

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA



HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS DURANTE LA COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA DEL CARBÓN

Trabajo de ascenso a la
categoría de Profesor
Agregado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Prof. Katya
Cecilia Reategui Palomino

Caracas, Mayo de 2017

Dedicado a:

***Bernardo III, Bernardo IV y a Gael, el único,
con todo mi amor...***

Un día a la vez, 1440 minutos cada día...

¡Cuántas oportunidades!

Agradecimientos

Al proyecto N° PG- 03-8738-2013/1 del Consejo de Desarrollo Científico y Humístico de la UCV, (CDCH) por financiar parte de las investigaciones descritas en este trabajo. A la UCV por ser más que una casa de estudios, a mis tesisistas por su ardua labor y a mis amigos por sus sabios consejos

RESUMEN

En el presente trabajo se relacionó el fenómeno de combustión espontánea del carbón con la generación de emisiones de contaminantes orgánicos, específicamente los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), con la finalidad de evaluar los factores que afectan dichas emisiones tales como, el rango y origen del carbón y la temperatura de combustión. El estudio de este fenómeno natural permite entender mejor la formación de tales compuestos en los procesos de combustión incompleta de la materia orgánica, lo cual ayuda a medir y mitigar los efectos ambientales que ocasionan. Para ello, fue realizada una exhaustiva revisión bibliográfica dividida en tres capítulos. El primero trata sobre los principales aspectos relacionados a las características físicas y químicas de los HAP y el carbón. En el segundo capítulo se analizaron y discutieron las recientes investigaciones sobre el proceso de combustión y pirólisis, correlacionando los datos con las teorías propuestas y comparando los resultados en búsqueda de una tendencia en los parámetros estudiados. El último capítulo comprende un análisis sobre el impacto ambiental de las emisiones de HAP.

Del estudio realizado se observa que, el contenido de HAP extraíble del carbón depende del rango del mismo y su tendencia está asociada al proceso de carbonificación. En carbones de bajo rango predominan HAP de 4 a 6 anillos; en carbones de alto rango, la fase extraíble la componen HAP de 2 a 3 anillos. Factores como la aromaticidad, el contenido de cenizas y condiciones geológicas de formación, pueden hacer variar esta tendencia, a veces radicalmente. El rango del carbón afecta ligeramente el porcentaje total de las emisiones. Los carbones de rango medio emiten mayor cantidad de HAP que los de bajo rango y los de rango muy alto emiten muy poco. La temperatura es el factor que determina la distribución de HAP en los procesos de combustión. A bajas temperaturas hay una influencia del rango del carbón sobre el tipo de HAP emitido. A medida que aumenta la temperatura las emisiones de los HAP de 2-3 anillos se favorecen para todos los rangos de carbón y a temperaturas muy altas se forman HAP de 5-6 anillos. La gradación en temperaturas característica de las zonas de combustión espontánea propicia una mezcla de HAP de diferentes masas moleculares, por lo que son necesarios estudios en las zonas afectadas directamente para medir el grado de impacto de estos compuestos en el ambiente.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y FUENTES	3
CARBÓN Y PROCESOS QUE LO FORMAN	11
DISTRIBUCIÓN DE HAP EN CARBONES DE DIVERSOS RANGOS Y ORIGEN	15
CAPÍTULO II	
PROCESO DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA DEL CARBÓN Y MECANISMO DE REACCIÓN	23
EMISIONES DE HAP DURANTE LA COMBUSTIÓN Y SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA, REACTIVIDAD POR NÚMERO DE ANILLOS	26
REACCIONES Y MECANISMOS DE FORMACIÓN DE HAP DURANTE LA COMBUSTIÓN	34
CAPITULO III	
IMPLICACIONES AMBIENTALES DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA	40

COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA EN VENEZUELA	43
FUTURAS INVESTIGACIONES	44
CONCLUSIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	48

LISTA DE FIGURAS

N°		Pág.
1	Clasificación de HAP según: a) el número de átomos de carbono y b) según la localización de sus anillos	5
2	a) formas lineal y no-lineal, b) formas resonantes para el naftaleno c) reacción Dies- Alder para el antraceno (Modificado de Seyhan, 2000)	6
3	a) Activación carcinogénica del Benzo(a)pireno, b) Estructura del aducto de Benzo(a)pireno con Adenina.(tomado de Skupinska et al., 2004)	8
4	Estructura química de los carbones en distintos rangos	12
5	Tabla resumen de los parámetros de madurez evaluados por la ASTM (Modificado de Teichmüller y Teichmüller <u>citado en</u> Kalkreuth, 2007)	14
6	Contenido de HAP-EPA, Σ 40-HAP y HAP total, para muestras de carbón en el rango de lignito a antracita (tomado de Meyer et al., 2013)	17
7	Total de HAP emitidos en función de la temperatura de emisión (Tomado de Mastral et al., 2000)	29
8	a) mecanismo HACA (modificado de Frenklach, 2001), b) ejemplo de formación de piracileno vía el mecanismo HACA (modificado de Hansen et al., 2016)	35
9	a) mecanismo PAC, b) mecanismo MAC (modificado de Shukla y Koshi, 2011)	37
10	Secuencia propuesta para la síntesis del Corronuleno y el Coroneno, empleando los mecanismos PAC, MAC y HACA a la vez (modificado de Shukla y Koshi, 2011).	38

