve la desprotonación de los grupos activos de sorción, tales como grupos de ácidos carboxílicos enlazados a la materia orgánica, esto facilita las reaccciones de intercambio catiónico entre los iones en solución y estos protones. El mecanismo de adsorción presente depende del metal; Martínez (2008) encontró que la muestra parental estudiada en esta investigación al ser sometida a maduración (250 ºC x 24h) y luego a fenómenos de adsorción, posee una gran capacidad para fijar metales como Cd, Cu y Zn. Además, entre los mecanismos de adsorción propuso el de intercambio iónico y de quelatación. Por tal motivo puede inferirse que las muestras de mayor madurez adsorbieron los iones Ca^{2+} y Sr^{2+} del agua de la pirólisis, siendo éstos fácilmente removidos luego en la lixiviación. Hay que destacar que el sistema estudiado en la maduración es cerrado por lo que en un proceso natural posiblemente esta adsorción no esté favorecida, y los iones en solución son removidos por compactación y expulsión de agua antes de ser adsorbidos.

Los elementos Mn y Ni muestran altos %lixiviación indicando que son fácilmente removidos del sustrato sólido posiblemente por estar asociados al material arcilloso, adsorbidos o acomplejados a la macro-estructura orgánica y son parcialmente disueltos y desorbidos en estas condiciones de lixiviación. En general, el incremento del porcentaje de lixiviación con la madurez indica que al madurar la materia orgánica, estos elementos se concentran en fases potencialmente solubles en el ambiente exógeno. Posiblemente estén más asociados a la fracción mineral que a la fracción orgánica. Este comportamiento los hace más disponibles y potencialmente contaminantes en el ambiente natural. El comportamiento del elemento Cu parece no estar siendo afectado por la madurez del sustrato, algo de Cu es lixiviado en las muestras de madurez intermedia y en la de mayor madurez, sin embargo, los valores son muy bajos y no muestran una tendencia particular.

A 24 h, figura 22, sigue observándose, con ligeras variaciones, una distribución similar de todos los elementos. Por ejemplo, es evidente un mayor % lixiviación en las fracciones de 300 ºC, y no a temperaturas intermedias como ocurre a 72h. Esto puede deberse a que a 72 h, en los procesos de maduración hay tiempo suficiente para reequilibrar las fases minerales, lo cual condiciona el hecho de que un metal pueda asociarse a una fase lábil o menos lábil, a ciertas condiciones. A su vez, este resultado concuerda con la intermitencia y el comportamiento no lineal, observado en los gráficos del grado de enriquecimiento, que caracterizan el proceso de maduración. El %Cu lixiviado a 24 h es cero, lo que indica que no está en una fase soluble ni lábil a estas condiciones de maduración. Por otra parte, Al se mantiene igual, casi constante y muy cercano a cero.

Para las fracciones originales y maduradas de los carbones lignito (Formación Urumaco) y bituminoso alto volátil (Formación Cerro Pelado), los resultados son mostrados en la figura 23. Para el lignito, los porcentajes de lixiviación son bajos, los elementos más solubles en la muestra original son: Ni > Ca > Mn > Sr. El Cr y el Al son pobremente lixiviados en la muestra madurada, no siendo así en la muestra original lo que permite inferir que la madurez los coloca en fases menos solubles o menos disponibles a lixiviar posiblemente como materia mineral finamente dispersa en la estructura carbonosa.



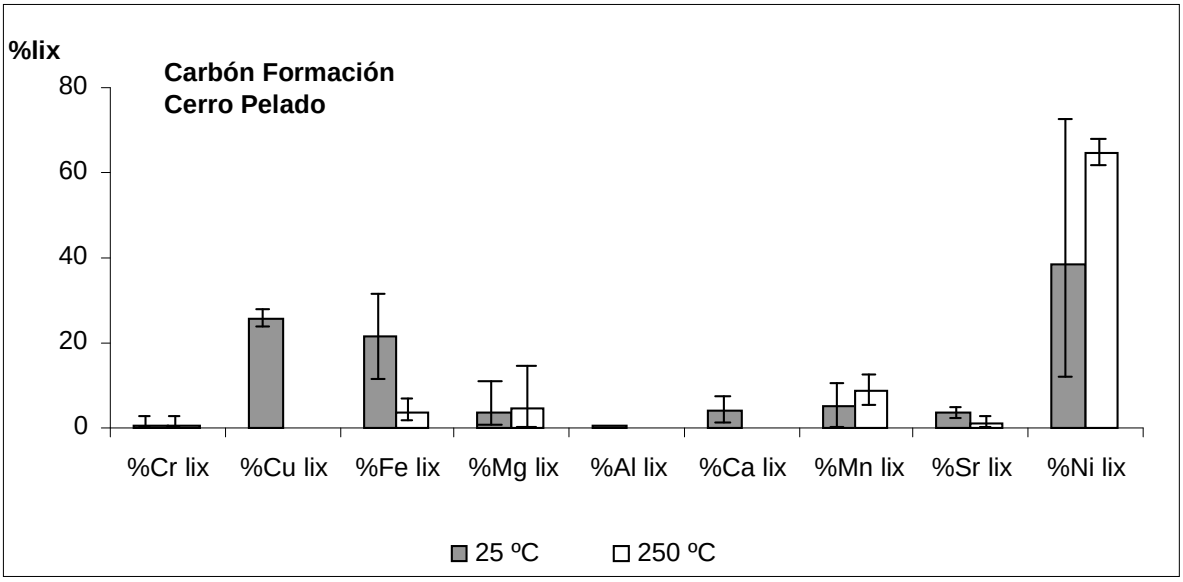


Figura Nº 23: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución buffer, para los metales analizados, en los carbones estudiados y en sus productos de maduración

Por otra parte, Ca, Mn, Sr, Cu y Fe, están mucho más enriquecidos en el lixiviado de la fracción madurada. El Ni es lixiviado en igual medida en ambas fracciones. El Mg posee una alta incertidumbre asociada, lo que no permite de manera clara especular con respecto a su comportamiento. La madurez coloca a metales como Ca, Sr, Mn, Ni, Cu y Fe, en fases más lábiles, bien sea porque están como iones fácilmente intercambiables o en fases levemente enlazadas a la matriz del carbón, o solubles; posiblemente como carbonatos. Esta interpretación concuerda con las inferencias realizadas a partir del grado de enriquecimiento encontrado, al madurar esta muestra.

Para el carbón bituminoso alto volátil (Formación Cerro Pelado) los elementos más lixiviados en la muestra original fueron, Cu, Fe y Ni. Los elementos Mn, Ni, Mg y Cr, presentan altos valores de desviaciones, lo cual no permite realizar inferencias sobre el comportamiento de lixiviación con el avance de madurez. El % lixiviación de Fe, Al y Sr, por el contrario, disminuye con el aumento de madurez; estos metales posiblemente estén fuertemente asociados a la materia orgánica, o se encuentren como sulfuros y arcillas, en el caso de los metales Fe y Al, finamente dispersos en la estructura carbonosa; el Al podría estar formando complejos con la materia orgánica (Li *et al.,* 2001; Li, 2007). Los elementos Cu y Ca no fueron detectados en el lixiviado de la fracción madurada. Esto da un indicio de que estos metales están asociados, a fases minerales no lábiles o no disponibles a la solución, en el pH estudiado. El Ni es el elemento más lixiviado antes y después de la maduración.

A diferencia del lignito, el avance de la madurez del carbón bituminoso alto volátil no favorece la lixiviación de los metales analizados, en especial de elementos como Cu, Fe, Ca y Sr. El comportamiento contrario de estos metales, en ambos carbones, permite inferir que la movilidad de los mismos depende de las fases a las que se asocian, lo cual viene determinado por la génesis de la materia orgánica que le dio origen y además, por el proceso de maduración en sí. Sin embargo, al igual que en el caso del lignito, los porcentajes de lixiviación en el carbón bituminoso alto volátil, y su producto de maduración, son muy bajos, lo que indica que la estructura de estos carbones, no facilita la acción del fluido lixiviante, en comparación a la muestra de sedimento reciente de manglar madurada, en donde los porcentajes de lixiviación, son considerablemente altos. La presencia de una mayor área superficial en la muestra de sedimento reciente, podría condicionar estos porcentajes.

En general, el proceso de lixiviación en condiciones de ligera acidez, promueve la remoción de metales como Ca, Sr, Mn y Ni de fases minerales lábiles en estas condiciones, tales como, carbonatos y en menor grado arcillas, además que promueve la desorción de sitios de iones intercambiables. Metales como Al, Cr y Fe presentan una menor disposición a ser lixiviados al ambiente exógeno, posiblemente por estar íntimamente asociados a la materia orgánica, en fases minerales presente en micro-poros. Para comparar la condición de lixiviación anteriormente planteada, con la lixiviación de carbones con alto contenido de sulfuros, lo cual origina un pH muy ácido, a continuación serán presentados los resultados de los ensayos de lixiviación con una solución de pH 2.

Determinación de metales en la fracción lixiviada con HCl pH 2

Los resultados de la lixiviación a pH 2 son presentados en la tabla Nº 7. Estos pueden ser visualizados mejor en las gráficas de la figuras 24 y 25; en general, al comparar los porcentajes de lixiviación con los de la solución buffer (figuras 21 y 22), es posible notar un incremento, en relación a la cantidad lixiviada,de todos los metales. Sin embargo, no es observada una tendencia específica con el avance de la madurez como en el caso de la solución lixiviante de pH 5. Al parecer el pH es suficientemente ácido como para alterar de igual manera tanto el material de partida como sus productos de maduración. No obstante, a temperaturas intermedias como a 200 ºC y 250 ºC, algunos metales muestran un aumento en el grado de lixiviación tanto a 24 como a 72 horas. Es posible que la estructura de la materia orgánica a estas temperaturas, presente características de carbones de bajo rango, tales como una mayor área superficial y menor tamaño de partícula, facilitando el proceso de lixiviación.

A 72 h (figura 24), metales como Cu y Fe, que no mostraron una lixiviación apreciable con la solución buffer, a pH más bajos lixivian considerablemente. Así mismo, la lixiviación de Al es favorecida con la disminución del pH. El medio ácido acelera los procesos de alteración de las fases minerales asociadas a estos metales, lo que favorece la mayor concentración de los mismos, en solución.

El pH cercano a 2 promueve la estabilidad de especies iónicas como Fe^{3+} y Al^{3+}, a la vez la correlación de Fe con Cu indica que ambos están asociados a fases minerales comunes; probablemente el Cu se

encuentre absorbido en los minerales de Fe, arcillas y sulfuros, y al alterarse la estructura cristalina, por el efecto de disolución en condiciones drásticas de pH, el Cu queda libre en solución al igual que el Fe y otros metales asociados a este. En general, a pH más ácido, el porcentaje de lixiviación aumenta considerablemente, lo que indica que el pH del medio es un factor determinante al momento de evaluar la disponibilidad de los metales, provenientes de mantos de carbón. La disminución del pH cambia las condiciones geoquímicas y por lo tanto las estabilidad de las fases minerales y orgánicas.

A 24 h (figura 25), la tendencia general de todos los metales, a excepción de Mg, es a incrementar su porcentaje de lixiviación con la madurez de la muestra. Al igual que con la solución buffer, es posible que este tiempo, no sea suficiente para establecer el equilibrio de las fases formadas en la maduración y los elementos estén poco enlazados a la matriz, sea ésta orgánica o inorgánica, posiblemente los metales estén presentes en fases más disponibles o como iones fácilmente intercambiables.

Por otra parte, la muestra de lignito (Formación Urumaco) (figura 26), mostró un incremento del porcentaje de lixiviación con la madurez, para todos los metales analizados; a diferencia de la lixiviación con el buffer. Los metales con mayor porcentaje de lixiviación son Cu y Fe, seguidos por Ni. El medio ácido afecta fuertemente las fases asociadas al Fe y al Al, dejando en solución estos metales. Ca, Sr y Mn poseen un porcentaje similar al que presentan en la lixiviación buffer.

La muestra de carbón bituminoso alto volátil (Formación Cerro Pelado) (figura 26), mostró un comportamiento de lixiviación con el avance de la madurez diferente al de la solución de pH 5 para los metales Sr, Ca, Mn, Ni y Mg. Los metales Mn, Ni y Mg tienden a lixiviar muy poco en el producto de maduración. Ca y Sr no son lixiviados ni antes ni después de la maduración. Estos resultados, al compararlos a los de la solución buffer, permiten inferir que el medio ácido puede estar propiciando la mayor disolución de fases de carbonatos, arcillas y disolución parcial de sulfuros, que puedan estar presentes. Sin embargo, debido a la baja concentración presente para casi todos los metales y la desviación asociada a los valores, es muy dificil relacionar la tendencia de lixiviación con el grado de madurez para este carbón y sus productos de pirólisis.

Tabla Nº 7: Concentraciones de los metales analizados, en los productos de lixiviación en la solución a pH = 2

Nº	Tiempo (h)	T (ºC)	Cr(ηg/g) ± 20	Cu(ηg/g) ± 10	Fe(μg/g) ± 1	Mg(μg/g) ± 3	Al(μg/g) ± 1	Ca(μg/g) ± 20	Mn(μg/g) ± 0,1	Ni(ηg/g) ± 50	Sr(μg/g) ± 0,1
original	-	-	412	253	270	34484	207	11833	25,9	546	295,3
1	72	150	420	2481	1092	17994	372	7055	32,2	4048	148,5
2	72	200	1264	104726	1109	29383	996	13773	14,2	4463	393,5
3	72	250	8229	2996	467	29071	1210	12063	55,6	18958	363,1
4	72	300	313	254	359	42560	434	11114	17,7	1162	285,0
5	24	150	622	128	524	27563	758	11985	9,1	3953	271,0
6	24	200	1854	1525	2244	26691	977	16167	18,3	5687	528,0
7	24	250	1607	1308	1623	19934	803	13951	18,4	4456	447,4
8	24	300	3432	5852	1356	15322	1436	15807	83,0	5410	535,5
9	72	U x 250	313	4363	583	343	45	968	21,1	4445	4,7
10	72	CP x 250	150	1129	100	12	15	nd	1,1	4682	nd
U	-	-	197	1698	386	108	259	119	7,0	5617	nd
CP	-	-	58	660	303	16	35	nd	0,2	121	1,7

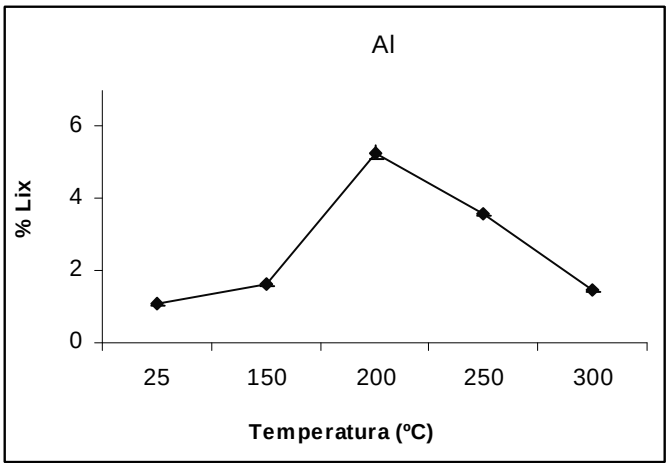
U: lignito Formación Urumaco

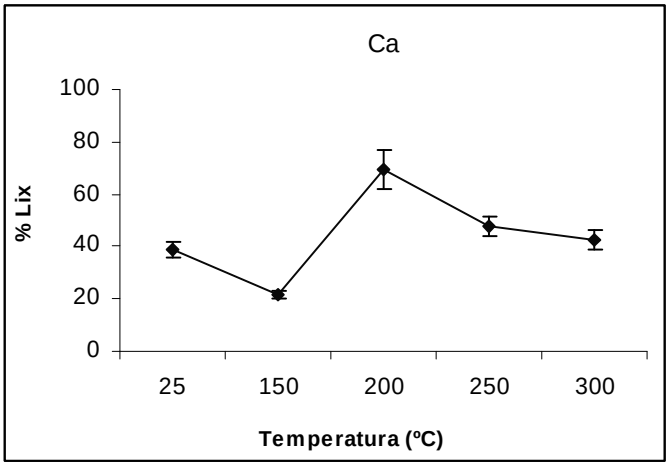
CP: bituminoso alto volátil (B) Formación Cerro Pelado

U x 250: producto de la maduración del lignito a 250 ºC

CP x 250: producto de maduración del carbón bituminoso alto volátil (B) a 250 ºC

s.b.s: sobre base seca





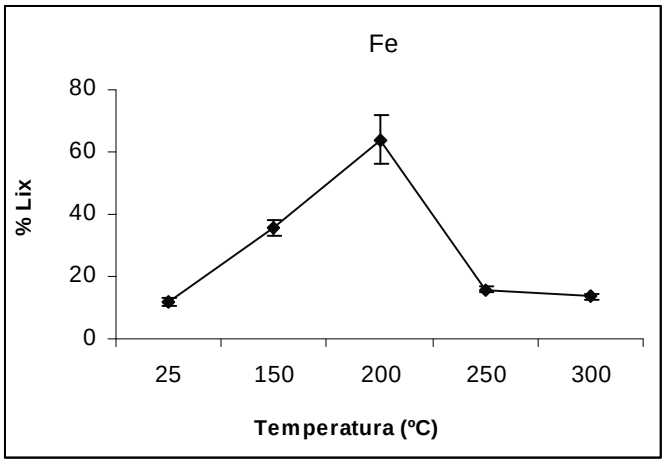
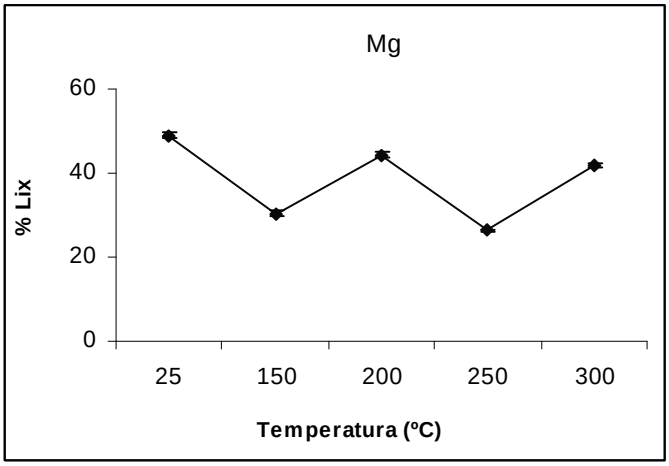
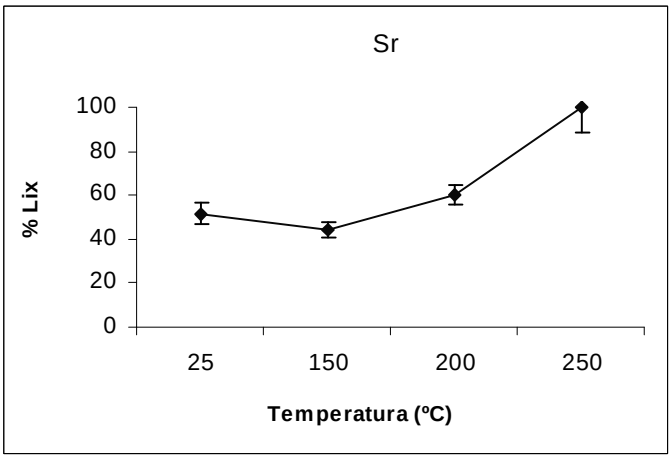