LISTA DE TABLAS

N°		Pág.
1	Propiedades fisicoquímicas para los 16 HAP prioritarios (datos tomados de la ATSDR, 1995)	9
2	Estudio realizados sobre la fracción extraíble del carbón, Concentración y distribución de HAP	16
3	Investigaciones realizadas sobre las emisiones de HAP durante los procesos de combustión	27

INTRODUCCIÓN

La revolución industrial en Europa trajo consigo la proliferación de catástrofes ambientales como el incremento en el número de zonas en los que mantos de carbón sufren combustión espontánea. El empleo de este mineral como combustible de fácil acceso y gran valor energético promovió su explotación indiscriminada. Se construyeron minas devastando zonas naturales y dejando expuestas y fracturadas, al contacto con oxígeno, capas de carbón que bajo ciertas condiciones son propensas a sufrir combustión.

Los incendios de capas de carbón han ocurrido casi en cada zona donde se presente este recurso natural y han constituido un problema desde hace cientos de años a nivel mundial. Además del daño a la salud y el riesgo a la seguridad por el colapso de las zonas afectadas, contribuyen a las emisiones de gases invernadero. Por ejemplo, cerca del 1% de la emisión global de CO₂ de combustibles fósiles se asocia a la combustión de mantos de carbón en China (Kim, 2011).

En las zonas de combustión espontánea se genera gran cantidad de particulado atmosférico, gases ácidos y emisiones de elementos traza potencialmente tóxicos y compuestos orgánicos. De estos últimos, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son los más peligrosos debido a la posibilidad de que interactúen con los nucleófilos biológicos, inhibiendo sus funciones regulares y promoviendo carcinogénesis como un resultado de la transformación de HAP en diol-epóxidos de anillos aromáticos dentro del organismo (Mastral et al., 2000). El interés en el efecto carcinógeno de los productos de combustión data de hace 200 años, cuando Sir Percival Pott notó una relación en el incremento del cáncer de escroto entre los deshollinadores en Londres. La relación del cáncer escrotal con un compuesto químico fue reforzada en 1933 cuando se logró aislar benzo(a)pireno (BaP), del hollín de las chimeneas. Desde entonces, mucho del interés en la ciencia del aire se ha enfocado al estudio de la combustión incompleta de combustibles fósiles y a la producción de HAP y BaP por estar relacionados a la presencia de cáncer en distintas ocupaciones profesionales (Freeman y Cattell, 1990).

El estudio de la formación de HAP directamente en mantos de carbón en combustión espontánea ha sido raramente reportado (Ribeiro et al., 2012; Gil, 2016), por lo difícil del acceso a la zona y el

muestreo ya que se han registrado temperaturas hasta de 600 °C en superficie (Pone et al., 2007). Es por ello que los estudios, en los años recientes, han sido dirigidos a simular el proceso de combustión de carbones de distintos rangos y orígenes y las posibles reacciones que en él ocurren (Daisey et al., 1986; Mastral et al., 1996; Mastral et al., 2000; Chen et al., 2014; Qin et al., 2014; Geng et al., 2014; Salazar, 2016), de manera de cuantificar la cantidad y el tipo de HAP generado.

Los HAP liberados de la combustión incompleta del carbón pueden ser divididos en dos categorías basados en su mecanismo de formación. Una categoría es derivada de reacciones químicas complejas y la otra es derivada de los HAP libres transferidos del carbón *per se* (Liu et al., 2012). Sin embargo, no está clara la relación existente entre la génesis y la evolución alcanzada por el carbón original y la cantidad de HAP emitidos a la atmósfera en la combustión. La falta de correlación radica en que hay resultados contrapuestos con respecto a la influencia de la composición del carbón, es decir, algunos de los datos que se poseen sobre la fracción de HAP presentes en el carbón original no coinciden para carbones del mismo rango u origen.

Es por ello, que en este trabajo se plantea realizar una revisión de la información disponible sobre la abundancia y distribución de los HAP durante el proceso de combustión del carbón y correlacionarla entre sí para evaluar los factores que están afectando el comportamiento de estos contaminantes orgánicos, además, poder recoger evidencia para establecer si hay o no una relación entre: el rango y origen del carbón con los tipos de HAP formados y la cantidad de HAP total emitidos y entre la temperatura de combustión con los tipos de HAP presentes en las emisiones.

Estudios sobre la formación de HAP son de gran interés debido a que ellos pueden servir como una base para minimizar las emisiones de estos compuestos y para establecer su grado de afectación en el ambiente, sobre todo en sistemas complejos que puedan ser alterados por varios factores como los son los procesos de combustión incompleta de la materia orgánica.

CAPÍTULO I

Al inicio de este capítulo se presentan las definiciones necesarias para el análisis del tema en discusión. Las propiedades de los compuestos de interés, los HAP, las principales reacciones que pueden sufrir y sus propiedades físicas para entender cómo se comportan en el ambiente superficial. También, se describen aspectos básicos del proceso de carbonificación, enfocado a los cambios estructurales y químicos que sufre la materia orgánica con el aumento de temperatura y el avance de la madurez. La última parte de este capítulo contempla una discusión crítica sobre las investigaciones que tratan la presencia de los HAP en el carbón y su relación con el rango y el origen del mismo.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y FUENTES

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), también conocidos como Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs por sus siglas en inglés), están compuestos fundamentalmente por carbono e hidrógeno de allí viene el origen del nombre “hidrocarburos”. Por otra parte, el aroma característico del benceno es la causa de que todos los compuestos que posean un anillo bencénico se denominen “aromáticos”, adicionalmente, la mayoría de estos compuestos poseen varios anillos de seis átomos de carbono, fusionados, llamándolos “policíclicos” (Agudo, 2009).