Figura Nº 24: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 72h





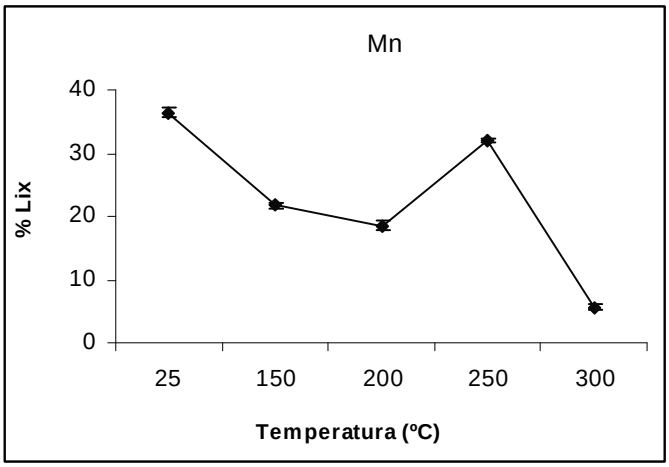
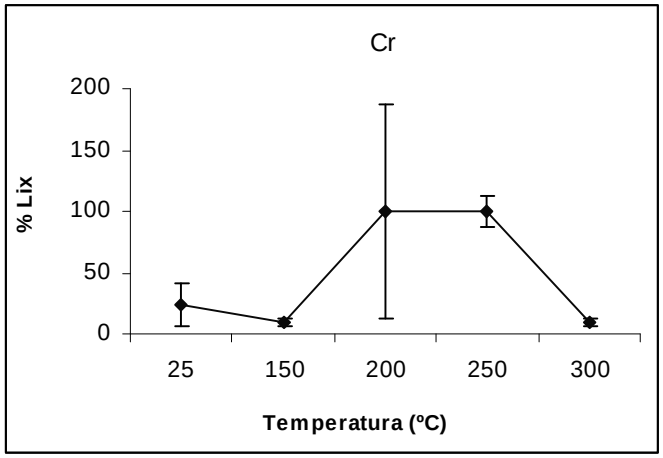
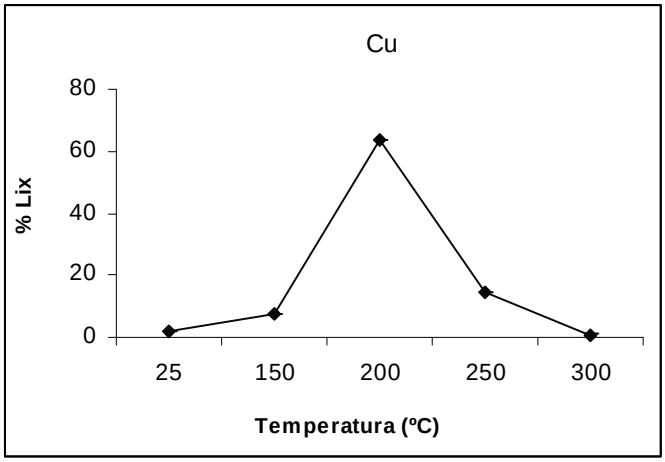


Figura Nº 24: Continuación…





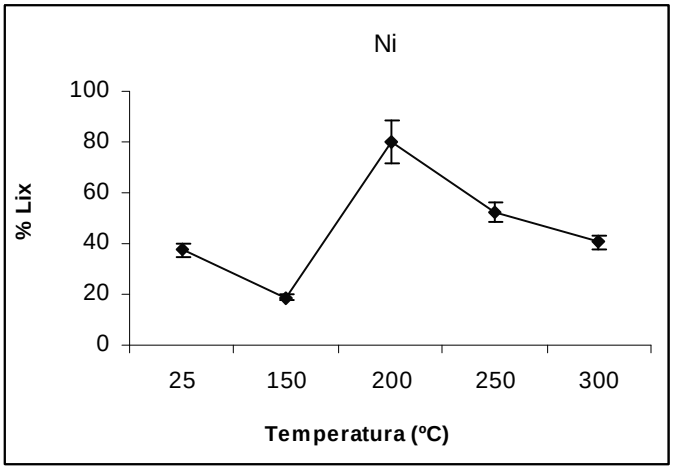


Figura Nº 24: Continuación…

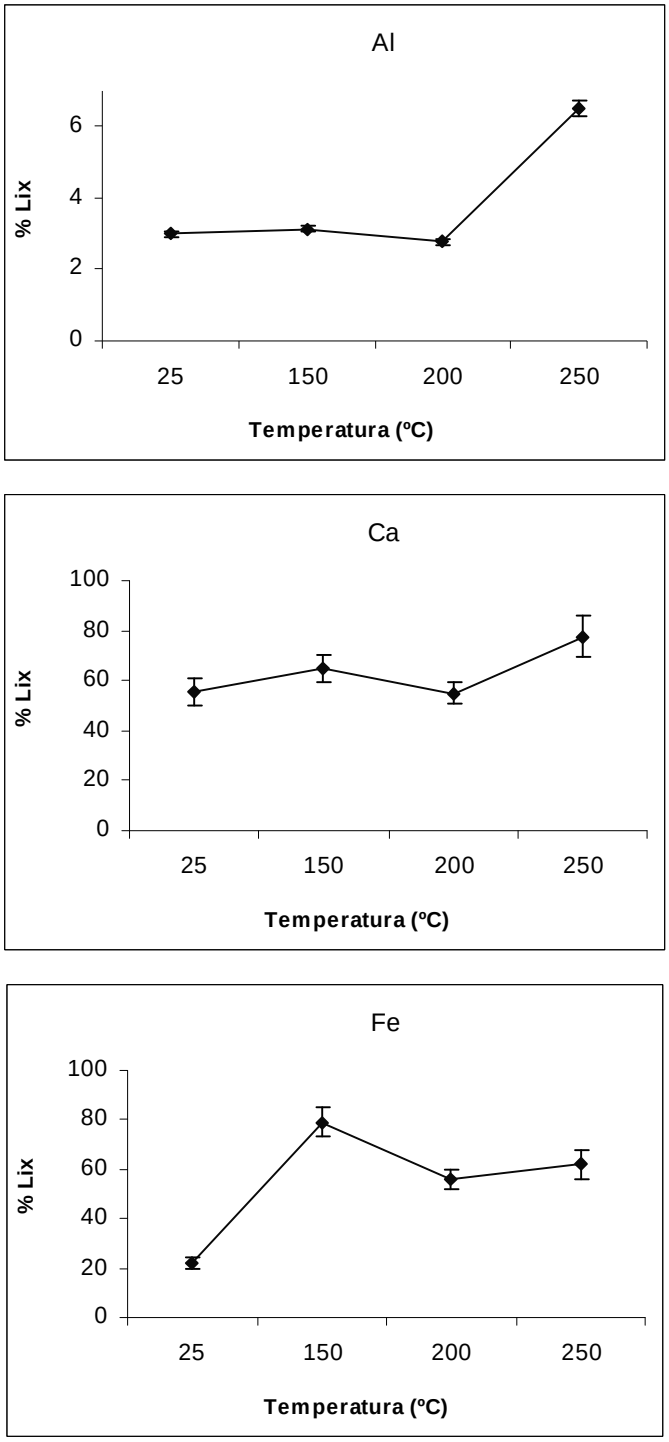
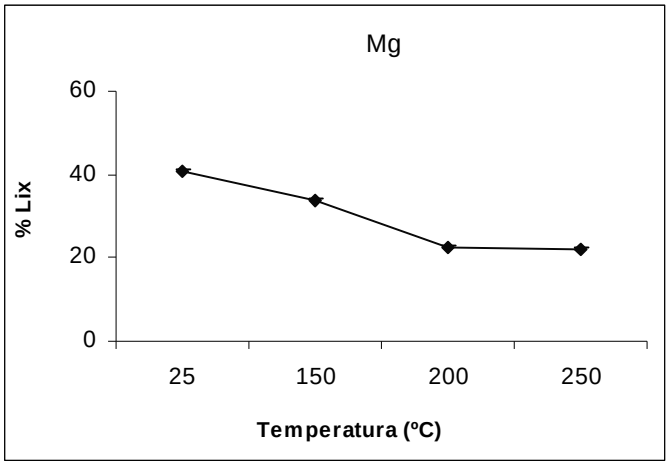
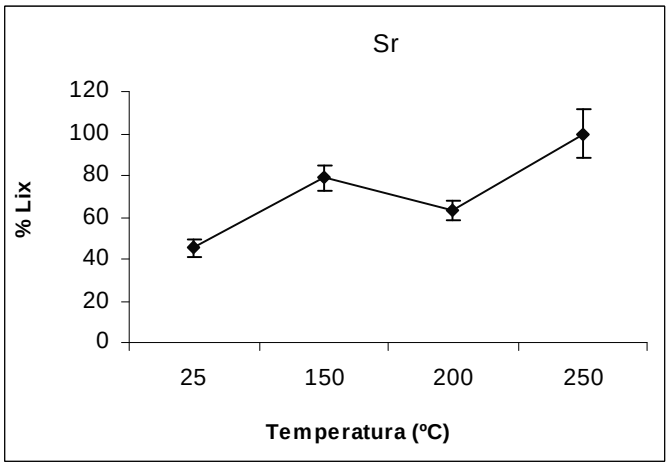


Figura Nº 25: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, a las diferentes temperaturas de maduración, a 24 h





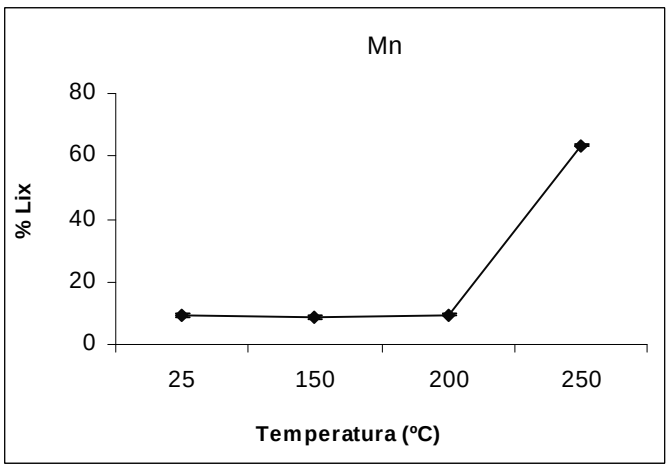
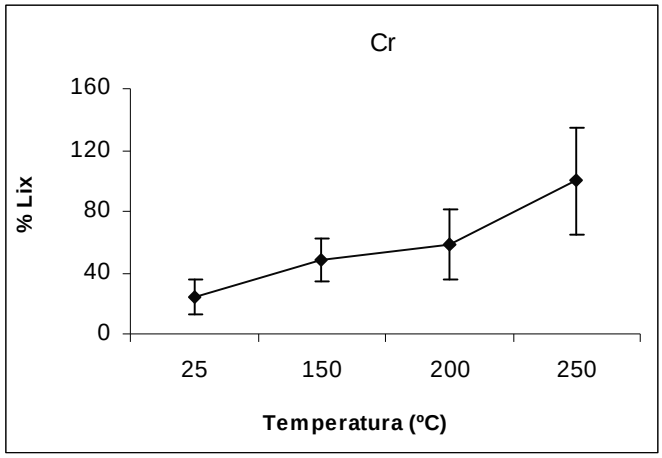
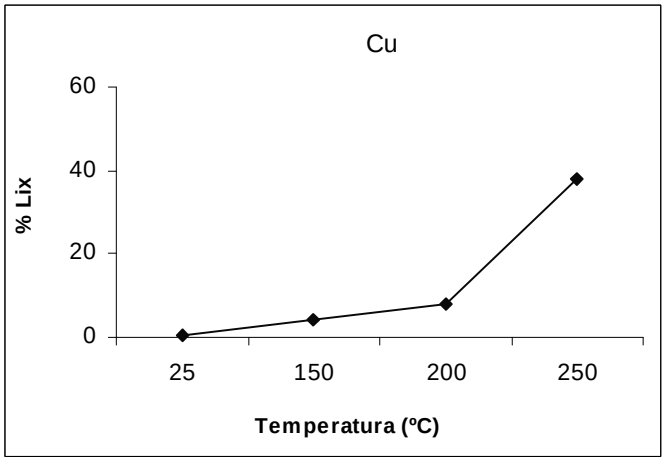


Figura Nº 25: Continuación





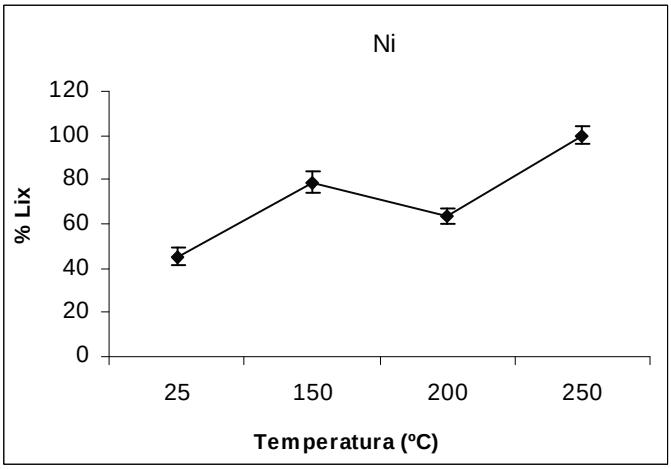
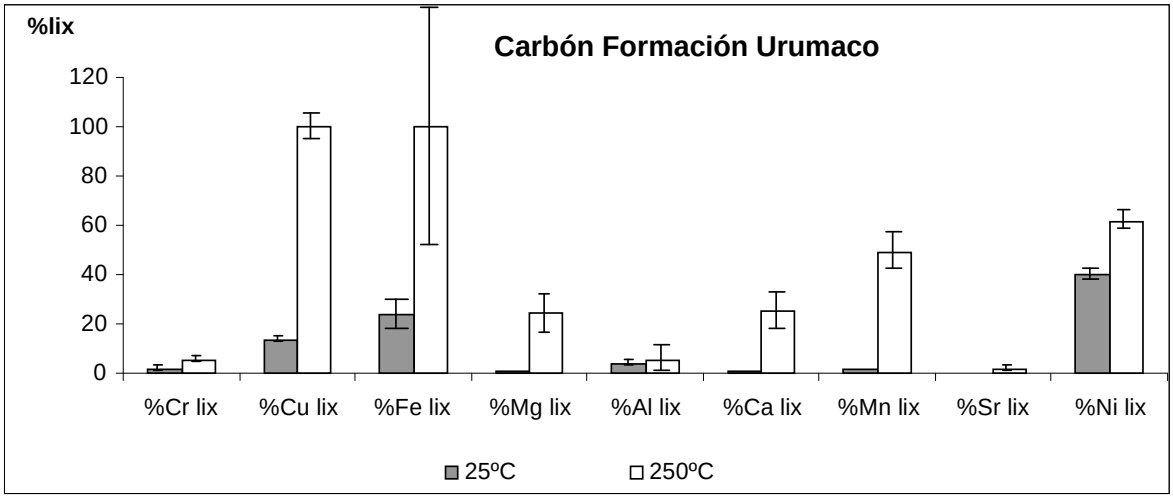


Figura Nº 25: Continuación



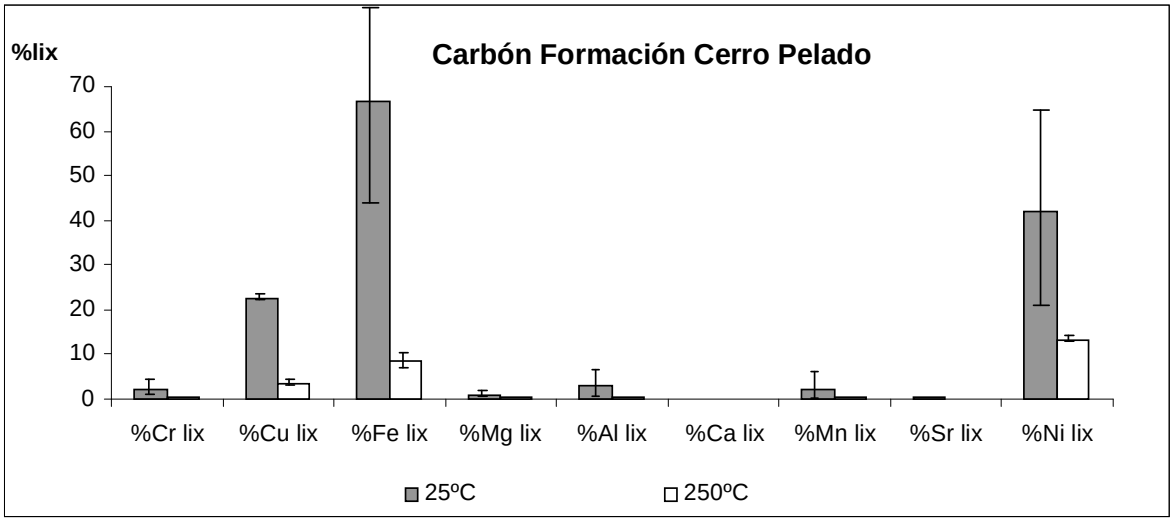


Figura Nº 26: Gráficas mostrando los % de lixiviación encontrados, en la solución a pH = 2, para los metales analizados, en los carbones estudiados y en sus productos de maduración.

.*SUMARIO DEL ANÁLISIS DE METALES:*

Maduración artificial

- Los metales mayoritarios presentes, en el material original y en los productos madurados, tanto a 72h y 24h, son: Mg, Al, Ca y Fe. Entre los minoritarios, de mayor concentración, están Sr y Mn.
- La pérdida de compuestos volátiles y gases en las etapas iniciales, conlleva a un enriquecimiento relativo de las fases minerales asociadas a los metales tales como, Al, Fe, Ni, Cr, Mn y Cu, ya que su volatilidad es de por si baja.
- Mayores temperaturas favorecen la formación de sales de Ca y Sr solubles, mas no de Mg, lo que justifique su enriquecimiento relativo.
- El comportamiento general del Cr y Ni coincide con el que presentan los metales Al y Fe, por lo que, a menores temperaturas, podrían asociarse a fases silicatadas como arcillas, y a mayores temperaturas, a sulfuros.
- La cinética de los procesos a 72 y 24 horas es lo que está definiendo el comportamiento de los elementos; el tiempo condiciona el hecho de que una reacción ocurra en lugar de otra.
- Para las dos muestras de carbón analizadas fue encontrado un comportamiento similar de todos lo metales estudiados a excepción de Ca y Sr. Los elementos Al, Mg y Fe presentan concentraciones casi invariantes. Por el contrario, Mn, Cu, Cr y Ni son enriquecidos por lo que podrían encontrarse en fases poco reactivas o a fases que están muy enlazadas al material residual, bien sea en forma de inclusión mineral finamente dispersa, o directamente enlazados a la materia orgánica. Los elementos Ca y Sr en el producto de maduración del lignito podrían estar formando minerales autigénicos, tales como carbonatos, o estar como iones intercambiables en las arcillas, quedando sorbidos en la matriz mineral; en el producto de maduración del carbón bituminoso, están en fases ligeramente solubles.

Lixiviación pH 5

- En los ensayos de maduración de 72h el orden de lixiviación de las fases más inmóviles es: Al < Cu < Fe < Cr. Y el orden de las fases mas móviles o solubles: Ca = Sr > Ni > Mg > Mn.

- Con el avance de la madurez, metales como Cr, Fe y Mg posiblemente estén adsorbidos en fases poco lábiles a la solución lixiviante, pueden estar íntimamente asociados a la estructura carbonosa, por ejemplo como materia mineral en los micro-poros de los macerales o por ejemplo el Fe acomplejado directamente a la materia orgánica.
- Los metales Ca, Mn, Sr, Ni y en menor grado Al y Cu en general, muestran un aumento en el %Lix, con el aumento de la madurez. Mn, Ni y Cu pueden estar asociados al material arcilloso, adsorbidos, acomplejados siendo parcialmente disueltos o desorbidos en estas condiciones. Adicionalmente, procesos de adsorción presentes en el material madurado pueden propiciar la desorción, por acción de los fluidos lixiviantes, de ciertos metales como Ca y Sr.
- La mayor disolución mineral sufrida en las muestras de mayor madurez puede además favorecer el aumento del área superficial del sustrato lo que facilita el proceso de lixiviación de ciertas fases minerales.
- En el lignito, la madurez coloca a metales como Ca, Sr, Mn, Ni, Cu y Fe, en fases más lábiles, como iones fácilmente intercambiables o en fases levemente enlazadas a la matriz del carbón, o solubles.
- El avance de la madurez del carbón bituminoso alto volátil no favorece la lixiviación de los metales analizados, en especial de elementos como Cu, Fe, Ca y Sr.

Lixiviación pH 2

- Es evidente un incremento en relación a la cantidad lixiviada, de todos los metales, a las diferentes temperaturas de maduración, tanto a 24 como a 72 horas; en general, el porcentaje de lixiviación no cambia mucho con el avance de la madurez de las muestras.
- El medio ácido acelera los procesos de alteración de las fases minerales asociadas a metales como Fe, Cu y Al, lo que favorece la mayor concentración de los mismos, en solución.

Una vez analizada la fracción inorgánica, a continuación serán discutidos los resultados del estudio de compuestos orgánicos asociados al carbón y que pueden quedar expuestos al medio ambiente bien sea

durante la diagénesis o por procesos de meteorización, tales como hidrocarburos aromáticos polinucleares y fenoles.

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES (HAP)

DETERMINACIÓN DE HAP EN LA FRACCIÓN LIXIVIADA CON BUFFER PH 5

Por las razones expuestas anteriormente, los resultados de los ensayos de lixiviación fueron analizados de manera cualitativa. Uno de los principales contaminantes observados fueron ftalatos, probablemente provenientes del plástico asociado a los materiales empleados en el proceso de extracción y separación de la fracción aromática. Algunos de los compuestos orgánicos fueron identificados mediante coelución con patrones, como por ejemplo: fenantreno, metil-fenantreno, dibenzo-tiofeno y metil-dibenzotiofeno. A través de varias librerías, bibliografía técnica y por tiempos de retención, fueron identificados los restantes HAP.