Cabe destacar, que el grupo de HAP está conformado por más de 100 compuestos y todos se caracterizan por presentar, en su estructura química, dos o más anillos bencénicos fusionados, compartiendo dos o más átomos de carbono (ATSDR, 1995; Baird, 2001; Nollet, 2007). Son estables a la alteración química; dicha estabilidad aumenta con el número de anillos, y determina sus tiempos de persistencia en el ambiente superficial (Nollet, 2007), sin embargo, sufren reacciones de adición nucleofílica y sustitución electrofílica. Su creación no es planificada. Son parte del producto secundario de un conjunto de procesos que involucran transformaciones químicas de sustancias que contienen carbono e hidrógeno (ATSDR, 1995; Baird, 2001; Doong, 2004; King, 2004). Al ser aislados, pueden usarse como intermediarios en la industria farmacéutica, como productos agrícolas, fotográficos,

plásticos, materiales lubricantes, en la industria de pinturas, pesticidas, entre otros (Abdel-Shafy y Mansour, 2015). Sólo 16 de los cientos conocidos resultan ser más tóxicos. La comunidad científica investiga fundamentalmente estos 16 compuestos considerados prioritarios por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés) y por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-USA por sus siglas en inglés).

Con referencia a sus clasificaciones, estas se establecen según el número de átomos de carbono y la localización espacial de los anillos. Según el número de átomos de carbono que conforman sus anillos, pueden ser divididos en alternantes como los que contienen solamente anillos bencénicos, y no-alternantes, los que presentan, además, anillos aromáticos distintos del benceno con menos o más de seis átomos de carbono, como por ejemplo el acenaftileno (Fig. 1.a) (ATSDR, 1995). La diversidad estructural de los no-alternantes es mayor que la de los alternantes. Los alternantes poseen igual distribución de carga, los no-alternantes poseen cierto momento dipolar (Harvey, 1998). Según la localización de sus anillos presentan tres arreglos, en forma lineal y en forma de clóster o agrupada y angular (Fig. 1.b) (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

Cabe señalar que, al igual que el benceno, la energía de estabilización de los HAP está determinada por la energía de resonancia de la conjugación de los tres pares de electrones π alrededor de los seis átomos de carbono en sus anillos. Es así como las propiedades químicas de los HAP son función de la localización de los “sextetos aromáticos”, definidos como el máximo número de electrones que ocupan los tres orbitales enlazantes del benceno, de esta manera el benceno tiene una capa de orbitales moleculares llena lo que le confiere una alta estabilidad. Los sextetos son formados por tres pares de electrones π en un mismo anillo, los otros anillos, en los que no se formen sextetos, son identificados con dobles enlaces. A mayor número de sextetos más estable será el HAP. Esto es evidente para los anillos localizados de forma lineal ya que sólo se forma un sexteto y poseen mayor carácter olefínico, por lo que su estabilidad disminuye al aumentar el número de anillos (Fig. 2.a); para los anillos formados por uniones angulares se forman más de dos sextetos favoreciendo su estabilidad con el aumento del número de anillos (Fig. 2.a). Sin embargo, las formas resonantes de los HAP no son equivalentes, como en el caso del benceno (Fig. 2.b), lo que se ve reflejado en sus propiedades químicas. La regla del sexteto predice la reactividad química y la regioselectividad de las reacciones, como la cicloadición Diels – Alder. Para que la reacción sea favorable debe originar al menos un

sexteto aromático. Para los HAP con varios lugares favorables para la adición, el sitio de reacción será el que forme el máximo número de sextetos aromáticos (Harvey, 1998).