La figura 27 muestra un ejemplo de uno de los fragmentogramas estudiados; los iones 202 y 200 corresponden a los fragmentos de compuestos tipo pireno y fluoranteno. La coincidencia del ión 202 (principal) con el 200 (secundario), en una proporción de 202 > 200, es característica para la identificación de estos compuestos. La librería empleada como referencia, identificó con un porcentaje de confianza considerable estos compuestos en la muestra, en los tiempos de retención señalados en la figura. No fue posible visualizar en todos los compuestos el ión secundario, sin embargo, el ión principal fue identificado por el programa empleado. El apéndice Nº 3 presenta el resto de los fragmentogramas de los iones determinados.

La reducida cantidad de fracción orgánica extraída del lixiviado acuoso, fue uno de los principales inconvenientes en este estudio, dificultando la cuantificación. Las solubilidades de los HAP son generalmente muy bajas. Sin embargo, para algunas muestras fue posible determinar señales en tiempos de retención asociados a poliaromáticos de 3, 4 y cinco anillos, sobre todo en las muestras más maduras. La mayor cantidad de extracto orgánico fue obtenida en las muestras a 200 ºC x 72h y 300 ºC x 24h, justamente éstas presentaron mejores señales de los compuestos poliaromáticos, entre los

cuales están posiblemente fluoreno, fenantreno, pireno, fluoranteno, benzoantraceno, perileno y/o benzo(a) pireno y/o benzo(k) fluoranteno (ver tabla Nº 8).

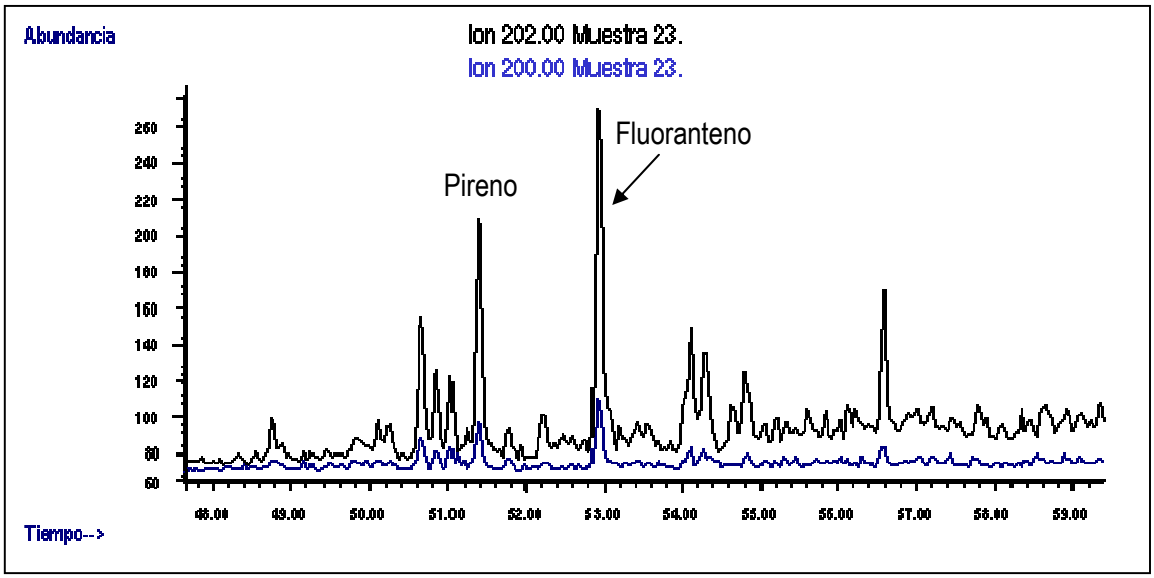
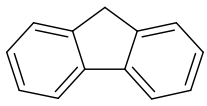
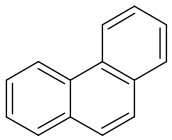
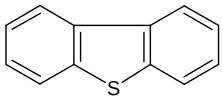
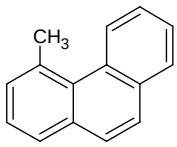
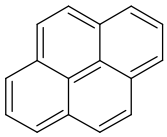
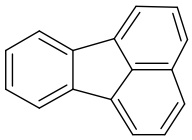
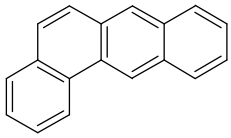
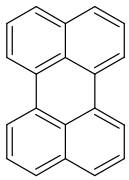
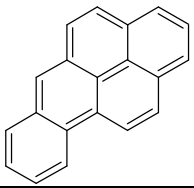
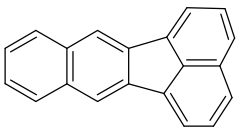
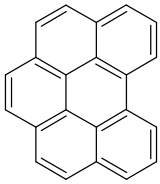


Figura Nº 27: Ejemplo de fragmentograma obtenido en el análisis de HAP. Muestra de carbón bituminoso alto volátil madurada a 250ºC X 72h y lixiviada en solución buffer.

Tabla Nº 8: Iones moleculares utilizados para la identificación de HAP en los productos de lixiviación

Muestras	***m/z (ión principal/ ión secundario)***	***Compuesto***	***Tiempos de retención (min.)***	***Estructura***
200ºC x 24h 300ºC x 24 Lig 250ºC x 72h Bit 250ºC x 72h	166 / 165	Fluoreno	35,6	
250ºC x 24h 200ºC x 72h Lignito Lig 250ºC x72h Bit 250ºC x72h	178 / 176	Fenantreno	42,5	

200ºC x 72h Lig 250ºC x 72h Bit 250ºC x 72h 250ºC x 24h	184	Dibenzotiofeno	41,6	
200ºC x 72h Lig 250ºC x 72h Bit 250ºC x 72h Bit. alto vol.	192	Metil-fenantreno (Varios isómeros)	46,3 – 47,4	
200ºC x 24h 250ºC x 24h 300ºC x 24 300ºC x 72h Lig 250ºC x 72h Bit 250ºC x 72h Bit. alto vol.	202 / 200	Pireno	51,5	
		Fluoranteno	53	
200ºC x 24h 250ºC x 24h 300ºC x 24 200ºC x 72h 300ºC x 72h Lig 250ºC x 72h Bit. 250ºC x 72h Lignito	228 / 226	Benzoantraceno	62,6	
300ºC x 24h	252	Perileno	70 – 72	
		Benzo(a)pireno		
300ºC x 24h	253	Compuestos de 5 anillos ejm.: Benzo(k)fluoranteno	71,8	

300ºC x 24h Lig 250ºC x 72h Bit. 250ºC x 72h	276 / 277	Compuestos de 6 anillos ejm.: Benzo(ghi)perileno Indeno (1,2,3) pireno	80 - 80,5 81 – 81,2	

La presencia de compuestos aromáticos polinucleares en los productos de pirólisis (Villalba, 2007) y así mismo, en el lixiviado, permite inferir que la maduración alcanzó un grado tal que favoreció la formación de estas estructuras. Posteriormente, el enlazamiento de estos productos con la estructura del carbón formado, bajo estas condiciones, fue suficientemente lábil para permitir su lixiviación a pH ligeramente ácido. Debe señalarse que, en la muestra original no fueron observadas estructuras poliaromáticas. En las muestras maduradas a condiciones más drásticas, no fue identificado fenantreno ni sus derivados metilados; por el contrario presentan la mayor abundancia de poliaromáticos, con más de 4 anillos. La formación de HAP de tres a seis anillos dentro de la matriz del carbón, está afectada por el cambio en el rango de éste, debido a que las reacciones de aromatización son promovidas por el incremento de temperatura. Sin embargo, por su estructura, los carbones de bajo rango son los más propensos a lixiviar compuestos fenólicos y HAP de bajo peso molecular (Kidena *et al.,* 2008).

Por otra parte, la presencia de compuestos tiofénicos en algunas muestras indica presencia de azufre en el medio lo cual es coherente con el aporte de agua de mar a la fuente de materia orgánica que sirvió de material de partida para los ensayos de pirólisis. La matriz de la muestra original es carbonática, por lo tanto, el azufre es acumulado principalmente como azufre orgánico. Además, estos compuestos son lixiviados, también, de las muestras maduradas de los carbones estudiados, lignito y bituminoso alto volátil, lo que indica que posiblemente el proceso de maduración favoreció su formación, bien sea a partir de reacciones entre las fases inorgánicas, por ejemplo sulfuros, con la matriz orgánica. Adicionalmente, el proceso de maduración alteró la estructura carbonosa, como fue observado en los estudios petrográficos, promoviendo el fracturamiento y el aumento del área superficial, favoreciendo la acción del medio lixiviante, en comparación a las muestras originales, en donde el número de hidrocarburos aromáticos polinucleares identificados fue menor.

Debido a la pobre señal obtenida en los fragmentogramas no es posible evaluar la dependencia del grado de lixiviación con el tiempo de maduración; tanto en los productos madurados a 24 h como a 72 h están presentes hidrocarburos aromáticos polinucleares. Solamente la temperatura es, al parecer, un factor determinante en la formación de estos compuestos.

Claramente es observado que el proceso de maduración artificial propició la formación de estructuras condensadas, que posteriormente pueden ser lixiviadas de la matriz original en condiciones muy similares a las ambientales. Este resultado es de vital trascendencia a nivel ambiental, ya que tales compuestos representan contaminantes orgánicos persistentes debido a su baja reactividad, pero al estar disueltos en agua su biodisponibilidad es alta, ya que, pueden pasar a formar parte de los organismos.

DETERMINACIÓN DE HAP EN LA FRACCIÓN LIXIVIADA CON HCL PH 2

El apéndice 3 muestra los fragmentogramas obtenidos a partir de las muestras lixiviadas a pH 2. Fueron identificados los mismos hidrocarburos aromáticos polinucleares en las mismas muestras reportadas para la solución buffer (ver tabla Nº 8). La intensidad de estas señales es, al igual que en el punto anteriormente discutido, muy baja para poder realizar una comparación entre ambos valores de pH (2 y 5), y poder especular sobre la influencia del pH en la lixiviación de los HAP. Sin embargo, la literatura indica que el pH no afecta significativamente el proceso de adsorción y desorción de hidrocarburos aromáticos polinucleares. Estos compuestos son químicamente muy inertes; los HAP con más enlaces dobles carbono-carbono, son menos afectados por el pH; no tienen grupos ionizables que puedan ser influenciados por el pH (Paolis y Kukkonen, 1997 y Raber *et al.,* 1998 citados en Zeledón-Toruño, *et al.,* 2007; Zeledón-Toruño, *et al.,* 2007).

Aunque no fue posible realizar un estudio cuantitativo de estos resultados, puede indicarse que la presencia de estas señales en soluciones de pH ácido y ligeramente ácido, es de suma importancia al evaluar el impacto ambiental, en el ambiente natural, de zonas de material carbonáceo de cierta madurez. La lixiviación de cantidades detectables de hidrocarburos aromáticos polinucleares está

ocurriendo, tanto bajo la presencia de una matriz con alto contenido de sulfuros tipo pirita, que proporciona pH ácido al agua de meteorización, así como bajo una matriz ligeramente carbonática.

SUMARIO DEL ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

- Fueron identificados poliaromáticos de 3, 4 y 5 anillos en las fracciones acuosas de los productos de pirólisis estudiadas, mas no en la muestra original; entre estos se encuentran: fenantreno, metilfenantreno, dibenzotiofeno, benzotiofenos, fluoreno, pireno, fluoranteno, benzoantraceno, perileno y/o benzo(a) pireno y/o benzo(k) fluoranteno.
- Las muestras maduradas a condiciones más drásticas presentan la mayor abundancia de poliaromáticos, con más de 4 anillos.
- Por otra parte, la presencia de compuestos tiofénicos en algunas muestras indica presencia de azufre en el medio, lo cual es coherente con el aporte de agua de mar.
- Tanto en los productos madurados a 24 h como a 72 h están presentes hidrocarburos aromáticos polinucleares.
- En las soluciones lixiviantes a los dos pH ensayados, 2 y 5, fueron identificados hidrocarburos aromáticos polinucleares. El pH no afecta la lixiviación de estos compuestos

La presencia de HAP en soluciones acuosas provenientes de mantos de carbón debe ser considerada una situación preocupante debido al alto grado de permanencia de estos compuestos ya que son poco reactivos, lo cual constituye un riesgo latente. Los resultados obtenidos indican que una vez que la materia orgánica inicia la etapa de diagénesis comienzan, así mismo, las reacciones que originan estos compuestos. Posteriormente al ser expuesto este carbón, el ataque de los agentes externos propicia la lixiviación de cantidades detectables de hidrocarburos aromáticos polinucleares. Sin embargo, durante el proceso de maduración, ya una gran parte de compuestos orgánicos pueden ser expulsados de la roca en formación, disueltos en el agua de poro y liberados al exterior por los procesos de

compactación. Entre estos compuestos están los fenoles, los cuales, en este estudio, han sido determinados en el agua de pirólisis; su concentración refleja el grado de disponibilidad al medio exterior, con el avance del proceso de maduración. Es por ello que a continuación serán discutidos estos resultados.

DETERMINACIÓN DE FENOLES

A partir de soluciones patrón fue obtenida la curva de calibración (figura 28), para la cuantificación de fenoles totales, por la técnica espectrofotométrica descrita en la parte experimental; esta curva puede abarcar un intervalo de concentraciones que va de 0,5 μg/g a 5 μg/g. En la tabla Nº 9 pueden observarse los valores de concentraciones de fenoles totales determinados. Mediante esta técnica es posible cuantificar el contenido de fenoles totales, en este valor se incluyen los mono o polisustituidos, y los compuestos fenólicos sustituidos con otros grupos funcionales. Los resultados muestran que a 72 h, es posible evidenciar un aumento de la concentración de fenoles totales en la fracción acuosa del ensayo de maduración, desde la temperatura de 150 ºC a 200 ºC. Este aumento es de aproximadamente un 20%, lo que indica que la mayor parte de fenoles fue producida durante la etapa inicial de la maduración y coincide con lo planteado en la bibliografía sobre el proceso de maduración y los cambios composicionales de la materia orgánica (figura 2). La lignina es un polímero orgánico constituído por estructuras aromáticas del tipo fenólico y presente en plantas superiores. Durante las reacciones de desmeltilación de la lignina se forman estructuras fenólicas polisustituídas, las cuales posteriormente son liberadas en las reacciones de craqueo durante el proceso de maduración.

Además, es de esperarse que al aumentar el rango del carbón, en este caso por el incremento de la temperatura de pirólisis, la cantidad de fenoles totales en la fase acuosa incremente, al formarse estos compuestos a partir del rompimiento de enlaces tipo éter. Por otra parte, la baja concentración de fenoles totales en la muestra sometida a 300 ºC puede deberse al efecto de la volatilización de estos compuestos; la pérdida de vapor de agua propició el escape de estos compuestos del sistema. A mayor temperatura los fenoles pueden sufrir desnaturalización. El proceso de compactación y expulsión de agua de poro favorece la lixiviación de compuestos solubles, como los compuestos fenólicos.

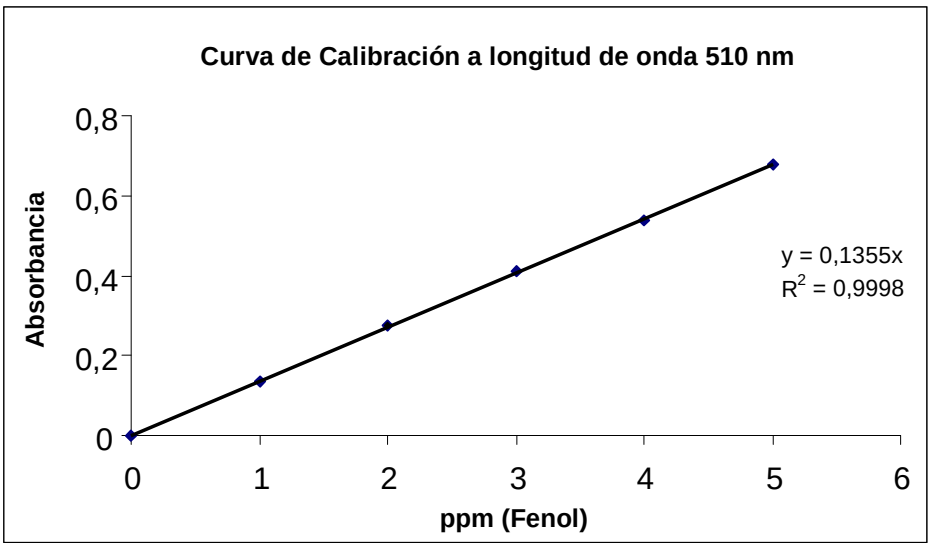


Figura Nº 28: Curva de calibración para fenoles métodos fotocolorimétrico

Tabla Nº 9 Concentración de fenoles totales en el residuo acuoso de los ensayos de pirólisis

muestra	Temperatura (ºC)	tiempo (h)	µg/g fenol lix ± 0,5
1	150	72	72,3
2	200	72	86,4
3 *	250	72	23,0
4 *	150	24	53,8
5	200	24	108,7
6 *	250	24	102,1
7	250	24	228,4
8	300	24	258,8

* el reactor perdió agua

Los resultados de las experiencias realizadas a 24 h muestran un patrón similar al comportamiento de las muestras de 72 h, sin embargo, los valores de concentración son mucho mayores. Esto puede deberse a que a 24 h gran parte de los fenoles permanecen en la solución, pues no ha sido suficiente tiempo para promover la reactividad de estos compuestos, lo cual si ocurre a 72 h. Los valores obtenidos son alarmantemente altos. La extrapolación de estos resultados a un ámbito natural sugieren la pérdida de al menos 100 ppm de fenoles por gramo de carbón; un manto de lignito o turba de 1m de espesor en un afloramiento o en el subsuelo (área $1Km^2$) podría liberar hasta 140 toneladas de fenoles durante el tiempo geológico de maduración de turba-lignito a lignito-sub-bituminoso. Asumiendo arbitrariamente 5 millones de años para alcanzar el cambio de estadío evolutivo, el manto liberaría 28 g de fenoles por año, por Km^2.

SUMARIO DEL ANÁLISIS DE FENOLES:

- En las fracciones acuosas de las muestras maduradas por 72 h, es posible evidenciar un aumento de la concentración de fenoles totales, desde la temperatura de 150 ºC a 200 ºC.
- La alta solubilidad y volatilidad de los fenoles favoreció que escaparan del sistema al presentarse fugas; la pérdida de vapor de agua propició el escape de estos compuestos del sistema.
- Los compuestos fenólicos tienen alta probabilidad de ser lixiviados durante los primeros episodios del proceso de maduración, sobre todo en el caso de carbones de baja madurez y así mismo, de mayor contenido de humedad.

Adicionalmente a los resultados presentados en este capítulo y en capítulos anteriores fue necesario corroborar la reproducibilidad de estos valores. Debido a que el proceso de maduración fue considerado como el paso determinante en todo el esquema experimental seguido en esta investigación, por ser el que contempla mayor número de errores aleatorios, fue realizado el estudio por duplicado de una muestra. Los resultados y discusión de los mismos son presentados en el capítulo siguiente.

EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LA TÉCNICA DE MADURACIÓN

Para evaluar la reproducibilidad de la técnica de maduración empleada, la muestra sometida a 250 ºC x 24 h fue ensayada por duplicado. Los resultados son mostrados en la tabla Nº 10. Los valores de desviación estándar (DE), están por encima del error asociado para cada metal, indicando que estos ensayos producen resultados muy disímiles. Sin embargo, hay que mencionar que el ensayo Nº 8 presentó fuga de vapor de agua y otros gases, siendo necesario detener el experimento para volver a colocar agua. Esto pudo propiciar cambios en el proceso, bien sea inhibiendo algunas reacciones o al perderse parte de los productos gaseosos, cambiar las condiciones iniciales de un sistema cerrado. Por el contrario en el ensayo Nº 7 no fue detectado este inconveniente. Por otra parte, al analizar otros parámetros, por ejemplo la concentración de carbono (tabla Nº 3), puede evidenciarse que los valores poseen una desviación menor entre ambas muestras. Por tal motivo, puede inferirse que algunos parámetros son mas afectados que otros durante el proceso de maduración como por ejemplo el contenido de metales; sin embargo, la tendencia observada en el comportamiento de los metales con el avance de la madurez, se mantiene en ambas réplicas. Además, deben mencionarse los resultados de Villalba (2007), Caccamo (2007) y Martínez (2008) quienes realizaron procesos de maduración artificial siguiendo el mismo procedimiento propuesto en esta investigación, obteniendo para las muestras sometida a 250 ºC x 24 h ,resultados similares para los parámetros de madurez y porcentaje de humedad.