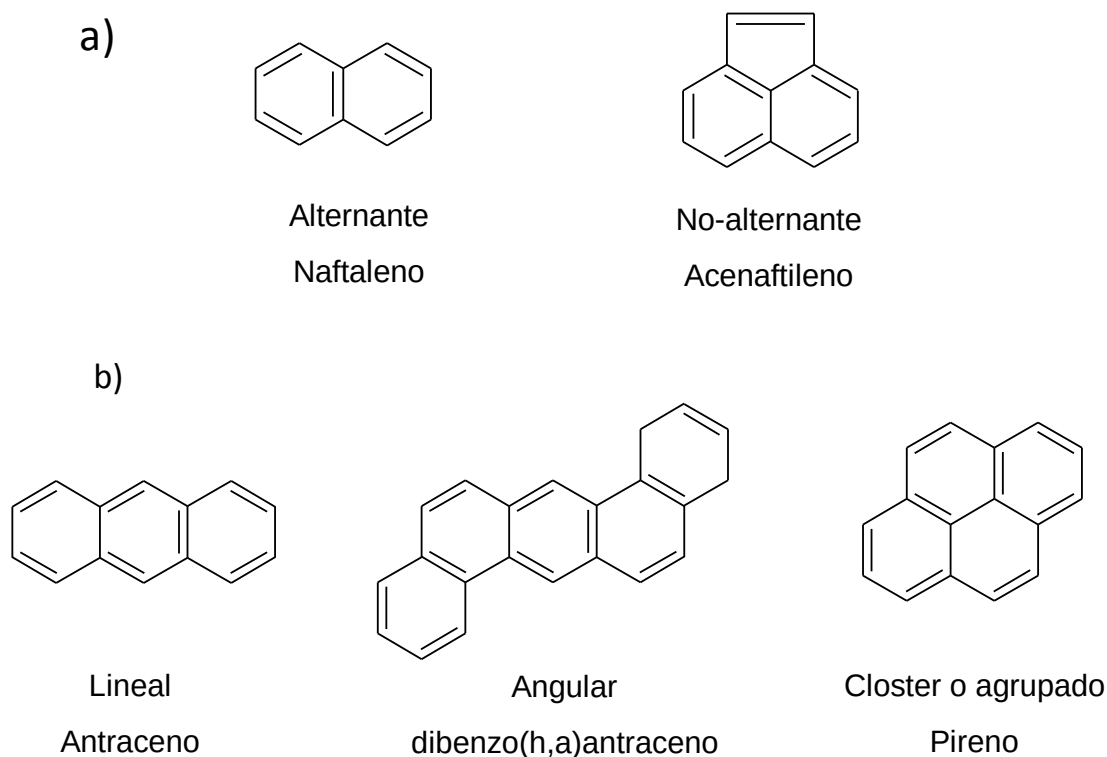


Figura 1. Clasificación de HAP según: a) el número de átomos de carbono y b) según la localización de sus anillos

Algunos HAP contienen enlaces que parecen dobles enlaces localizados más que enlaces aromáticos y por lo tanto sufren reacciones de adición y otras reacciones características de las olefinas. Tal es el caso del antraceno y el fenantreno, cuyos anillos presentan una reactividad muy diferenciada; para el antraceno el anillo central es particularmente muy reactivo, por ejemplo, en las reacciones de adición los anillos laterales mantienen su aromaticidad formando un sexteto cada uno, lo que favorece la reacción (Fig. 2.c). En el caso del fenantreno también el anillo central es el más reactivo por la presencia de un doble enlace localizado en éste y la formación de sextetos en los anillos laterales (Seyhan, 2000). Existe otro grupo de HAP que poseen sólo sextetos aromáticos sin anillos con dobles enlaces, se dice que son completamente bencenoides y tienen muy baja reactividad (Harvey, 1998).

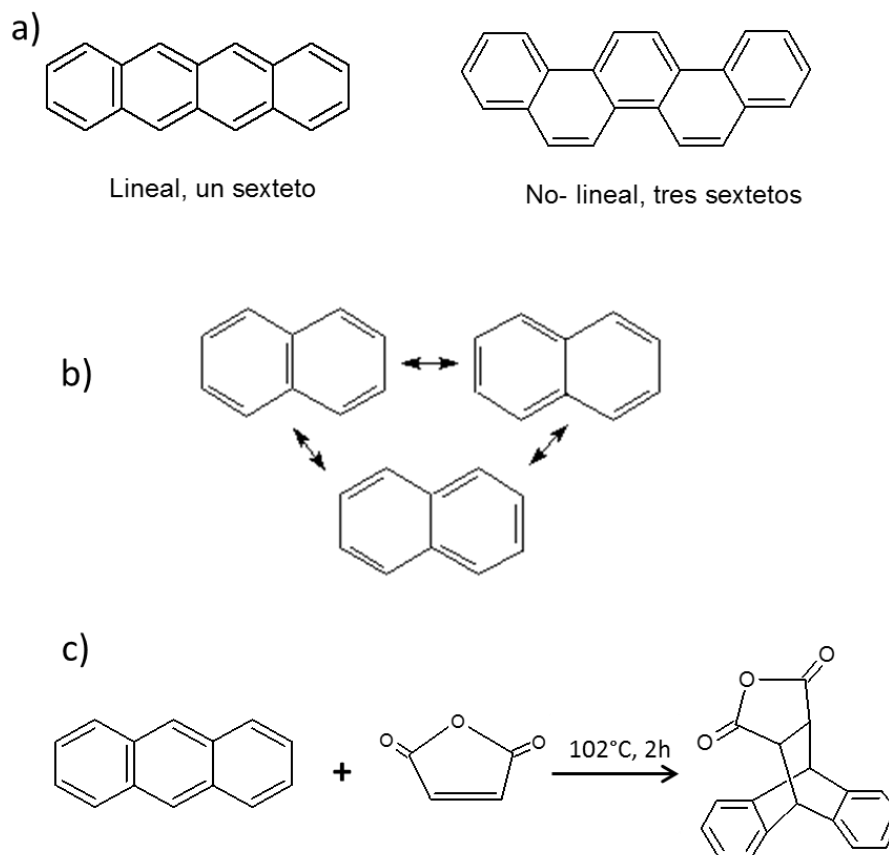


Figura N ° 2: a) formas lineal y no-lineal, b) formas resonantes para el naftaleno c) reacción Dies- Alder para el antraceno (Modificado de Seyhan, 2000)

En el ambiente, los HAP reaccionan química y fotoquímicamente formando algunos productos menos tóxicos para el ser humano y otros de mayor toxicidad como los nitro-HAP. Las vías principales para la degradación de HAP en la atmósfera son las reacciones con óxido de nitrógeno y azufre, reacciones fotoquímicas y reacciones con contaminantes secundarios en el aire, producidos por fotólisis. Los HAP reaccionan con estos compuestos mediante sustituciones electrofílicas, éstas proceden principalmente sobre los HAP alternantes, por un mecanismo SE_2 , que involucra el ataque inicial de un ión electrófilo o especie cargada positivamente, formando un ión arenio o un sigma-complejo. Este intermediario se convierte a un producto más estable al perder un protón, formando un compuesto sustituido. De esta manera se originan productos de nitración, sulfonación, alquilación, halogenación, entre otros (Harvey 1998). Se conoce que los nitro-HAP son altamente tóxicos y se forman en el proceso de combustión

(Harvey, 1998) pudiendo estar presentes tanto en fase gaseosa como en particulada (Baek 1991).

Inclusive, los HAP pueden sufrir reacción de adición nucleofílica, reacción con radicales libres, arreglos termales estructurales. Una de la más importante es la reacción de oxidación, tanto para el proceso de bioactivación de los HAP a formas carcinogénicas, como para su degradación en el ambiente. Estos compuestos son susceptibles a varios mecanismos de ataque oxidativo produciendo diversos derivados oxidados (Harvey, 1998).

Tal como se mencionó, los HAP presentes en el ambiente son inactivos y no producen carcinogénesis sino hasta ingresar en el organismo, porque se transforman por procesos metabólicos en especies carcinógenas. Este proceso metabólico consiste en aumentar la solubilidad del hidrocarburo y hacerlo biodisponible. La primera fase del proceso es la oxidación del hidrocarburo aromático policíclico catalizada por enzimas de la familia del citocromo P-450 y la hidroxilación catalizada por el epóxido de la hidrolasa (Fig. 3.a). Estas son reacciones de adición electrofílica que producen dioles epóxidos, los cuales son hidrofílicos. Las nuevas especies son más reactivas hacia el ADN y las proteínas, ya que se enlazan a las partes nucleofílicas de estas macromoléculas formando aductos. Estos aductos producen daños en la estructura de la proteína o el ADN causando mutaciones y carcinogénesis (Fig. 3.b). El benzo(a)pireno es uno de los HAP de mayor carcinogénesis porque su producto hidrolizado posee mayor tiempo de vida medio (8 min) que otros HAP, por lo cual tiene más probabilidad de formar el aducto con las proteínas o el ADN (Skupinska et al., 2004).

Con respecto a sus propiedades físico-químicas los HAP se diferencian en tres grupos: aquellos que poseen tres o menos anillos, conocidos como HAP de baja masa molecular; aquellos que poseen cuatro anillos, conocidos como HAP de mediana masa molecular; y aquellos que poseen más de cuatro anillos, conocidos como HAP de alta masa molecular (ATSDR, 1995; Baird, 2001; Nollet 2007). Estas propiedades determinan el comportamiento de cada compuesto en los distintos compartimientos del sistema superficial.

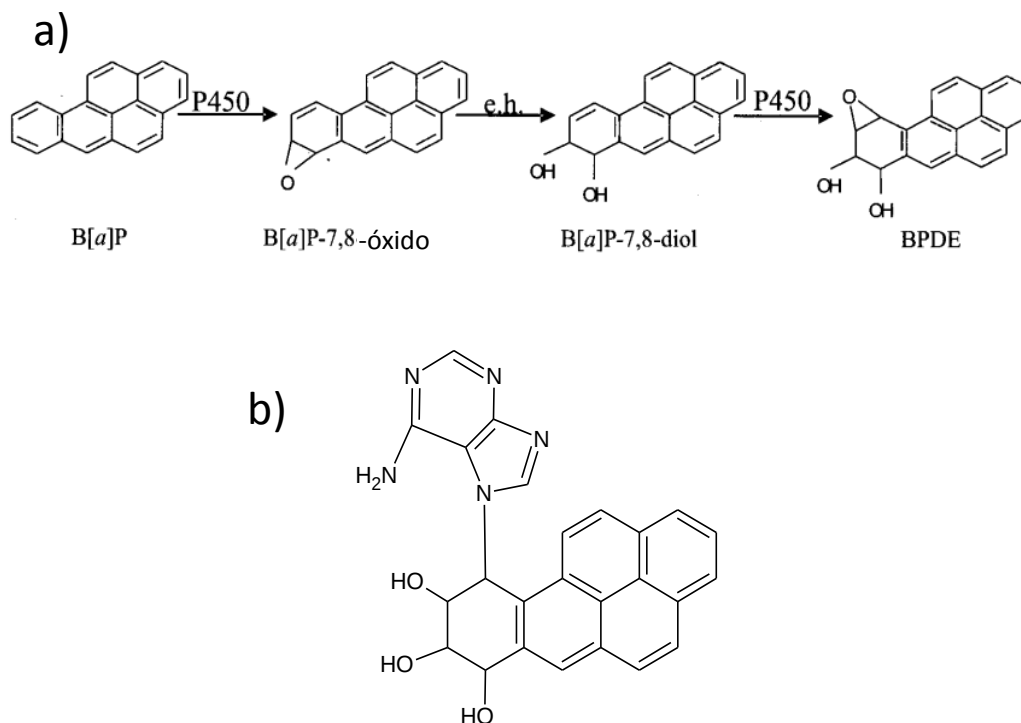


Figura N° 3: a) Activación carcinogénica del Benzo(a)pireno, b) Estructura del aducto de Benzo(a)pireno con Adenina, e.h.: epóxido de hidrolasa, BPDE: (7R, 8S)-dihidróxi-(9S,10R)-epóxi-7,8,9,10-tetrahidrobenzo(a)pireno (Tomado de Skupinska et al., 2004)