En consideración a estos resultados es posible inferir que las condiciones de maduración son reproducibles bajo la técnica y la metodología empleada, por lo tanto los resultados expuestos y discutidos en capítulos anteriores proporcionan una herramienta de referencia, para estimar en estudios posteriores el efecto de la presencia de estos elementos y compuestos orgánicos en el ambiente. Los resultados muestran que el avance del proceso de maduración de la materia orgánica conlleva cambios que propician la presencia de ciertos elementos y compuestos de peligro latente a nivel ambiental. La

asociación mineral u orgánica de los elementos químicos inicialmemte depende de la fuente de los sedimentos y la fuente de la materia orgánica; los procesos posteriores que ocurren durante la maduración modifican ligeramente su disponibilidad lixiviar en condiciones exógenas, sin embargo, siguen estando presentes en los productos de lixiviación de carbones de bajo y de alto rango, por lo cual estos fenómenos representan un hecho

Tabla Nº 10: Reproducibilidad de la técnica de maduración artificial

Ensayos	Al (x 10^2 µg/g)	Ca (x 10^3 µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (x 10^2 µg/g)	Mg (x 10^3 µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Sr (x 10 µg/g)
	± 7E+02	± 2E+03	± 1	± 0,1	± 2E+02	± 3E+03	± 6	± 0,1	± 5E+01
7	283	25	3	15,7	28	86	192	4,3	69
8	271	18	19	82,5	32	92	209	11,5	50
DE	9	5	12	47,2	3	4	12	5,1	14

Luego de presentar el conjunto de interpretaciones realizadas a partir de datos de análisis inmediatos, determinación de % carbono, reflectancia de vitrinita, análisis de metales tanto en la muestra original así como, en la fracción lixiviada y del análisis de compuestos orgánicos, es posible poder proponer un modelo geoquímico tanto del comportamiento de compuestos inorgánicos y orgánicos durante el proceso de maduración de la materia orgánica y un modelo geoquímico del comportamiento de éstos mismos en el ambiente exógeno. Por lo que a continuación se exponen dichos modelos.

MODELO GEOQUÍMICO DEL PROCESO DE MADURACIÓN

En este estudio, mediante la técnica de hidro-pirólisis, ha sido obtenida una serie de maduración constituida por material carbonáceo cuya madurez va, desde turba, pasando por lignito hasta carbón bituminoso alto volátil. Esto ha permitido evaluar el comportamiento de ciertos metales, durante el proceso de maduración y posteriormente en el ambiente exógeno, al simular condiciones de lixiviación natural.

La figura 29 presenta un modelo que simula el proceso de maduración generalizado inferido a partir del estudio de la serie de maduración obtenida:

En las etapas iniciales de maduración correspondientes al soterramiento de la turba y el inicio del proceso de carbonificación bioquímica, la pérdida de compuestos volátiles como H_2O, CO_2, CH_4 y otros gases, condicionan el enriquecimiento relativo de los metales presentes en la turba original. Al avanzar el soterramiento el proceso de carbonificación geoquímica promueve el inicio de las reacciones de disolución mineral de las fases más solubles como carbonatos y algunos silicatos, asi mismo, las reacciones de condensación y rompimiento de enlaces orgánicos promueven la pérdida de grupos funcionales, heteroátomos y compuestos orgánicos como fenoles; el proceso de disolución contrarresta el enriquecimiento relativo sufrido en las etapas iniciales. El producto de este paso es la formación de carbón lignito a sub-bituminoso. Al progresar la carbonificación predominan las reacciones de aromatización y la pérdida de heteroátomos y grupos funcionales sobre las reacciones de disolución mineral, lo que produce un enriquecimiento de los elementos metálicos a la vez que son originados grupos poliaromáticos de 4 a 5 anillos o más como parte de la estructura del carbón. Algunos metales sufren co-precipitación en fases minerales formadas en estas condiciones tales como sulfuros y otros pueden permanecer sorbidos a las arcillas o la materia orgánica formando quelatos o por procesos de intercambio catiónico. El producto de este paso en el proceso de maduración es el carbón bituminoso alto volátil.

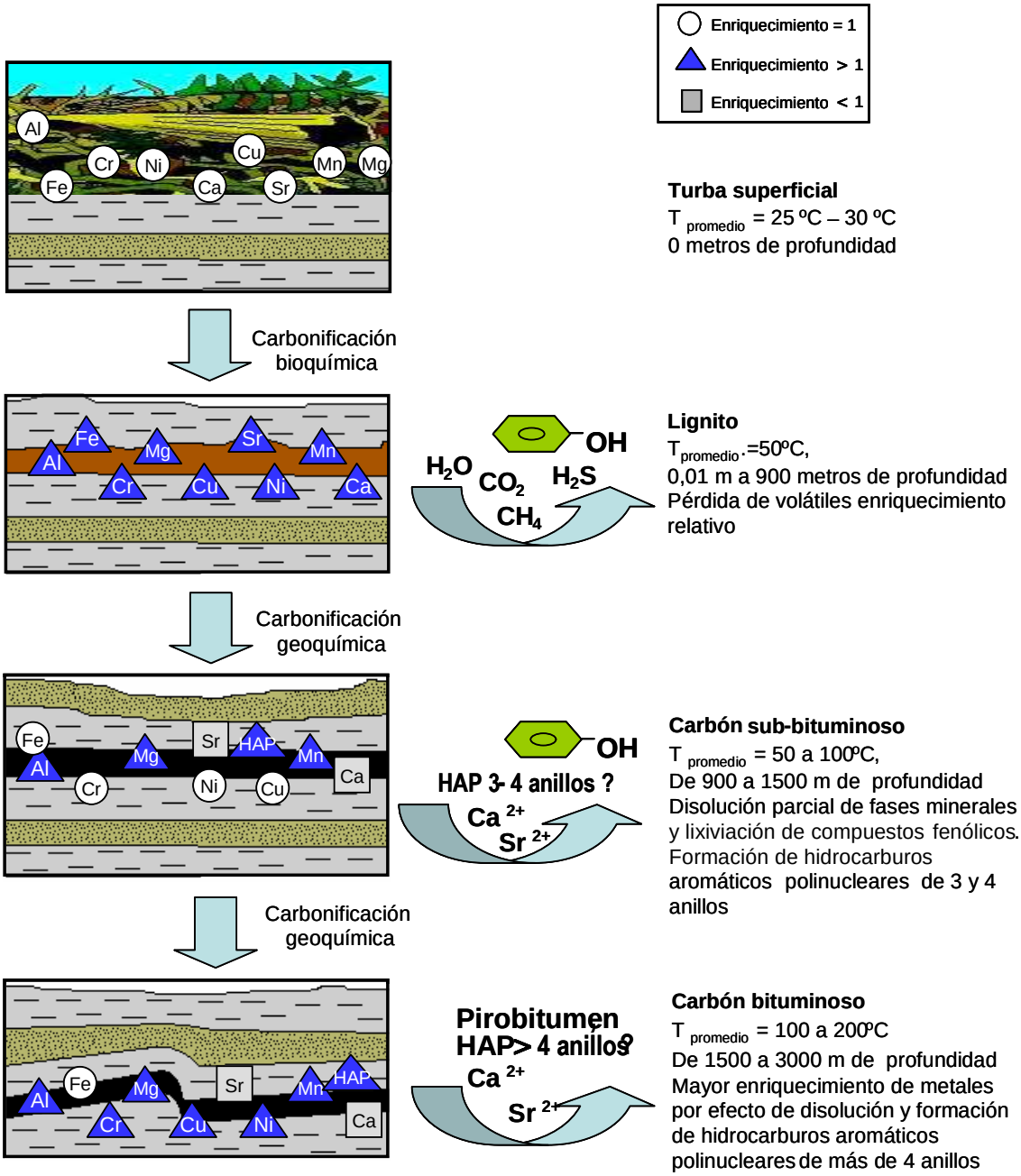


Figura 29: Modelo que simula el proceso de maduración generalizado inferido a partir del estudio de la serie de maduración obtenida. Los valores de temperatura y profundidad son aproximaciones tomadas de referencias bibliográficas

Aunque la especiación inicial de los elementos presentes en la turba es determinante en su comportamiento durante la maduración, metales como Ca y Sr cuando están asociados a fases carbonáticas son removidos del sustrato desde las etapas iniciales del proceso de carbonificación geoquímica, siendo expulsados del sistema en la fase acuosa; compuestos orgánicos como por ejemplo del grupo de los fenoles también son puestos en solución y pueden abandonar el sustrato original, sobre todo en las primeras etapas del proceso de maduración en conjunto con la pérdida de agua. Esta lixiviación de metales y compuestos orgánicos durante el proceso de maduración genera un riesgo de contaminación sobre todo si los compuestos orgánicos son ocluidos en el agua de poro de los carbones siendo luego liberados en los procesos exógenos. En el proceso de maduración el sustrato orgánico genera, además, pirobitúmen el cual es expulsado y junto con él algunos hidrocarburos poliaromáticos formados. Otros elementos como Al y Fe están generalmente presentes en fases muy poco solubles por lo que mas bien sufren transformación por recristalización a fases más estables en condiciones de mayor temperatura y ambientes reductores. Al recristalizar las nuevas fases minerales promueven la co-precipitación de otros elementos asociados al Al y al Fe, tales como, Ni, Cr y Cu. Otros elementos pueden formar asociaciones diferentes según la litología particular que dá origen a la materia orgánica inicial, por lo cual su comportamiento no puede ser predicho de manera sencilla. Por último, la distribución de estas fases en la estructura del carbón es lo que condicionará su disponibilidad al ambiente exógeno una vez que la secuencia es expuesta a las condiciones de meteorización.

Es importante recordar que estas inferencias son realizadas específicamente para el tipo de material parental estudiado en esta investigación. En el ambiente natural las condiciones a las cuales son sometidos los metales, son mucho más complejas; los fluidos generados durante la maduración son expelidos del sistema alterando el equilibrio, así mismo, el tiempo de contacto de soluciones lixiviantes, con el carbón, condicionan las reacciones líquido-sólido, afectando el pH con reacciones de neutralización, saturación e hidrólisis. En este estudio han sido establecidas condiciones lo más próximas posibles al ambiente natural, sin embargo, se trabajó considerando una sistema cerrado, por lo que deben ser tomadas ciertas consideraciones al momento de generalizar sobre estos resultados.

MODELO GEQUÍMICO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN EN EL AMBIENTE SUPERFICIAL

Al modelar condiciones de lixiviación deben tomarse en consideración las diferentes fases minerales que pueden estar asociadas al carbón y condicionan el pH de las soluciones resultantes de la interacción de éste con agua de lluvia. Las figura 30 y 31 presentan un modelo del proceso de lixiviación en dos situaciones del ambiente natural:

Al simular condiciones de lixiviación, con una solución de pH 5, características de carbones con matriz ligeramente carbonática y muy poco sulfuros (figura 30), pudo observarse que metales como Ca, Sr y Ni estarían, considerablemente, disponibles en el ambiente exógeno, y lixivian tanto en los carbones de bajo rango como en los de alto rango, mostrando un ligero incremento en su disponibilidad a lixiviar, con el aumento de madurez. El elemento Ni presenta un alto porcentaje de lixiviación en ambos casos. Para los metales Ca y Sr esta tendencia posiblemente no sea tan marcada en condiciones naturales debido a que la maduración artificial propició reacciones de adsorción de cationes, lo cual no necesariamente podría suceder. Otros metales como Cr, Fe, Cu y Al, no son tan lábiles al efecto de alteración y lixiviación y aunque lixivian en todos los rangos del material carbonáceo madurado, lo hacen en porcentajes sumamente bajos. Al presentar valores tan bajos, no es clara la tendencia que presentan con la madurez. Por otra parte, compuestos orgánicos como hidrocarburos aromáticos polinucleares también son puestos en solución; aromáticos de 3 y 4 anillos son fácilmente lixiviados de mantos de carbón de bajo rango de madurez como lignitos, los compuestos de más de 4 anillos son formados y lixiviados en mantos de carbón de mayor madurez. Los compuestos triaromáticos, han sido encontrados en los lixiviados de las muestras menos maduras, de la serie de maduración originada en esta investigación, estando ausentes en muestras más maduras. Los resultados obtenidos en este estudio indican que el área superficial del sustrato en conjunto con la especiación de los metales son factores determinantes del proceso de lixiviación de la fracción inorgánica del carbón a pH ligeramente ácidos. La fracción orgánica está condicionada al rango del carbón; los HAP con mayor numero de anillos son formados en carbones de alto rango.

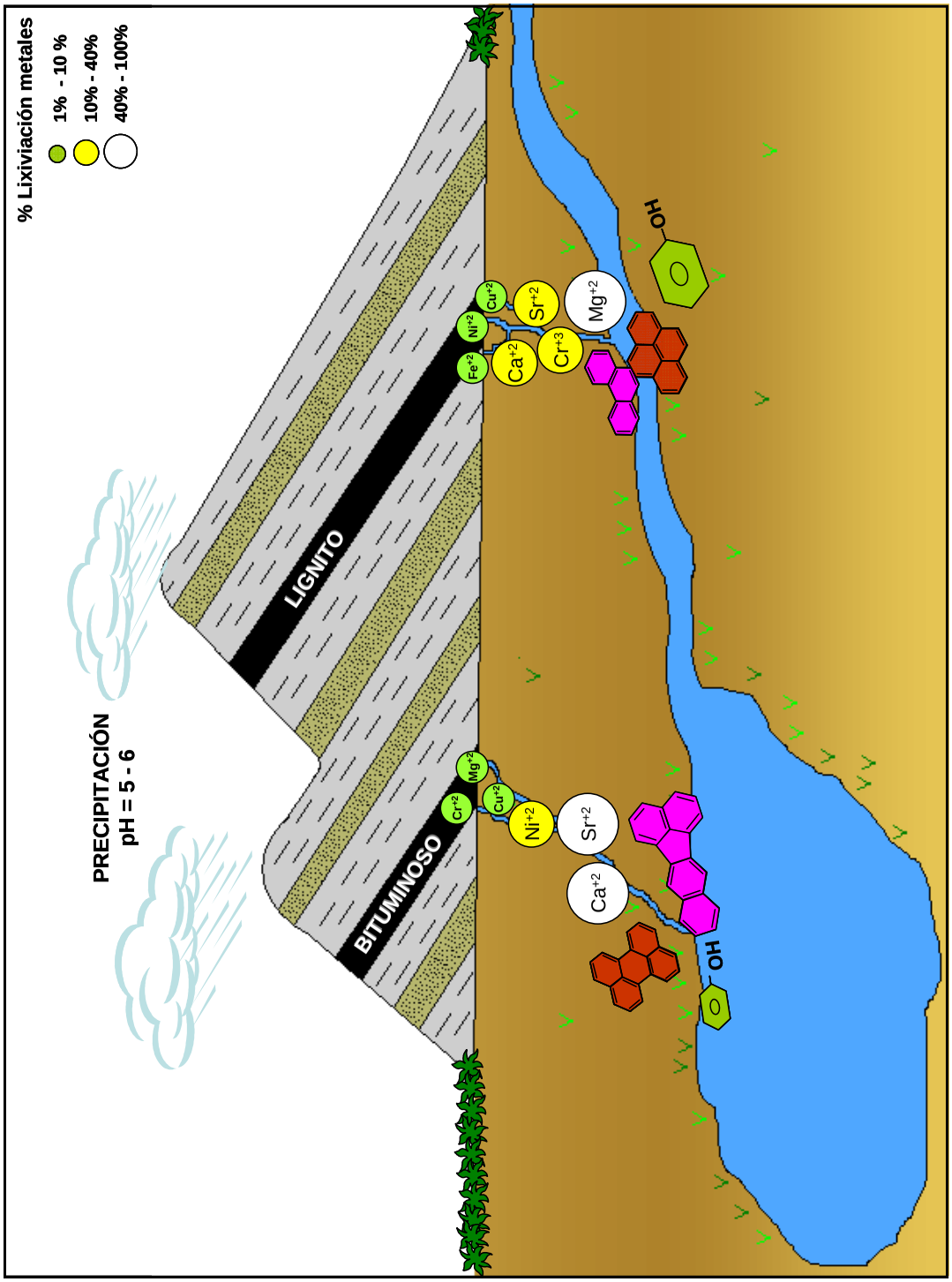


Fig 30: Modelo del proceso de lixiviación bajo condiciones de lluvia a pH entre 5 y 6

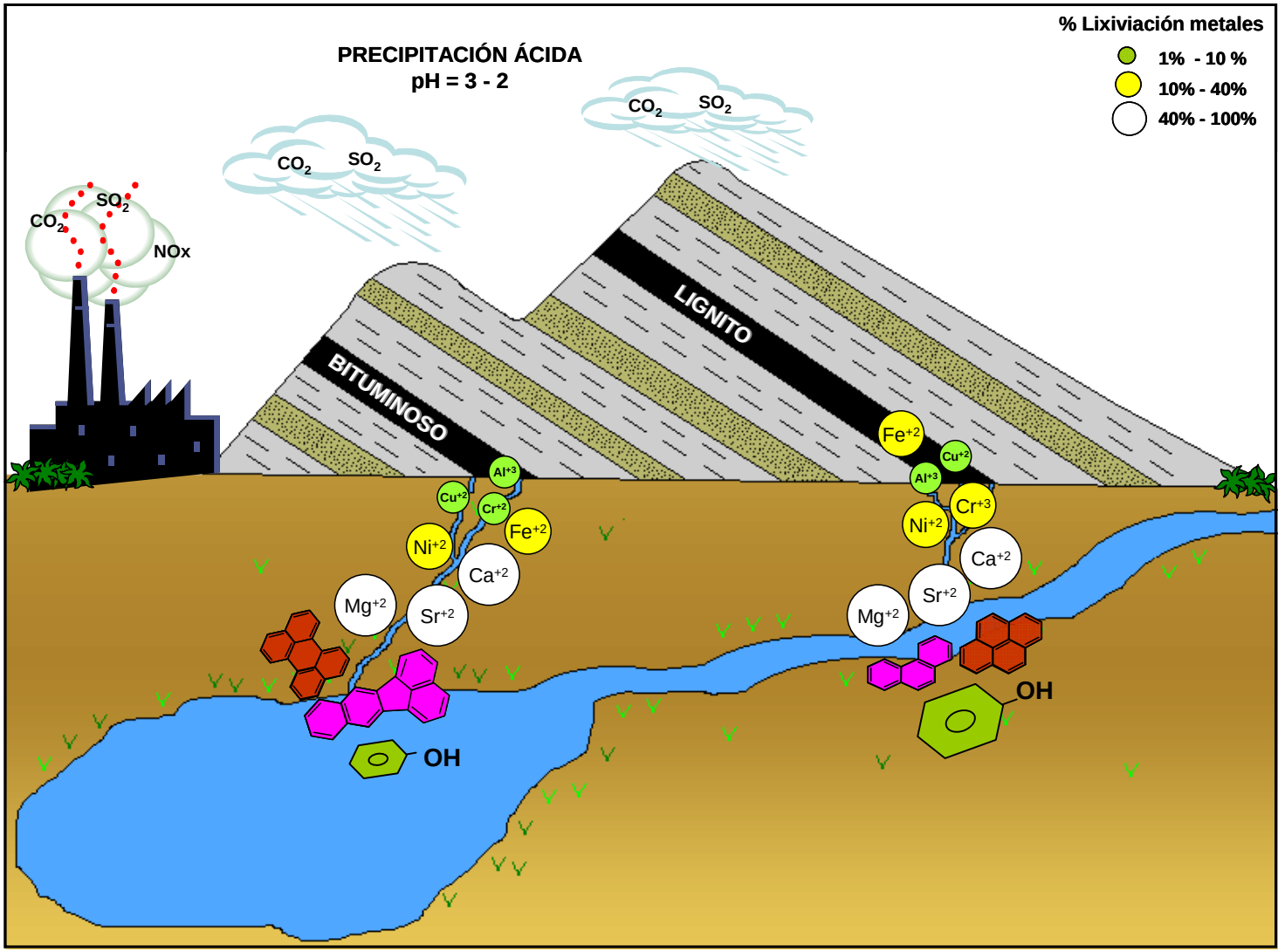


Figura 31: Modelo del proceso de lixiviación bajo condicones de lluvia ácida, pH entre 3 y 2

Muchos carbones poseen una alta concentración de azufre inorgánico, y al ser meteorizados, es común encontrar drenajes ácidos, que alteran en mayor grado la disponibilidad de los metales presentes en el carbón. Al disminuir el pH del medio lixiviante (figura 31), simulando condiciones de drenajes ácidos de minas originados en carbones con alto contenido de sulfuros, fue observado un evidente incremento en el porcentaje de lixiviación de todos los metales, en particular del Fe. No obstante, pudo inferirse que en estas condiciones la madurez no afecta la lixiviación ya que le medio es lo suficientemente ácido para remover en igual proporción las especies inorgánicas lábiles presentes en las diferentes muestras.