La tabla 1, muestra algunas propiedades para los 16 compuestos señalados por la EPA-USA como contaminantes prioritarios y de mayor impacto ambiental. Son poco volátiles y poco solubles en agua, la solubilidad en agua disminuye al aumentar el número de anillos aromáticos, poseen un carácter más bien lipofílico. Los HAP son compuestos sólidos en condiciones ambientales, incoloros o de color blanco o amarillo pálido. Son altamente termo y fotosensibles (Skupinska et al., 2004). La velocidad de la degradación fotoquímica depende íntimamente del sustrato en el cual se encuentra el hidrocarburo, siendo más estable cuando está sorbido sobre material particulado como cenizas o cenizas volantes que sólo en solución acuosa, o sorbido sobre sílica gel o alúmina (Baek 1991). A medida que aumenta la masa molecular la resistencia a la oxidación y a la reducción aumenta (Skupinska et al., 2004).

Tabla N° 1: Propiedades fisicoquímicas para los 16 HAP prioritarios (datos tomados de la ATSDR, 1995)

HAP	Fórmula Química	Número de anillos	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Presión de vapor (mmHg)	Solubilidad en agua (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}
Bajo peso molecular						
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	2	128,17	7,5x10 ⁻¹	31	3,36
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	3	152,20	2,9x10 ⁻²	16	4,03
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	4,5x10 ⁻³	3,8	3,55
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	3	166,20	3,2x10 ⁻⁴	1,98	4,18
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	3	178,20	6,8x10 ⁻⁴	1,20	4,57
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	3	178,20	1,7x10 ⁻⁵	7,6x10 ⁻²	4,54
Mediano peso molecular						
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	5,0x10 ⁻⁶	0,26	5,22
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4	202,30	2,5x10 ⁻⁶	7,7x10 ⁻²	5,18
Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	4	228,29	2,2x10 ⁻⁸	1,0x10 ⁻²	5,91
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	6,3x10 ⁻⁷	2,8x10 ⁻³	5,91
Alto peso molecular						
Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,30	5,0x10 ⁻⁷	1,2x10 ⁻³	6,50
Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,30	9,6x10 ⁻¹¹	7,6x10 ⁻⁴	6,20
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,30	5,6x10 ⁻⁹	2,3x10 ⁻³	6,50
Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	5	278,35	1,0x10 ⁻¹⁰	5,0x10 ⁻⁴	6,20
Benzo[g,h,i]perileno	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	1,0x10 ⁻¹⁰	2,6x10 ⁻⁴	7,10
Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	6	276,30	1,0x10 ⁻¹¹	6,2x10 ⁻²	6,50

Adicionalmente, dependiendo de su carácter aromático, absorben la luz ultravioleta y de esta manera cada isómero produce un espectro de absorbancia UV característico, el cual permite su identificación con técnicas analíticas apropiadas. Muchos son fluorescentes emitiendo a una longitud de onda característica cuando son excitados (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

Una vez descritas las características químicas y físicas de los HAP, es importante ahora enumerar las principales fuentes de estos compuestos. Ellas son de origen pirogénico, petrogénico y biológico. Los HAP pirogénicos son formados cuando la materia orgánica es pirolizada, es decir, es expuesta a altas temperaturas bajo condiciones de muy baja cantidad de oxígeno o nada de este. La pirólisis puede ser intencional, como el craqueo de petróleo o la destilación del carbón en coque y alquitrán. También, puede ser no-intencional como producto secundario de la combustión incompleta de motores que emplean combustible derivado del petróleo y en procesos de quemas de madera e incendios forestales. La temperatura en este proceso va de 300°C a 1200°C (Abdel-Shafy y Mansour, 2015).

Ahora bien, para entender el origen petrogénico de los HAP recuérdese que también se forman a bajas temperaturas (100°C-150°C), como en procesos de maduración natural de materia orgánica y los procesos de formación y maduración de crudo y carbón, estando presentes naturalmente en estos compuestos. Por consiguiente, la fuente petrogénica se deriva de la contaminación por derrames de petróleo y vertidos por transporte de estos productos o procesos relacionados que no involucren altas temperaturas. Por último, su fuente puede ser biológica ya que ciertas plantas y bacterias pueden sintetizarlos o formarse durante la degradación de la materia vegetal (Abdel-Shafy y Mansour, 2015). Ejemplo de esto, es la producción diagenética de fenantreno y criseno, derivados de la aromatización de triterpenoides pentacíclicos originados de plantas terrestres (Holland y Turekian, 2003). Otra fuente son los hongos ya que 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).

Una vez descritas las principales características químicas y físicas de los compuestos de interés, se exponen a continuación conceptos básicos sobre el carbón y su proceso de formación para entender cómo se forman los diferentes HAP dentro de su estructura.