El medio ácido promueve la disolución parcial de carbonatos y acelera los procesos de alteración de otras fases minerales, liberando mayor cantidad de metales en solución. La disminución de pH del medio, no afecta de manera considerable la cantidad lixiviada de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, es decir, estarían presentes tanto en lixiviados de carbones con alto o bajo contenido de sulfuros. Al parecer, el factor determinante en la lixiviación de estos compuestos es el grado de madurez del carbón. Además, la lixiviación selectiva de algunos HAP con respecto a otros, al variar la madurez, responde a que para ser formados se requieren condiciones mínimas de temperatura y tiempo; así mismo, los resultados indican que estos compuestos reaccionan en los procesos de diagénesis, formando otros HAP de estructura mas compleja. La presencia de HAP de mayor peso molecular, lixiviados de carbones de mayor rango indica la presencia de un potencial daño al ambiente, ya que estos compuestos, aunque no se encuentran en concentraciones apreciables, son considerados compuestos orgánicos contaminantes persistentes, debido a su poca reactividad. Pueden ser bio – acumulados, por estar en solución y ser un factor de riesgo a largo plazo, sobre todo por sus propiedades carcinogénicas.

Nuevamente, es necesario resaltar lo determinante de la especiación mineral al momento de evaluar la movilidad y la influencia ambiental de los productos inorgánicos y orgánicos lixiviados de carbones. Por tal motivo no es posible generalizar sobre la influencia del rango del carbón, con la disponibilidad de los metales y compuestos orgánicos presentes. Como fue mostrado por los resultados en esta investigación, es viable encontrar, en la naturaleza, carbones de alto rango que lixivien metales contaminantes y HAP, por lo que el avance del proceso de maduración no asegura que estas fracciones inorgánicas y orgánicas potencialmente tóxicas, queden retenidas en la estructura carbonosa. Por tal

motivo es importante concientizar este hecho y continuar estudios en pro de aminorar el efecto sobre el ambiente de los emlementos y compuestos orgánicos que logran ser removidos del carbón durante el proceso de formación y en condiciones exógenas.

CONCLUSIONES

En el capítulo siguiente están expuestas las conclusiones extraídas de la discusión de los resultados, realizada en el capítulo anterior. Las principales ideas son enumeradas y resumidas a continuación.

- Fue obtenida una serie de maduración, mediante hidro-pirólisis; el rango de los productos abarca desde turba hasta carbón bituminoso alto volátil. El grado de madurez alcanzado fue claramente identificado mediante análisis de reflectancia de vitrinita y análisis inmediatos.

- Durante el proceso de maduración es evidenciado el enriquecimiento de ciertos metales, sobre todo de los asociados a fases menos solubles, como Al, Fe, Ni, Cr, Mn y Cu y más estables al proceso de calentamiento. El comportamiento de los metales, a las diferentes temperaturas de maduración, refleja la pérdida gradual de fases volátiles y solubles a medida que aumenta la temperatura. Además, refleja el comportamiento en pulsos, del proceso de maduración.

- Al ser expuestos los productos de la maduración artificial, ocurre la lixiviación de todos los metales estudiados. Ca, Mn, Sr, Ni, presentan mayor disponibilidad en el ambiente exógeno y esta disposición aumenta con el aumento del rango del carbón obtenido; posiblemente estén asociados a fases carbonáticas o se encuentren como iones intercambiables. Entre los metales menos lixiviados están Fe, Cu, Cr y Al; estos podrían asociarse a fases minerales finamente dispersas en la materia orgánica o formando complejos con esta, lo cual los hace menos lábiles. El Cr y el Mg son los únicos con comportamiento general a estar menos disponibles, a soluciones lixiviantes, en carbones de mayor rango; su asociación puede ser fuertemente orgánica.

- El pH ácido propicia el aumento del porcentaje de lixiviación para casi todos los metales estudiados, en la serie de maduración originada. La disminución de pH contribuye a la disolución de fases carbonáticas, a los procesos de hidrólisis y de intercambio iónico.

- Los compuestos fenólicos tienen alta probabilidad de ser formados y lixiviados durante los primeros episodios del proceso de maduración, sobre todo en el caso de carbones de baja madurez y así mismo, de mayor contenido de humedad.

- No es posible hacer una generalización sobre la relación entre el grado de lixiviación de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, con el avance del rango del carbón. Sin embargo, por los resultados obtenidos es factible inferir que el avance de madurez promueve la formación y lixiviación de HAP de 3, 4, 5 y 6 anillos.

- El factor determinante en la lixiviación de los HAP, es el grado de madurez del carbón. Además, la lixiviación selectiva de algunos de estos compuestos con respecto a otros, al variar la madurez, responde a que para ser formados se requieren condiciones mínimas de temperatura y tiempo; así mismo, los resultados indican que estos compuestos reaccionan en los procesos de diagénesis, formando otros HAP de estructura mas compleja.

- Los resultados permiten soportar la idea de que no es posible generalizar sobre la influencia del rango del carbón con la disponibilidad de los metales y compuestos orgánicos presentes ya que es viable encontrar, en la naturaleza, carbones de alto rango que lixivien metales contaminantes y HAP, por lo que el avance del proceso de maduración no asegura que estas fracciones inorgánicas y orgánicas potencialmente tóxicas, queden retenidas en la estructura carbonosa.

RECOMENDACIONES

A continuación son presentadas una serie de recomendaciones que complementarían la investigación realizada y los resultados obtenidos.

- Realizar el estudio de especiación elemental en la muestra original y en los productos de la serie de maduración, para darle mayor soporte a las inferencias sobre el comportamiento de los metales analizados, durante el proceso de maduración.

- Tratar de alcanzar mayores rangos de maduración, bien sea aumentando la temperatura o el tiempo del proceso, para lograr obtener una serie completa.

- Aumentar los tiempos de lixiviación y realizar un muestreo en intervalos de tiempo, para evaluar la dependencia del tiempo con este proceso

- Madurar mayor cantidad de material parental para poder ensayar de manera cuantitativa la lixiviación de HAP.

- Evaluar mediante otra técnica, por ejemplo microscopía electrónica de barrido, la identificación y evolución de las fases minerales presentes.

- Evaluar otros metales traza que complementen las inferencias realizadas

- Estudiar los gases liberados en el proceso de maduración, ya que pueden afectar las condiciones termodinámicas y cinéticas del proceso de maduración. Además representan una fracción, en moles, muy importante de los productos de pirólisis.

- Estudiar los productos orgánicos “aceites” expelidos durante el procesos de hidropirólisis, mediantes técnicas de caracterización de geoquímica orgánica (separación SARA, identificación y cuantificación de HAP), para complementar los resultados obtenidos sobre la influencia en el ambiente de los compuestos orgánicos lixiviados del carbón.

BIBLIOGRAFÍA

- **Al-Faqih, L., Johnson, P., Allen, S.** (2008). Evaluation of a new peat-based sorbent for metals capture. *Bioresource Technology*. Vol. 99, pp. 1394–1402
- **ASTM D- 3172** (1989) *American Society for Testing Materials*. Standard practise for proximate analysis of coal and coke.
- **Bailey, A., Cohen, A., Orem, W., Blackson, J**. (2000) Mobilizatión of major inorganic ions during experimental diagenesis of characterized peats. *Chemical Geology*. Vol. 166, pp. 287 – 300.
- **Barth, T**. (1999) Similarities and differences in hydrous pyrolysis of biomass and source rocks. *Organic Geochemistry*. Vol. 30, pp. 1495 - 1507
- **Behar F., Lewan M., Lorant F., Vandenbroucke M**. (2003) Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. *Organic Geochemistry*, V. 34, pp. 575 – 600.
- **Bouska, V**. (1981) *Geochemistry of coal*. Elsevier Scientific Publishing Company New York, p. 260.
- **Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A.,Takada, H.** (2006) Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin.* Vol. 52, pp. 942–956
- **Brandt, H., y Groot**, **P.** (2001) Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research*, V. 35, Nº 17, pp. 4200-4207.
- **Caccamo, J. (2007)** *Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de la fracción de hidrocarburos saturados.* Tesis Especial de Grado. 70 p.
- **Countway, R., Dickhut, R., Canuel, E.** (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry.* Vol. 34, pp. 209–224
- **Devasahayam, S.** (2006) Chemistry of acid production in black coal mine washery wastes . *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 79, pp. 1– 8
- **Díaz, N., Alfaro, J., Garza, H**. (2001) Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable. *Ciencia UANL*. Universidad Autónoma de Nuevo León, México. pp. 420-425. Disponible: http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/402/40240406.pdf

- **Díaz, R.** (2008) *Estudio de la composición química y mineralógica de suelos de manglares del Parque Nacional Morrocoy*. Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.
- **Dold, B.** (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 80, pp. 55 – 68.
- **Donnelly, M. , Green, D., Walters, L.** (2008) Allelopathic effects of fruits of the Brazilian pepper Schinus terebinthifolius on growth, leaf production and biomass of seedlings of the red mangrove Rhizophora mangle and the black mangrove Avicennia germinans. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology.* Vol. 357, pp. 149–156
- **Eglinton, G. and Murphy, M.** (1969) *Organic Geochemistry.* Springer – Verlag, New York, p. 828.
- **EPA, U. S. A.** *Environmental Protection Agency.* SW-846 on-line Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods. Disponible: http://www.epa.gov/sw-846/main.htm. (consulta junio 2005).
- **Escobar, E. y Martínez, M.** (1993). Los depósitos de Carbón en Venezuela. *INTERCIENCIA* 18(5): 224-229. URL: http://www.interciencia.org.ve
- **Ferreira, N., Peralta-Zamorab, P., Tadeu, M.** (2008) Multifactorial optimization approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography–quadrupole ion trap selected ion storage mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1192, pp. 273–281
- **Finkelman, R.** (1999) *Trace Elements in Coal.* Environmental and Health Significance. *Biological Trace Element Research*. Vol. 67, pp. 197 – 204.
- **Finkelman, R.**, **Orem, W., Castranova, V., Tatu, C., Belkin, H., Zheng, B., Lerch, H., Maharaj, S., Bates, A.** (2002) Health impacts of coal and coal use : possible solutions. *International Journal of Coal* Geology V.50, pp. 425-443.
- **Fisher, B.**,**y Santamaria, A**. (2002) Dissolved Organic Constituents in Coal-Associated Waters and Implications for Human and Ecosystem Health. *9th Annual International Petroleum Environmental.* Disponible: http//ipec.utulsa.edu/Conf2002/fisher_santamaria_120.pdf
- **Given, P**. (1984) An essay on the Organic Geochemistry of Coal. *Coal Science*. Vol. 3, pp. 63 – 252.

- **Goodarzi, F., Mukhopadhyay, P**. (2000) Metals and polyaromatic hydrocarbons in the drinking water of the Sydney Basin, Nova Scotia, Canada: a preliminary assessment or their source. *International Journal of Coal Geology,* V. 43, pp. 357-372.
- **Guon R**., **Yang J., Liu D., Zhenyu L**. (2002) Transformation behavior of trace elements during coal pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, Vol.77-78, pp. 137-143.
- **Hackley, P., Warwicka, P., González, E.** (2005) Petrology, mineralogy and geochemistry of mined coals, western Venezuela. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 63, pp. 68– 97
- **Hackley, P., Martinez, M.** (2007) Organic petrology of Paleocene Marcelina Formation coals, Paso Diablo mine, western Venezuela: Tectonic controls on coal type. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 71, pp. 505–526
- **Harrison, W.** (1976) Laboratory graphitization of a modern estuarine kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, pp. 247 – 248.
- **Hatcher P., Clifford, D.** (1997) The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*. Vol. 27, Nº 5/6, pp. 251 – 274
- **Holland, H., Turekian, K**. (2003) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier. 5155 p.
- **Horsfield, B**., **Disko, U., Leistner, F.** (1989) The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications. *Geologische Rundschau.* Vol. 78, Nº 1, pp. 361 - 374
- **Huang, W**. (1996). Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index. *Organic Geochemistry*. Vol. 24, Nº 2, pp. 233 – 241.
- **Huggins, F., Huffman, G.** (2004) How do lithophile elements occur in organic association in bituminous coals?. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 58, pp. 193 – 204.
- **Hurtado, A.** (2001) *Estudio geoquímico de rocas pirometamórficas producto de la combustión natural de carbón en la Formación Cerro Pelado, Edo. Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela. 90 p.
- **ISO 7404 / 5** (1984) Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and antracite. Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. *International Standard*. Primera edición, 7p.

- **Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.** (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediment: and their relationships to palaeoclimate. *Organic Geochemistry*. Vol 29, Nº 5, pp. 1721 - 1735
- **Jiménez, J.** (1985). *Rhizophora mangle L. Red mangrove*. Publication SO-ITF-SM-2. Rio Piedras, PR: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station, Institute of Tropical Forestry. 7 p. Disponible: http://www.fs.fed.us/global/iitf/Rhizophoramangle.pdf
- **Kalaitzidis, S., Georgakopoulos, A., Christanis, K., Iordanidis, A.** (2006) Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 70, pp. 947–959
- **Kalkreuth, W.** (2007) *Métodos Analíticos II: Reflectância da Vitrinita.* Curso de Pos-Graduação em Geociencias. Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo. UFRGS
- **Kidena, K, Murata, S, Nombra, M**. (2008) A newly proposed view on coal molecular structure integrating two concepts: Two phase and uniphase models. *Fuel Processing Technology*. Vol. 89, pp. 424 – 433
- **Killops, S., Killops, V**. (2005) *Introduction to organic Geochemistry*. Secon Edition. Blackwell Publishing, 362 p.
- **Komnitsas, K., Paspaliaris, I., Zilberchmidt, M., Groudev, S.** (2001) Environmental impcts at coal waste disposal sites-efficiency of desulfurization technologies. *Global Nest: the International Journal*. Vol. 3, Nº 2, pp. 109 – 116.
- **Kural, O. (1994)** *Coal*, Instanbul Technical University, Istanbul. 494 p.
- **Laban, K. y Atkin, B**. (1999) The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 41, pp. 351 – 369.
- **Landais, P. y Monthioux, M.** (1988) Closed system pyrolisis: an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Processing Technology.* Vol. 20, pp. 123 – 132.
- **Landais, P., Michels, R. and Poty, B**. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 16, pp. 103 – 115.

- **Landais P., Zaugc P., Monin J., Kister J., Muller J.** (1991) Experimental simulation of the natural coalification of coal maceral concentrates. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, Vol. 162, Nº 2, pp. 211 – 217.
- **Li, C.** (2007) Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal. *Fuel.* Vol. 86, pp. 1664–1683
- **Li, Z., Moore, T., Weaver, S**. (2001) Leaching of inorganics in the Cretaceous Greymouth coal beds, South Island, New Zealand. *International Journal of Coal Geology* Vol. 47, pp. 235 –253.
- **López, D., y Stoertz, M.** (2001) Chemical and phisical controls on waters discharged from abandoned underground coal mines. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. Vol. 1, pp. 51 – 60.
- **Martínez, V.** (2008) Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, 83 p.
- **Martínez., M., Montero, J., Gutiérrez, J., González, C.** (2007) Geoquímica orgánica de las unidades sedimentarias de la cuenca central de Falcón. *IX Congreso Geológico Venezolano*, Nº 133. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- **Manskaya, S. y Drozdova T**. (1968) *Geochemistry of Organic Substances*. Editorial Pergamon, Hungary, 347 p.
- **Méndez, M.** (1992) Caracterización geoquímica de la materia orgánica primaria. Trabajo Espewcial de Grado, Univeresidad Central de Venezuela, 188 p.
- **Michels, R. y Landais, P**. (1994). Artificial coalification: comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. *Fuel*. Vol. 73, Nº 11, pp. 1691 – 1696.
- **Nakajima**, **T., Kanda, T., Fukuda, T., Takanashi, H., Ohki, A**. (2005) Characterization of eluent by hot water extraction of coals in terms of total organic carbon and environmental impacts. *Fuel* Vol. 84, pp. 783-789.
- **NMX-AA-050-SCFI** (2001) *Análisis de agua-determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.* Estados Unidos Mexicanos, Secretaría de3 Economía.

http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NMX-AA-050-SCFI-2001.pdf

- **Ohki, A., Nakajima, T., Yamashita, H., Iwashita, A., Takanashi, H.** (2004) Leaching of various metals from coal into aqueous solutions containing an acid or a chelating agent. *Fuel Processing Technology.* Vol. 85, pp. 1089– 1102
- **Orem, W., Neuzil, S., Lerch, H., Cecil, B.** (1996) Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia. *Organic Geochemistry*. Vol. 24, Nº 2, pp. 111 - 125
- **Orem, W., Feder, G., Finkelman, R**. (1999) A Possible link between Balkan endemic nephropathy and the leaching of toxic organic compounds from Pliocene lignite by groundwater: preliminary investigation. *International Journal of Coal Geology.* Vol. 40, pp. 237 – 252.
- **Orem, W., Tatu, C., Lerch, H., Rice, C., Bartos, T., Bates, A., Tewalt, S., Forum, M.** (2007) Organic compounds in produced waters from coalbed natural gas wells in the Powder River Basin, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*. Vol. 22, pp. 2240–2256
- **Párraga, M. (2007)** Ministerio del Ambiente develó contaminación por carbón. *Soberanía*. Disponible en: http://www.soberania.org/Articulos/articulo_3321.htm (consulta marzo 2008)
- **Paul, M., M., Seferinoglu, M., Aycik, G., Sandström, A., Smith, M., Paul, J.** (2006) Acid leaching of ash and coal: Time dependence and trace element occurrences. *Internacional Journal of Mineral Processing.* Vol. 79, pp. 27– 41
- **Peters, K., Walters, C., Moldowan, J.** (2005) *"The Biomarker Guide, 2nd Edition. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History",* Cambridge University Press, Cambridge, 679 p.
- **Praharaj, T., Powell, M., Hart, B., Tripathy, S.** (2002) Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India. *Environment International*. Vol. 27, pp. 609 – 615.
- **Radke, M., Rullkötter, J., Vriend, S.** (1994) Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea : Source and maturation effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58, Nº 17, pp. 3675 - 3689
- **Ratola, N., Lacorte, S., Alves, A., Barcel, D.** (2006) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography–mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up procedures. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1114, pp. 198–204.

- **Saravanabhavan, G., Helferty, A., Hodsonb, P., Brown, R.** (2007) A multi-dimensional high performance liquid chromatographic method for fingerprinting polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl-homologs in the heavy gas oil fraction of Alaskan North Slope crude. *Journal of Chromatography A.* Vol. 1156, pp.124–133
- **Sánchez, Ma. I.** (2003) *Determinación de metales pesados de suelos de Medina del Campo (Valladolid). Contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia.* Tesis Doctoral, p. 298. http://www.cervantesvirtual.com/FichaObra.htmL?Ref=12944
- **Schopf, J.** (1956) A definition of coal. *Economic Geology*, Vol. 51, Nº 6, pp. 521 – 527.
- **Sepetdjian, Shihadeh, A., Saliba, N.** (2008) Measurement of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in narghile waterpipe tobacco smoke*. Food and Chemical Toxicology.* Vol.46, pp. 1582–1590
- **Sekine, Y., Sakajiri, K., Kikuchi, E., Matsukata, M.** (2008) Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing. *Powder Technology.* Vol. 180, pp. 210–215
- **Suteerapataranona, S., Boubya, M., Geckeisa, H., Fanghänela, T., Grudpan, K.** (2006) Interaction of trace elements in acid mine drainage solution with humic acid. *Water Research*. Vol. 40, pp. 2044 – 2054
- **Syrovetnik, K., Malmström, M.E., Neretnieks, I.** (2007) Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: Determination of binding processes by means of sequential leaching. *Environmental Pollution*. Vol. 147, pp. 291 - 300
- **Tomschey, O**. (1991) Distribution of trace elements in coal and their host phases in a Lower Eocene coal seam of Hungary. *Bulletin de la Societe Geologique de France* Vol. 162, Nº 2, pp, 267 – 270.
- **Van Herck, P., Vandecasteele, C**. (2001) Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management.* Vol. 21, pp. 685 – 694.
- **Vassilev, S., Kitano, K., Vassileva, C.** (1996) Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. *Fuel.* Vol. 75, Nº 13, pp. 1537 – 1542
- **Villalba, M.** (2007) *Efecto del tiempo y temperatura de maduración artificial de turbas sobre la distribución y composición de la fracción de hidrocarburos aromáticos.* Tesis Especial de Grado. 73 p.

- **Wanek, W., Hofmann, J., Feller, I.** (2007) Canopy interactions of rainfall in an off-shore mangrove ecosystem dominated by Rhizophora mangle (Belize). *Journal of Hydrology*. Vol. 345, pp. 70– 79
- **Wang, Y., Ren, D., Zhao, F**. (1999) Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash. *International Journal of Coal Geology.* Vol. 40, pp. 103 – 108.
- **Wang, S., Liu, B., Sunb, K., Sua, Q.** (2004). Gas chromatographic–mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis of phenylalanine. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1025, pp. 255–261
- **Wüst, R., Ward, C., Bustin, R., Hawke, M.** (2002) Characterization and quantification of inorganic constituents of tropical peats and organic-rich deposits from Tasek Bera (Peninsular Malaysia): implications for coals. *International Journal of Coal Geology,* Vol. 49, pp. 215 – 249.
- **Yao, S., Xue, C., Hu, W., Cao, J., Zhang, C.** (2006) A comparative study of experimental maturation of peat, brown coal and subbituminous coal: Implications for coalification. *International Journal of Coal Geology.* Vol. 66. pp. 108– 118
- **Yiwei, C., Guijian, L., Yanming, G., Jianli, Y., Cuicui, Q., Lianfei. G**. (2007) Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 80, pp. 283–288
- **Yue, M., Zhao, F.** (2008) Leaching experiments to study the release of trace elements from mineral separates from Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 73, pp. 43–51
- **Zeledón-Toruño, Z., Lao-Luque, C., de las Heras, F., Sole-Sardans, M.** (2007) Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere.* Vol. 67, pp. 505–512
- **Zhang, J., Zheng, C., Ren, D., Chou, C., Liu, J., Zeng, R., Wang, Z., Zhao, F., Ge, Y.** (2004) Distribution of potentially hazardous trace elements in coals from Shanxi province, China. *Fuel.* Vol. 83, pp. 129 – 135.
- **Zhang, C., Zhang, X., Yang, J., Liu, Z.** (2007) Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in heavy products derived from coal and petroleum by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1167, pp. 171–177
- **Zhou, P., Dermer, O., Crynes, B.** (1984) Oxigen in Coals and – Derived Liquids. *Coal Science* V3. pp. 253-300.

APÉNDICES

Apéndice 1

Tabla del grado de enriquecimiento para los residuos del proceso de maduración

Nº	*Tiempo (h)*	*T (ºC)*	*Al enr*	*Ca enr*	*Cr enr*	*Cu enr*	*Fe enr*	*Mg enr*	*Mn enr*	*Ni enr*	*Sr enr*
1	72	150*	1,20	1,06	2,52	2,15	1,36	0,84	2,08	1,27	1,01
2	72	200*	0,99	0,65	0,73	10,61	0,77	0,94	1,08	0,72	0,62
3	72	250	1,77	0,83	4,84	1,34	1,31	1,57	2,44	4,56	0,89
4	72	300	1,58	0,86	2,06	1,89	1,18	1,44	4,44	1,43	0,89
5	24	150	1,34	0,71	1,51	1,59	1,05	0,96	1,35	1,40	0,76
6	24	200	1,64	0,82	2,26	2,26	1,26	1,12	2,94	1,09	0,85
7	24	250	1,52	0,83	1,61	1,03	1,28	1,25	2,75	1,63	0,89
8	24	300	1,16	0,67	1,78	0,99	0,97	0,99	1,84	1,39	0,57
9	72	U x 250	0,86	0,92	3,02	2,71	0,75	0,47	0,98	2,61	1,96
10	72	CP x 250	0,78	0,84	2,38	1,28	0,85	0,83	4,41	24,28	0,57

Tabla de desviaciones calculadas, asociadas al grado de enriquecimiento

Nº	*Tiempo (h)*	*T (ºC)*	*Δ Al enr*	*Δ Ca enr*	*Δ Cr enr*	*Δ Cu enr*	*Δ Fe enr*	*Δ Mg enr*	*Δ Mn enr*	*Δ Ni enr*	*Δ Sr enr*
1	72	150*	0,07	0,13	0,69	0,02	0,19	0,07	0,22	0,15	0,13
2	72	200*	0,07	0,14	0,50	0,07	0,18	0,07	0,17	0,16	0,14
3	72	250	0,09	0,13	1,19	0,01	0,18	0,08	0,24	0,35	0,13
4	72	300	0,08	0,13	0,60	0,02	0,18	0,08	0,39	0,16	0,13
5	24	150	0,08	0,14	0,51	0,01	0,18	0,07	0,18	0,16	0,13
6	24	200	0,08	0,13	0,64	0,02	0,18	0,07	0,28	0,15	0,13
7	24	250	0,08	0,13	0,53	0,01	0,18	0,07	0,26	0,17	0,13
8	24	300	0,07	0,14	0,55	0,01	0,18	0,07	0,20	0,16	0,15
9	72	U x 250	0,19	0,26	0,11	0,02	0,25	0,62	0,02	0,04	0,61
10	72	CPx 250	1,30	0,91	0,43	0,07	0,89	3,08	2,94	16,88	0,26

U: lignito de la Formación Urumaco madurado 250 ºC
CP: Bituminoso alto volátil de la formación Cerro Pelado madurado a 250 ºC

Apéndice 2

Tabla de correlación para el grado de enriquecimiento

72 h

	Al enr	*Si enr*	*Ca enr*	*Sr enr*	*Mg enr*	*Mn enr*	*Fe enr*	*Cu enr*	*Cr enr*	*Ni enr*
Al enr	1,000									
Si enr	0,761	1,000								
Ca enr	0,987	0,649	1,000							
Sr enr	0,930	0,511	0,973	1,000						
Mg enr	0,921	0,794	0,874	0,738	1,000					
Mn enr	0,701	0,089	0,793	0,818	0,620	1,000				
Fe enr	0,656	0,389	0,699	0,815	0,314	0,429	1,000			
Cu enr	-0,776	-0,389	-0,833	-0,930	-0,471	-0,646	-0,966	1,000		
Cr enr	0,836	0,885	0,778	0,742	0,682	0,244	0,772	-0,745	1,000	
Ni enr	0,828	0,983	0,737	0,634	0,791	0,181	0,553	-0,550	0,955	1,000

24 h

	Al enr	*Si enr*	*Ca enr*	*Sr enr*	*Mg enr*	*Mn enr*	*Fe enr*	*Cu enr*	*Cr enr*	*Ni enr*
Al enr	1,000									
Si enr	-0,501	1,000								
Ca enr	0,951	-0,382	1,000							
Sr enr	0,996	-0,423	0,953	1,000						
Mg enr	0,554	0,159	0,774	0,589	1,000					
Mn enr	-0,385	0,095	-0,112	-0,403	0,337	1,000				
Fe enr	0,946	-0,228	0,975	0,966	0,770	-0,255	1,000			
Cu enr	0,555	-0,939	0,349	0,489	-0,296	-0,430	0,257	1,000		
Cr enr	0,512	-0,862	0,555	0,443	0,261	0,339	0,362	0,654	1,000	
Ni enr	-0,149	0,926	-0,005	-0,063	0,481	0,040	0,154	-0,868	-0,713	1,000

Apéndice 3

Tablas de porcentaje de lixiviación

Solución buffer pH = 5

Nº	Tiempo(h)	T (ºC)	%Cr lix	Δ Cr %lix	%Cu lix	Δ Cu %lix	%Fe lix	Δ Fe %lix	%Mg lix	Δ Mg %lix	%Al lix	Δ Al %lix	%Ca lix	Δ Ca %lix	%Mn lix	Δ Mn %lix	%Sr lix	Δ Sr %lix	%Ni lix	Δ Ni %lix
original	-	25	11,3	8,9	nd	nd	0,86	0,11	78,4	3,8	0,08	0,01	33,0	2,5	16,7	1,8	29,1	2,1	5,2	2,3
1	72	150	3,5	1,3	0,41	0,03	1,54	0,12	62,1	3,3	0,07	0,01	27,5	1,8	14,2	0,7	29,5	1,9	13,0	1,9
2	72	200	6,0	6,8	0,77	0,01	0,06	0,04	21,9	1,0	0,05	0,01	89,2	9,5	7,6	0,8	100,0	10,7	35,5	4,6
3	72	250	2,1	0,5	nd	nd	0,02	0,02	9,1	0,3	0,09	0,01	62,0	5,0	21,3	0,8	88,9	6,5	69,3	1,0
4	72	300	1,5	1,0	0,38	0,04	0,33	0,04	3,8	0,1	0,14	0,01	63,5	5,1	39,8	0,8	100,0	7,3	40,3	2,4
5	24	150	5,7	3,3	nd	nd	2,54	0,25	72,1	3,4	0,08	0,01	45,1	4,6	8,1	0,7	51,7	4,7	7,4	1,6
6	24	200	2,1	1,1	nd	nd	0,41	0,05	62,3	2,5	0,04	0,01	38,4	3,3	3,6	0,2	44,2	3,5	32,4	3,0
7	24	250	0,6	1,0	nd	nd	0,25	0,04	25,3	0,9	0,03	0,01	51,1	4,2	1,7	0,1	59,8	4,3	35,9	2,0
8	24	300	0,7	0,9	nd	nd	nd	nd	5,3	0,2	0,16	0,01	77,8	8,0	29,9	1,5	100,0	11,6	46,3	2,7
9	72	U x 250	0,1	0,1	0,68	0,03	1,99	0,39	8,9	5,8	0,03	0,01	11,3	1,8	7,6	0,1	6,2	1,3	8,0	0,2
10	72	CP x 250	0,5	0,4	nd	nd	3,50	1,98	4,5	10,3	0,22	0,25	nd	nd	8,9	1,6	1,0	0,2	64,4	1,7
U	-	-	0,3	0,2	nd	nd	0,29	0,08	3,8	1,3	0,46	0,06	2,6	0,5	2,4	0,1	1,3	0,4	8,1	0,5
CP	-	-	0,5	1,0	25,88	1,24	21,78	9,87	3,6	6,9	0,31	0,25	4,1	2,4	5,4	4,5	3,7	0,4	38,5	31,3

U: lignito Formación Urumaco

CP: bituminoso alto volátil (B) Formación Cerro Pelado

U x 250: producto de la maduración del lignito a 250 ºC

CP x 250: producto de maduración del carbón bituminoso alto volátil (B) a 250 ºC

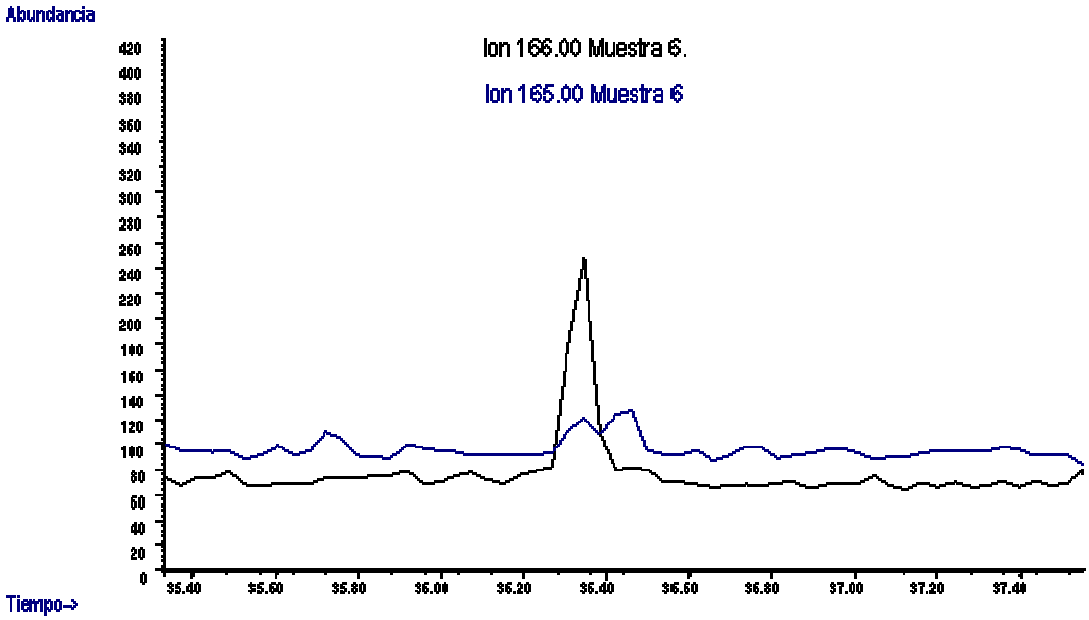
Solución de pH = 2

Nº	Tiempo (h)	T (ºC)	%Cr lix	Δ Cr %lix	%Cu lix	Δ Cu %lix	%Fe lix	Δ Fe %lix	%Mg lix	Δ Mg %lix	%Al lix	Δ Al %lix	%Ca lix	Δ Ca %lix	%Mn lix	Δ Mn %lix	%Sr lix	Δ Sr %lix	%Ni lix	Δ Ni %lix
original	-	25	24,3	17,6	1,6	0,1	12	1	49,0	0,8	1,09	0,05	39	3,0	36,37	3,63	37,45	2,70	20	3
1	72	150	9,8	2,9	7,4	0,1	36	2	30,5	0,5	1,63	0,06	22	1,5	21,74	0,99	18,56	1,22	100	4
2	72	200	100,0	86,5	63,4	0,1	64	8	44,2	0,7	5,29	0,21	69	7,4	18,54	1,65	80,24	8,58	100	7
3	72	250	100,0	12,6	14,4	0,1	16	1	26,4	0,2	3,59	0,08	48	3,9	32,03	1,18	51,99	3,79	100	1
4	72	300	9,0	3,2	0,9	0,1	13	1	42,0	0,4	1,44	0,04	43	3,4	5,59	0,14	40,46	2,95	30	2
5	24	150	24,4	11,1	0,5	0,1	22	2	40,7	0,7	2,98	0,09	56	5,7	9,45	0,75	45,41	4,12	100	4
6	24	200	48,4	14,0	4,3	0,1	79	6	33,9	0,5	3,12	0,08	65	5,6	8,72	0,32	78,85	6,27	100	5
7	24	250	59,0	22,9	8,1	0,1	56	4	22,7	0,3	2,78	0,07	55	4,5	9,41	0,35	63,45	4,60	100	3
8	24	300	100,0	35,1	37,9	0,3	62	6	22,0	0,3	6,52	0,22	78	8,0	63,30	3,09	100,00	11,55	100	4
9	72	U x250	4,9	1,2	100,0	3,0	100	53	24,2	18,4	4,99	4,26	25	14,2	48,94	7,46	1,18	0,18	62	2
10	72	CP x 250	0,4	0,1	3,3	0,1	8	2	0,2	0,1	0,23	0,04	nd	nd	0,21	0,02	nd	nd	13	1
U	-	-	1,6	0,3	13,1	0,2	24	4	1,0	0,2	3,43	0,39	1	0,3	1,29	0,04	nd	nd	40	1
CP	-	-	2,2	1,7	22,5	1,1	67	30	1,0	0,8	3,15	2,12	nd	nd	2,01	2,37	0,38	0,07	42	33

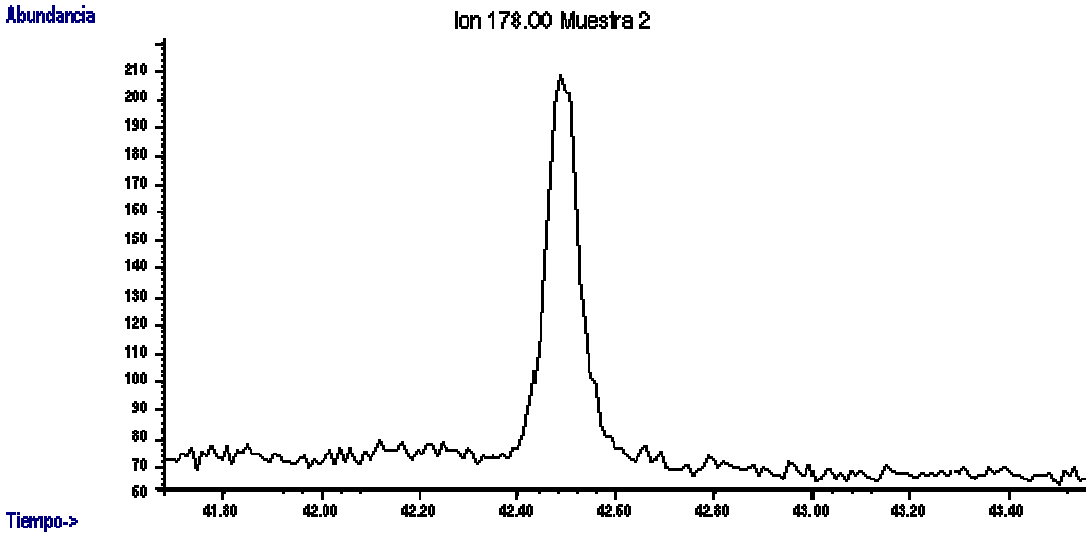
U: lignito Formación Urumaco
CP: bituminoso alto volátil (B) Formación Cerro Pelado
U x 250: producto de la maduración del lignito a 250 ºC
CP x 250: producto de maduración del carbón bituminoso alto volátil (B) a 250 ºC

Apéndice 4

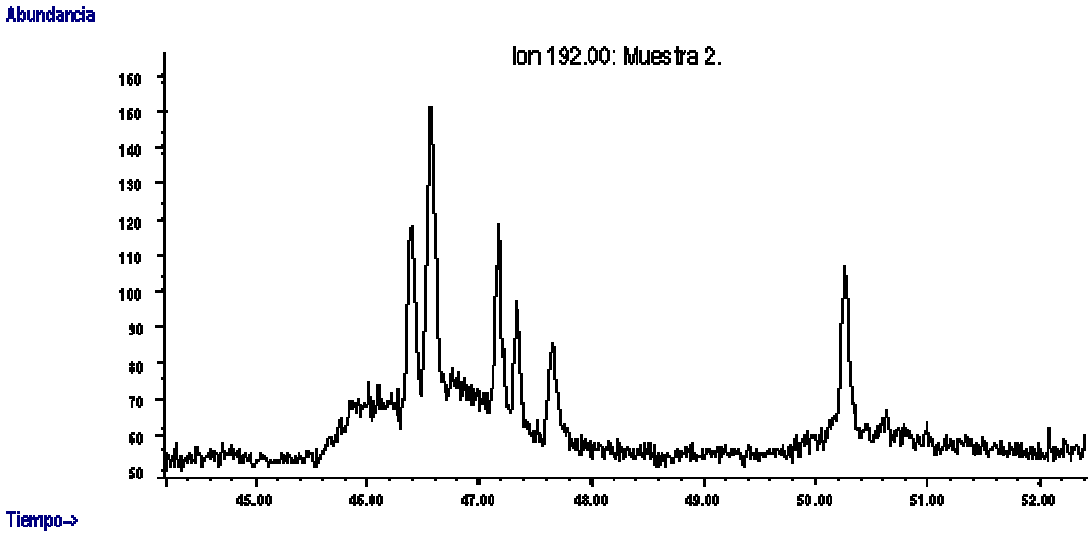
Fragmentogramas de los extractos orgánicos obtenidos de las soluciones lixiviadas



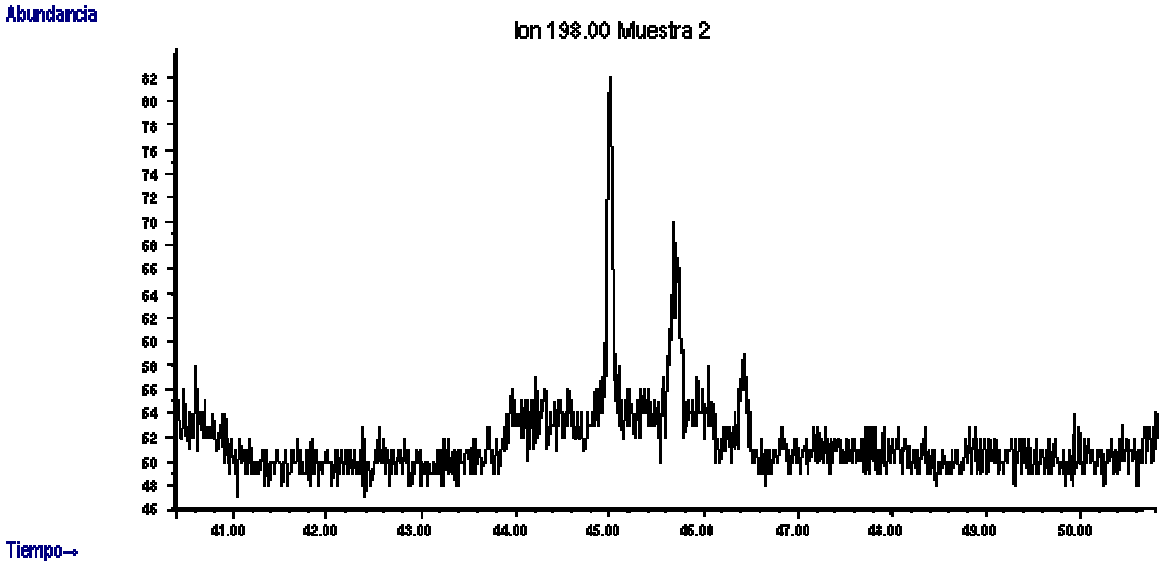
Fragmentograma iones 166 / 165, muestra de turba madurada a 200 ºC x 24h, lixiviada a pH 5