CARBÓN Y PROCESOS QUE LO FORMAN

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). Los carbones son usualmente clasificados como húmico y sapropélico. Los húmicos son derivados de restos de plantas vasculares y los sapropélicos se forman de lodos orgánicos de grano fino. Hay dos procesos en la formación de los carbones húmicos: turbificación, seguida por carbonificación. La carbonificación se divide a su vez en temprana o carbonificación bioquímica (asociada a la diagénesis) y tardía o carbonificación geoquímica (asociada a la catagénesis). La carbonificación geoquímica, es el resultado del incremento de temperatura y en menor extensión de la presión. El límite entre estos dos estados de carbonificación no se distingue. En vez de madurez, en los carbones, se emplea el término de rango. A medida que incrementa el rango, los productos de los estados de carbonificación de carbón húmico se llaman: turba, lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso alto en volátil, medio volátil, bajo volátil y antracita (Killops y Killops, 2005).

El lignito es el rango del carbón producto de la diagénesis, contiene 50 - 70% de carbono y 5 - 7% de hidrógeno; las unidades aromáticas son una parte importante de la estructura, también contiene material orgánico refractario inalterado como, celulosa, hemicelulosa y restos de lignina, reflejando bajo grado de carbonificación (Killops y Killops, 2005; Kalaitzidis et al., 2006). Entre los grupos funcionales se encuentran, grupos metilenos, metoxílicos, carbohidratos, carbonos aromáticos, fenólicos, cetonas y aldehídos. Presentan predominancia de compuestos alifáticos seguidos por carbohidratos y carbonos aromáticos (Kalaitzidis et al., 2006). Contiene abundancia de grupos nafténicos y pequeñas cantidades de sustancias volátiles y metales de baja masa molecular, encapsulados dentro de estructuras resistentes ayudando a su preservación durante la diagénesis (Kiden et al., 2008).

En los carbones de mayor rango, como el carbón sub-bituminoso y bituminoso, prevalecen las estructuras fenólicas (Hatcher y Clifford, 1997). La carbonificación del lignito al rango de bituminosos 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). 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 la continua eliminación de grupos funcionales y el crecimiento de núcleos aromáticos a partir de estructuras ciclo-alquílicas, así como la condensación entre núcleos aromáticos individuales (Fig. 4) (Killops y Killops, 2005).

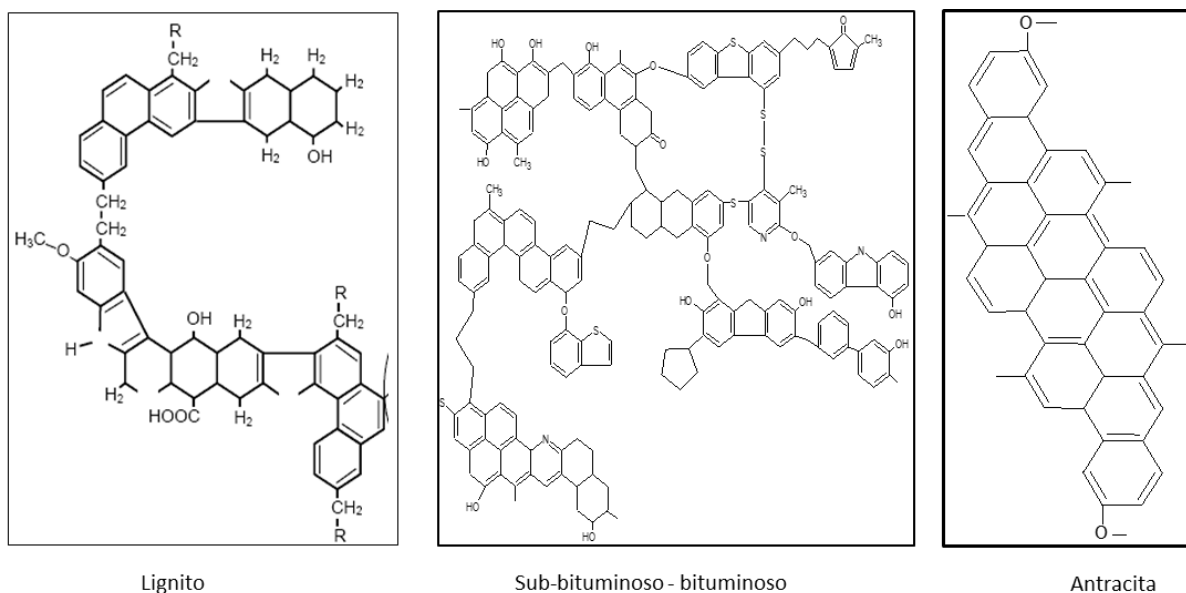


Figura N° 4: Estructura química hipotética de los carbones en distintos rangos

No obstante, la estructura del carbón puede simplificarse a un sistema de dos componentes: una mezcla compleja de pequeñas moléculas ocupando los intersticios (fase móvil o soluble) de una red macromolecular no cristalina (fase insoluble), algunas de estas físicamente atrapadas y no extraíbles por solventes orgánicos comunes. La fase extraíble posee un carácter más alifático que la fase no extraíble (Given, 1987), ambas fases contienen HAP (Laumann, et al., 2011). 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; Stout y Emsbo-Mattingly, 2008). Las estructuras aromáticas están unidas por enlaces etéreos o metilénicos, las cadenas alifáticas consisten principalmente de grupos metilo y en menor proporción de etilo propilo y butilo. El promedio de

anillos aromáticos por unidad estructural está entre 3 y 5, encontrándose también unidades aisladas de 10 anillos. Al aumentar el proceso de carbonificación y por lo tanto el rango del carbón, el número de anillos condensados aumenta de 3 a 4 en los de bajo rango llegando hasta 30 en la antracita. El largo de las cadenas alifáticas que unen la estructura también disminuye (Achten y Hofmann, 2009).