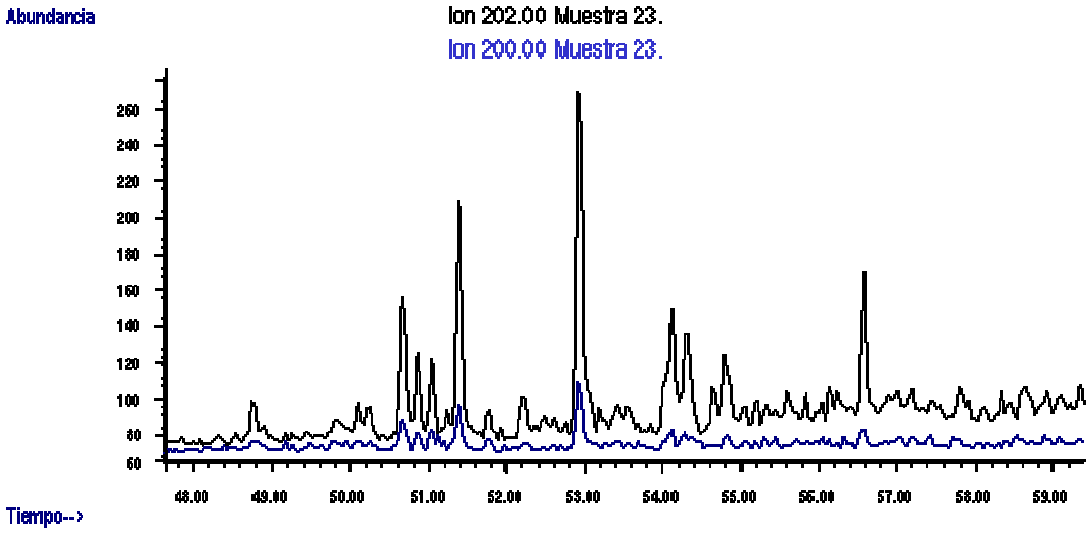
Fragmentograma ión 178, muestra de turba madurada a 200 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



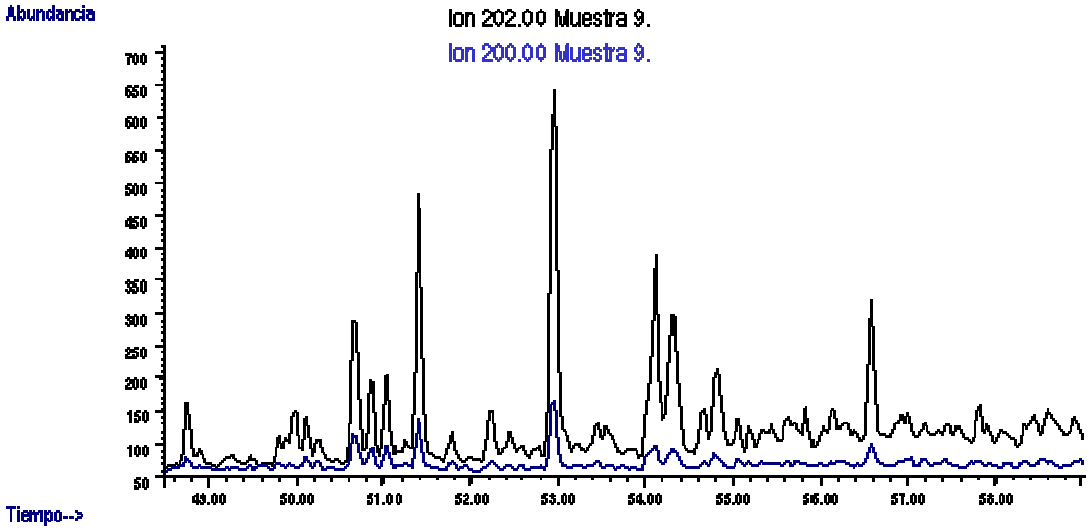
Fragmentograma ión 192, muestra de turba madurada a 200 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



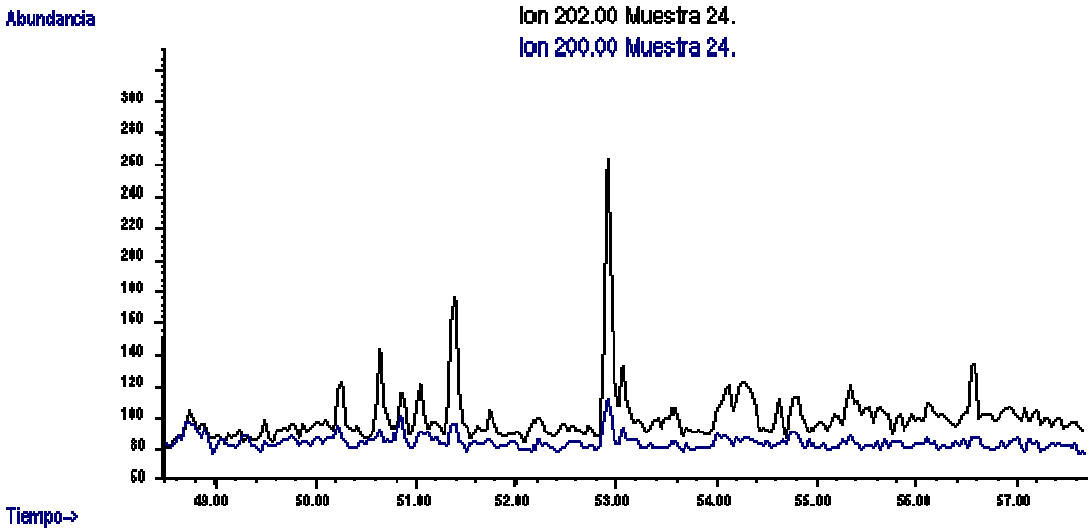
Fragmentograma ión 198, muestra de turba madurada a 200 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



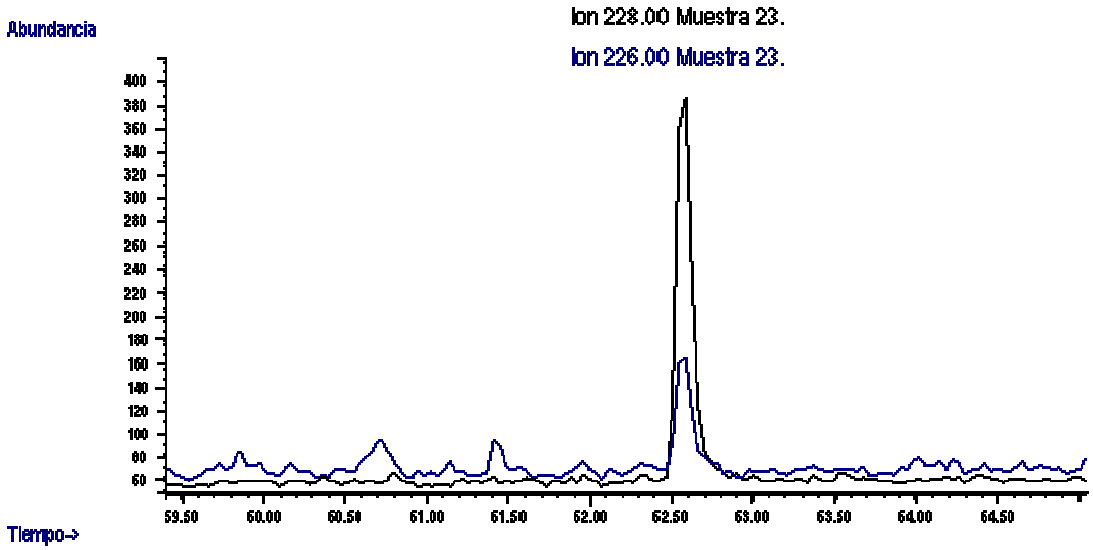
Iones 202 / 200, muestra de carbón bituminoso alto volátil madurado a 250 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



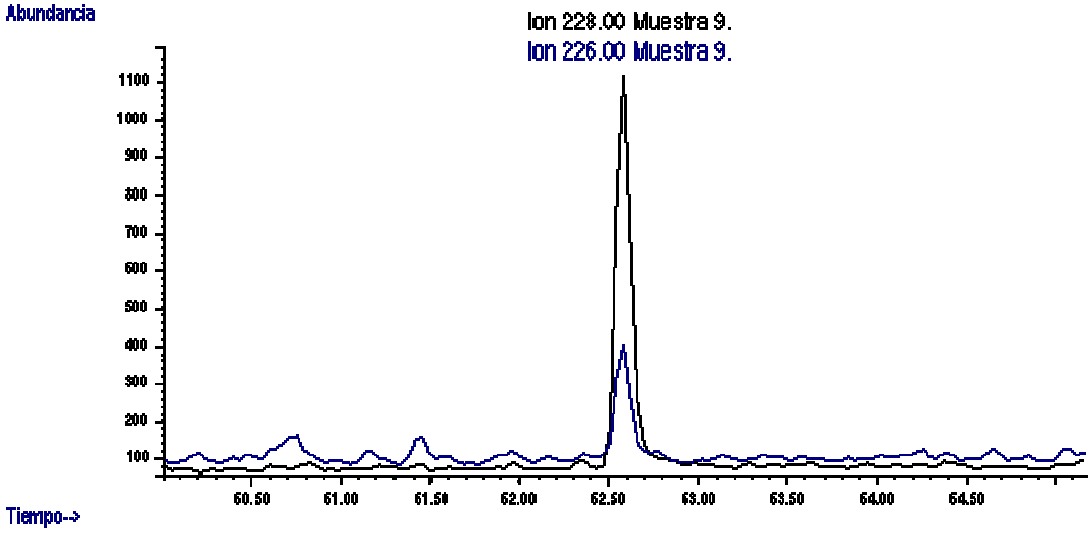
Fragmentograma iones 202 / 200, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviada a pH 5



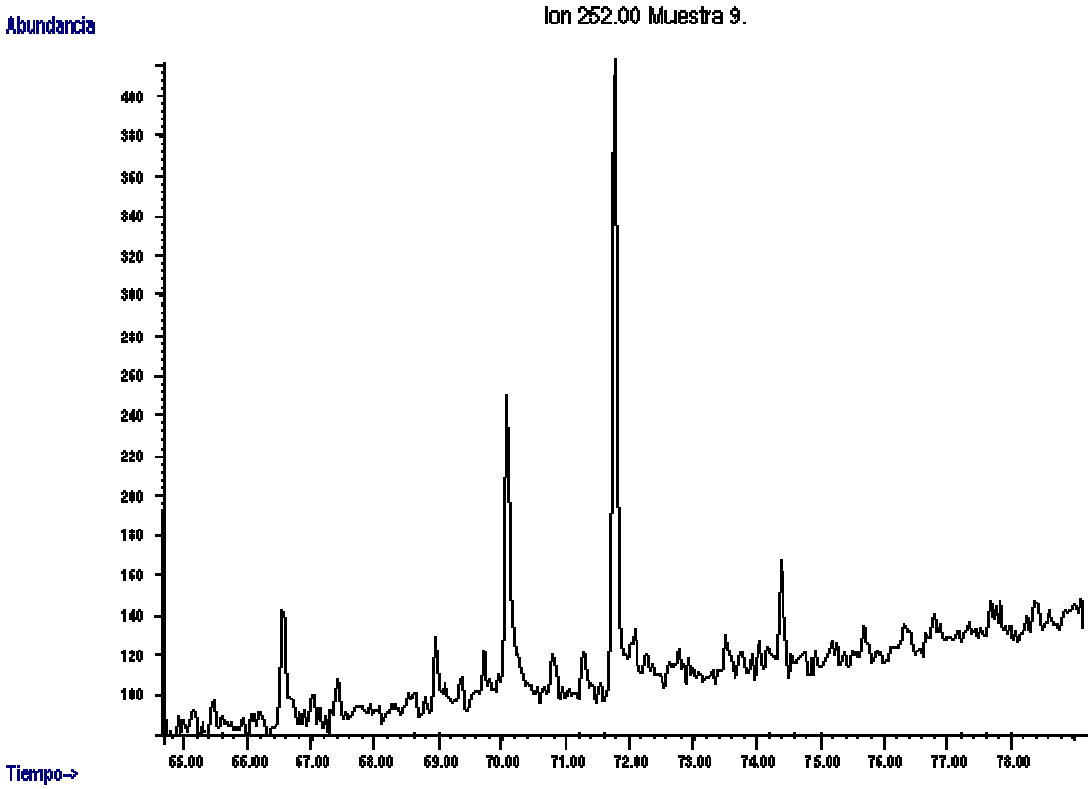
Fragmentograma iones 202 / 200, muestra de lignito madurado a 250 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



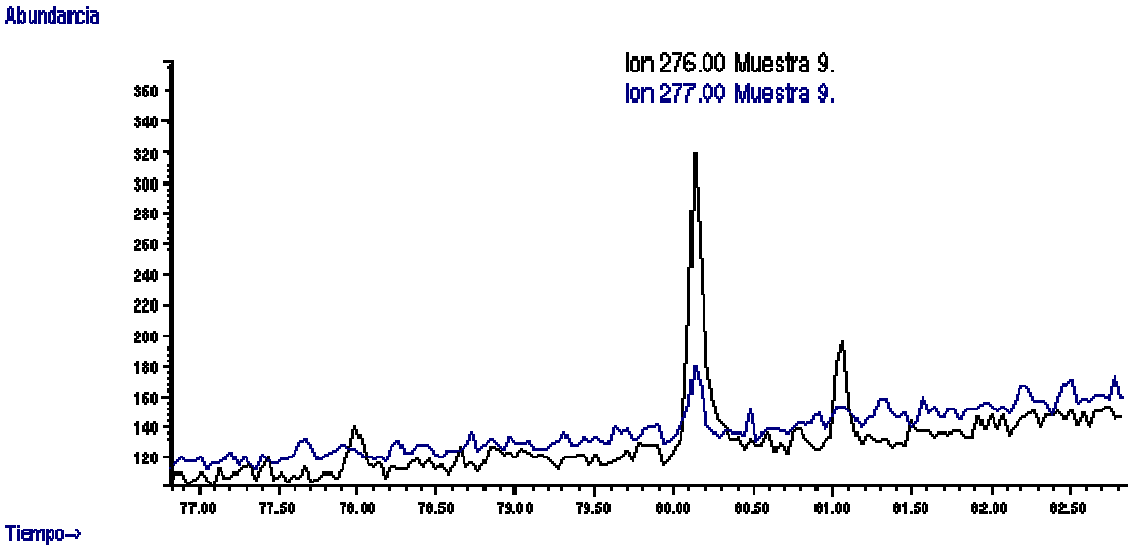
Iones 228 / 226, muestra de carbón bituminoso alto volátil madurado a 250 ºC x 72h, lixiviada a pH 5



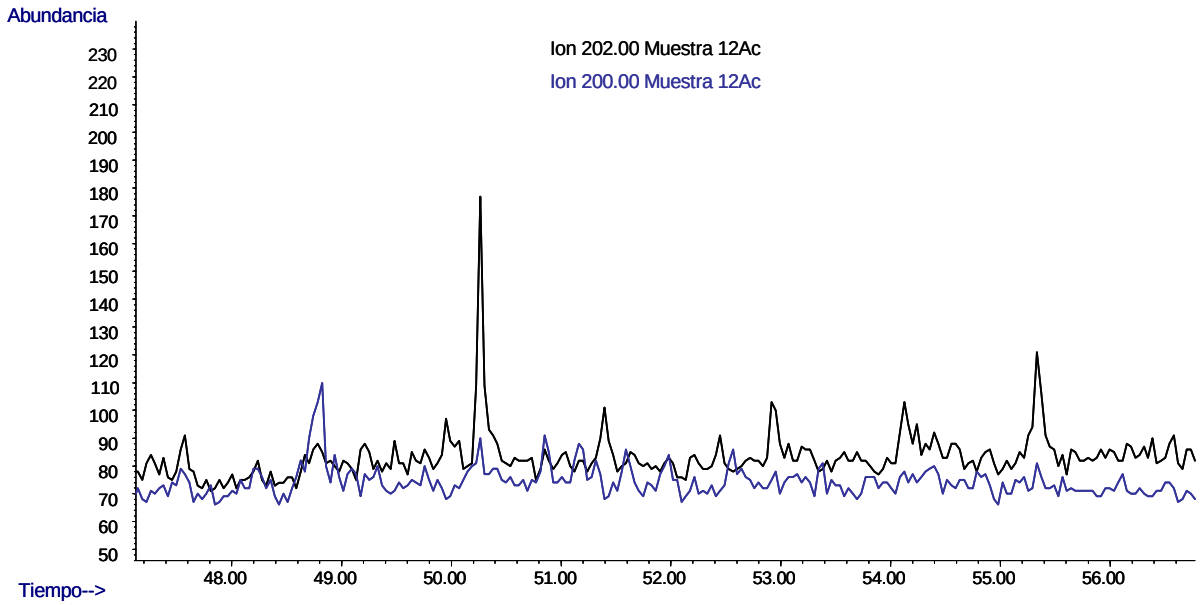
Fragmentograma iones 228 / 226, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviada a pH 5



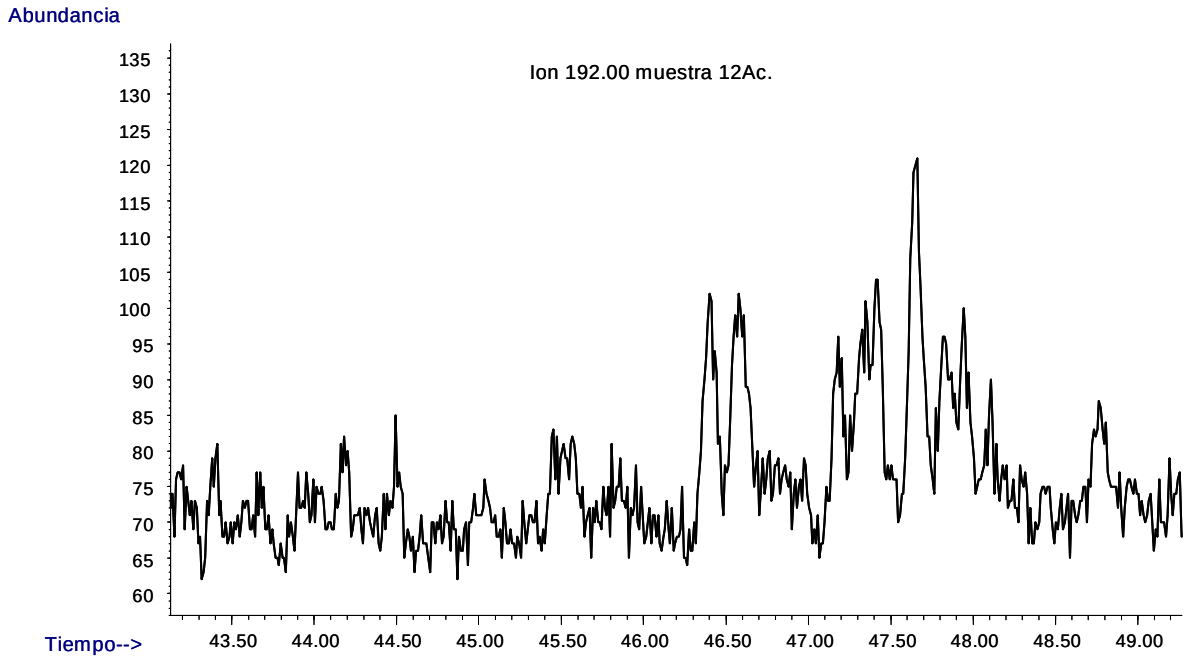
Fragmentograma ión 252, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviada a pH 5



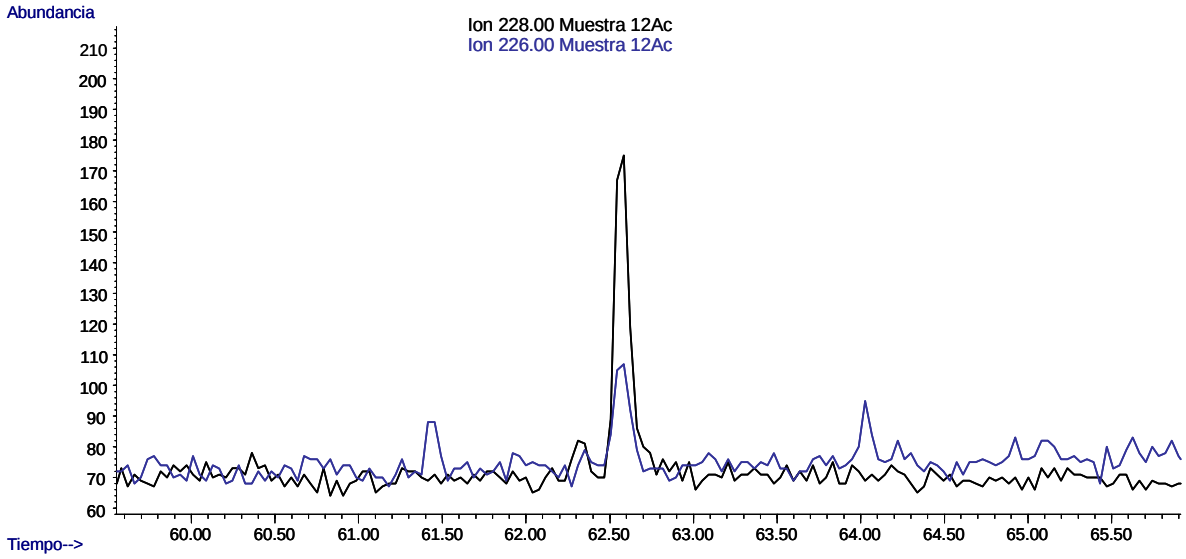
Fragmentograma iones 276 / 277, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviada a pH 5



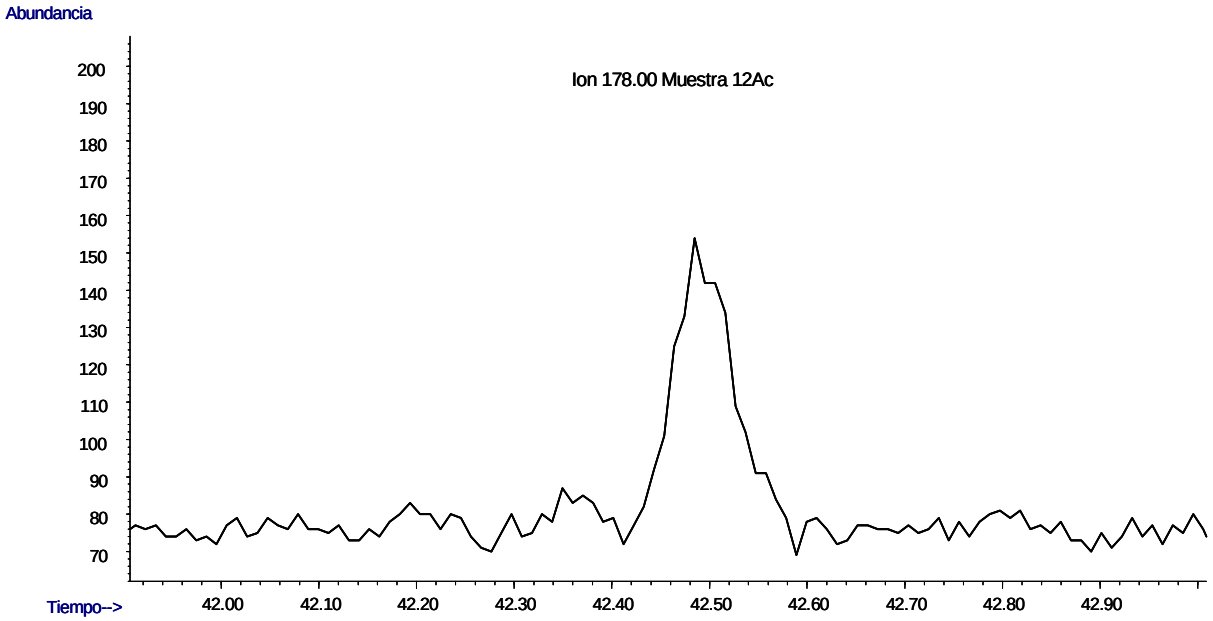
Fragmentograma iones 202 / 200, muestra de lignito madurado a 250 ºC x 72h lixiviado pH 2



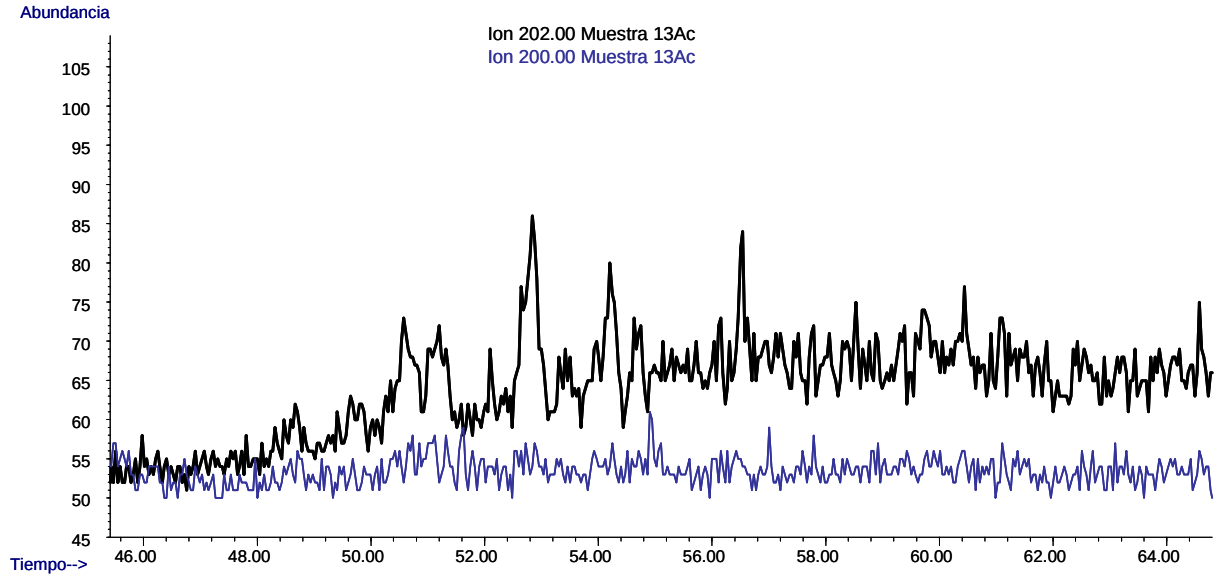
Fragmentograma ión 192, muestra de lignito madurado a 250 ºC x 72h lixiviado pH 2



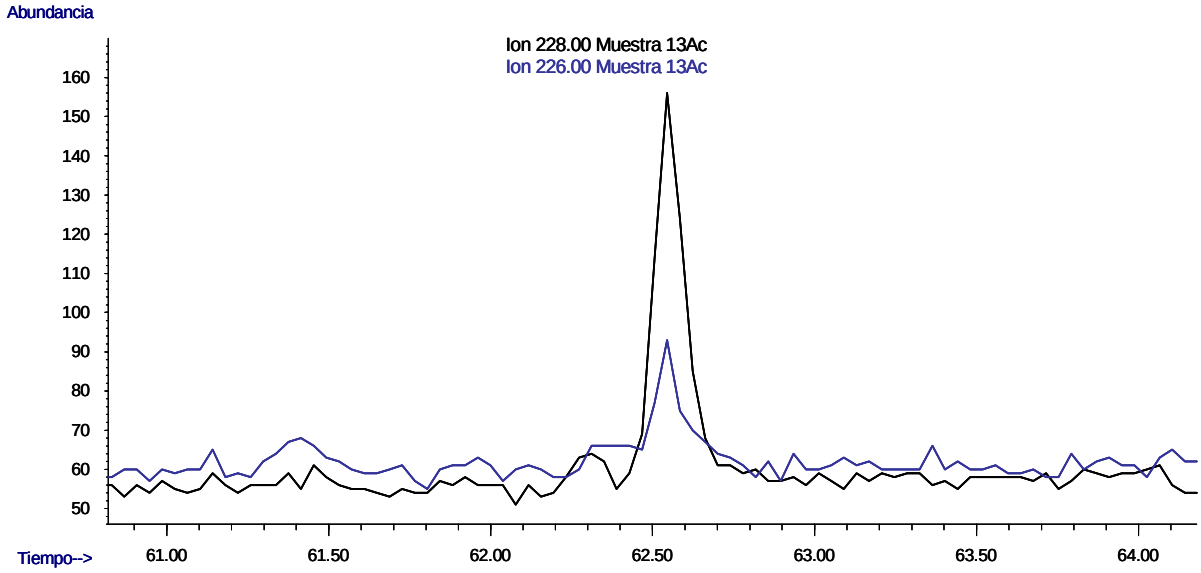
Fragmentograma iones 228 / 226, muestra de lignito madurado a 250 ºC x 72h lixiviado pH 2



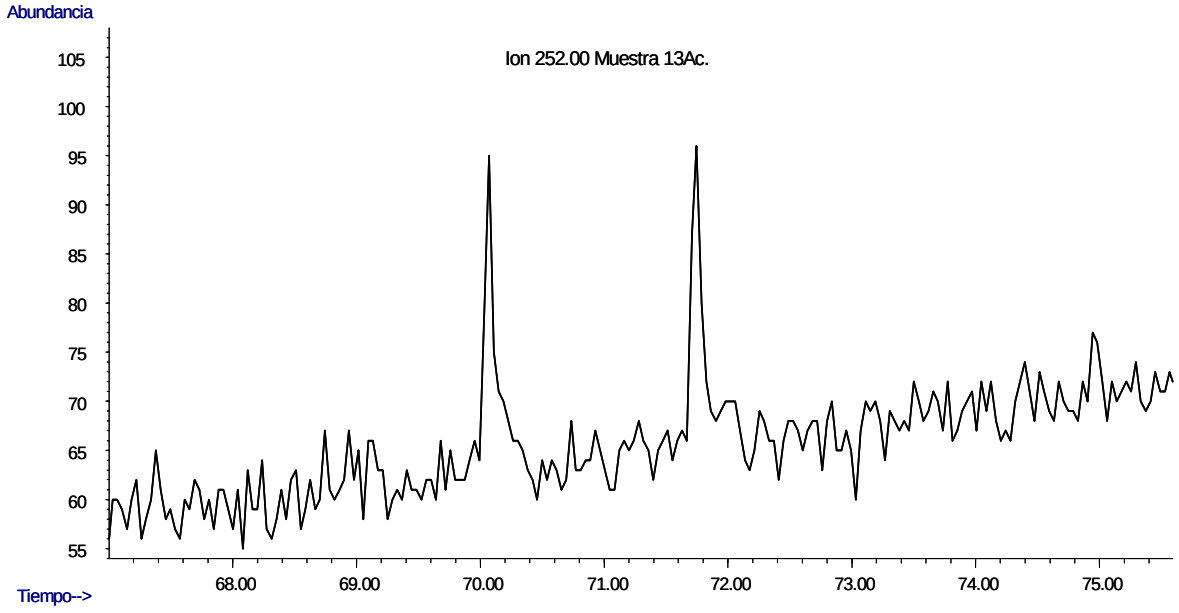
Fragmentograma ión 178, muestra de lignito madurado a 250 ºC x 72h lixiviado pH 2



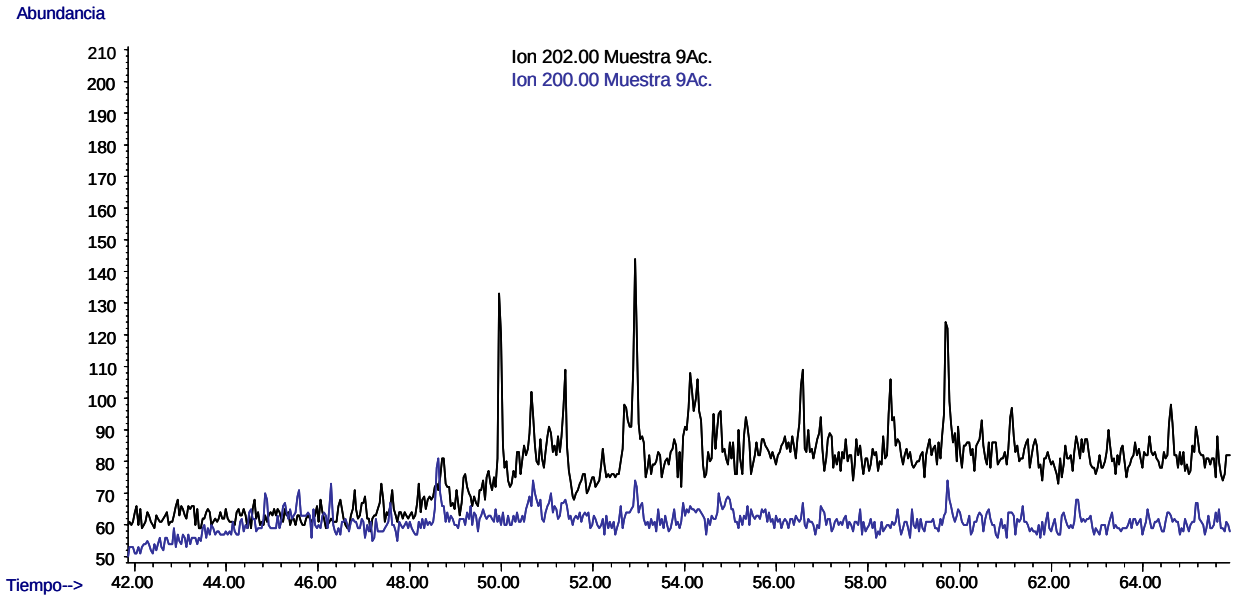
Fragmentograma iones 202 / 200, muestra de carbón bituminoso alto volátil, madurado a 250 ºC x 72h, lixiviado pH 2



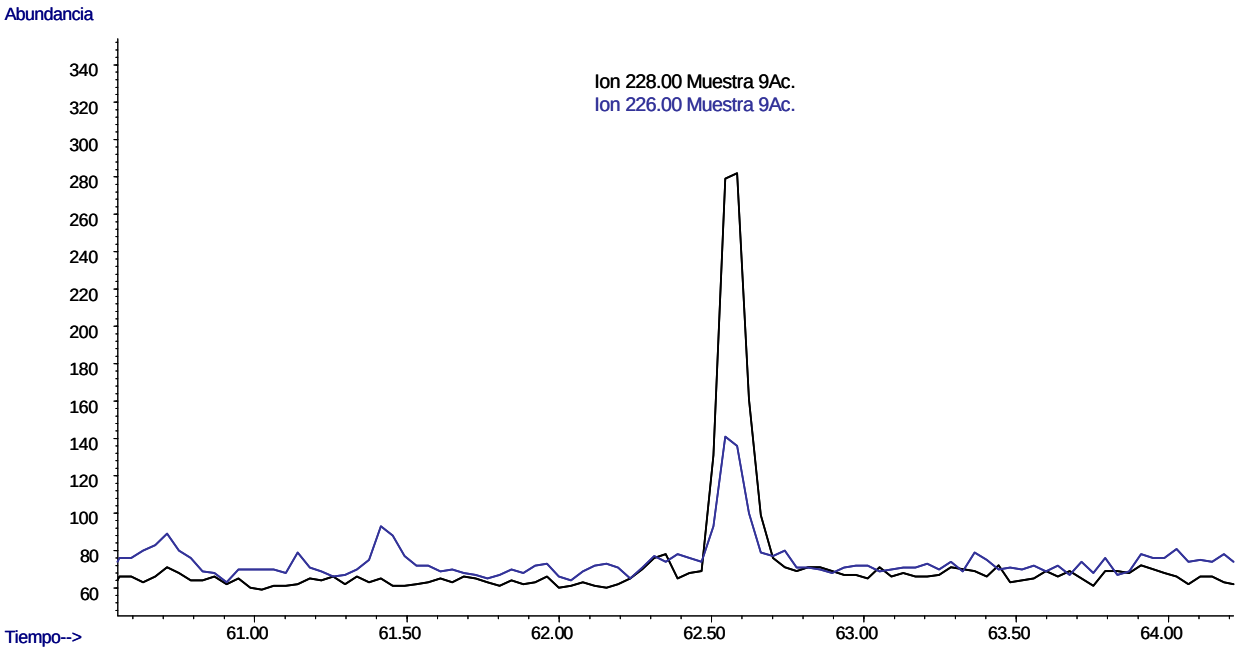
Fragmentograma iones 228 / 226, muestra de carbón bituminoso alto volátil, madurado a 250 ºC x 72h, lixiviado pH 2



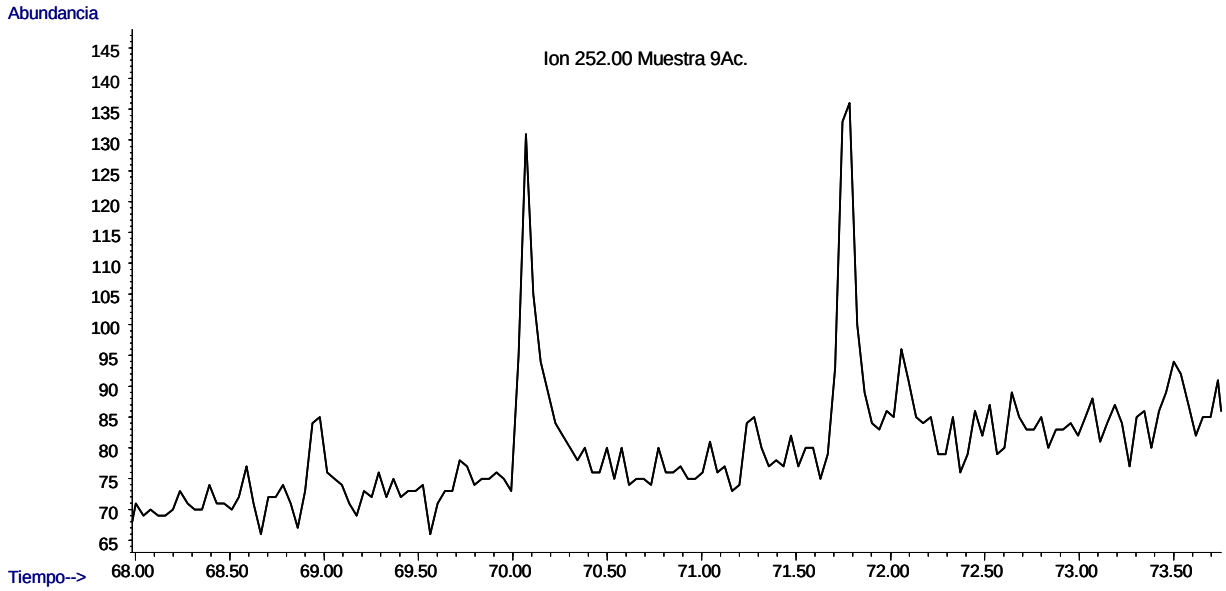
Fragmentograma ión 252, muestra de carbón bituminoso alto volátil, madurado a 250 ºC x 72h, lixiviado pH 2



Fragmentograma iones 202 / 200, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviado pH 2



Fragmentograma iones 228 / 226, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviado pH 2



Fragmentograma ión 252, muestra de turba madurada a 300 ºC x 24h, lixiviado pH 2

Apéndice 5

REFLECTANCIAS CALCULADAS EN LOS ENSAYOS A 72 H

Gráfica Ro vs Temperatura para los ensayos realizados a 72 h

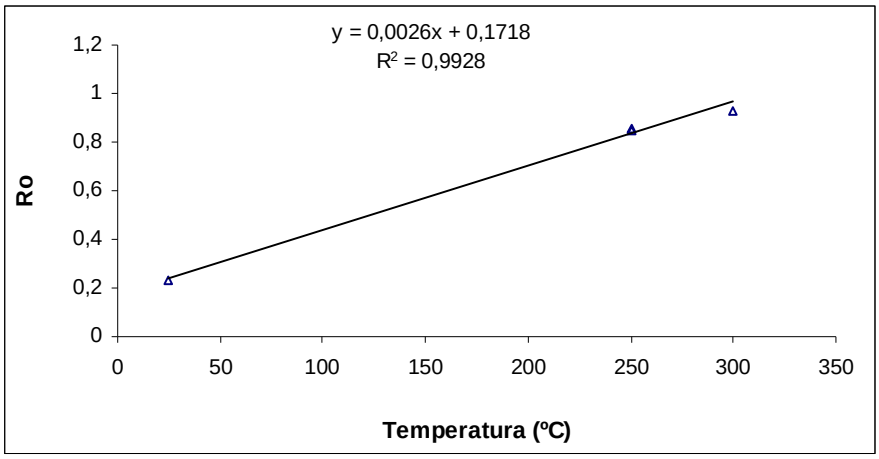


Tabla de Reflectancia calculada empleando la gráfica anterior

Tiempo (h)	*Temperatura (ºC)*	*Ro calculada*	*Rango*
72	150	0,5618	Sub-bituminoso(A)
72	200	0,6918	Bit. Alto Vol. (B)
72	250	0,8218	Bit. Alto Vol. (A)