La madurez del carbón se mide experimentalmente determinando su contenido maceral. Los macerales son los restos preservados de material vegetal. 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).

Los tres grupos de macerales exhiben diferentes propiedades ópticas bajo luz transmitida y reflejada. 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). El parámetro que se emplea como indicador de la madurez es la reflectancia en aceite (R_o), 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 (Fig. 5) (ISO 7404/5).

Uno de los puntos de partida de la presente investigación es que el tipo y rango del carbón influyen la composición y concentración de la fase móvil, la cual se presenta más abundante en carbones que se encuentran en madurez cercana a ventana de petróleo (Achten y Hofmann, 2009) además, es expulsada al ambiente durante los tratamientos térmicos del carbón. Por lo que a continuación se describe el comportamiento de los HAP en la fase móvil asociada a los distintos rangos del carbón, lo que luego permitirá entender lo que sucede en los procesos de combustión y los cambios que esta experimenta con el calentamiento del carbón.

RANGO	Ro %	M. VOL %	CARBÓN %	Humedad %	Valor Cal. BTU	Aplicabilidad de diferentes parámetros de rango		
TURBA	0,2	68						
		64	60	75				
LIGNITO	0,3	60						
		56		35	7200			
		52						
SUB- BIT	0,4	48	71	25	9900			
		44						
C	0,5							
		44	77	8-10	12500			
B	0,6							
		40						
		36						
A	0,7							
		32						
		28	87		15500			
BIT. MEDIO VOL.	1,2							
		24						
		20						
BIT. BAJO VOL.	1,6							
		16						
		12						
SEMI- ANTRA.	2,0							
		8	91		15500			
ANTRA.	3,0							
		4						
META.A.	4,0							

Figura N° 5: Tabla resumen de los parámetros de madurez evaluados por la ASTM (Modificado de Teichmüller y Teichmüller citado en Kalkreuth, 2007)

DISTRIBUCIÓN DE HAP EN CARBONES DE DIVERSOS RANGOS Y ORIGEN

Los HAP presentes en la fase móvil de la estructura carbonosa son de interés particular ya que ellos pueden ser liberados al ambiente con mayor facilidad que aquellos presentes en la red macromolecular del carbón. Radke et al. en 1980 (citado en Laumann et al., 2011) fueron unos de los primeros en estudiar los HAP presentes en la fase móvil del carbón; encontrando que la tendencia en la concentración y composición de HAP no es unísona con las variaciones en el rango del carbón y más bien, estos parámetros disminuyen con el progreso de la carbonificación. Otros estudios (Zhao et al., 2000; Chen et al., 2004; Xue et al., 2007; Stout y Emsbo-Mattingly, 2008; Wang et al., 2010; Laumann et al., 2011; Dong et al., 2012; Ribeiro et al., 2012; Meyer et al., 2013; Wang y Liu, 2015; Salazar, 2016) han investigado los HAP en carbones de diversas cuencas, haciendo énfasis principalmente en la influencia del rango y el origen con la concentración y composición de los HAP. Un resumen de los aspectos más relevantes de estos estudios es presentado en la tabla 2:

Considerando los procesos químicos que ocurren durante la carbonificación se debería esperar una relación sistemática entre el % de HAP extraíble y la madurez del carbón, sin embargo esto no es así. Varios de los estudios presentados en la tabla N° 2 (Stout y Emsbo-Mattingly, 2008; Wang, et al., 2010; Laumann, et al., 2011; Meyer et al., 2013; Wang y Liu 2015), reportan que el %HAP extraíble describe una curva en forma de campana (forma gaussiana) al graficarlo contra el rango del carbón (Fig. 6), con un máximo para valores de reflectancia (R_o) cercanos a 1%. Este comportamiento es observado para carbones de la misma cuenca como para los de cuencas de origen distinto y se cree que está asociado al proceso de carbonificación natural.

En el carbón, la fase móvil enriquecida en pequeñas moléculas enlazadas por enlaces etéreos es craqueada a medida que avanza el proceso, lo que aumenta el rendimiento de los HAP a medida que el rango avanza de lignito a sub-bituminoso (Stout y Emsbo-Mattingly, 2008). Siguiendo el proceso de carbonificación, al llegar a la temperatura de ventana de petróleo ocurre una máxima expulsión (en carbones bituminoso alto volátil) e inicia el proceso reverso, originado por una competencia entre las reacciones de depolimerización (craqueo) y condensación; ésta última, reduce el rendimiento de la fracción de hidrocarburos extraíbles ya que su velocidad se coloca ligeramente por encima del proceso

Tabla N° 2: Estudio realizados sobre la fracción extraíble del carbón, Concentración y distribución de HAP

LOCALIDAD	TIPO DE MUESTRA	DISTRIBUCIÓN HAP	%HAP extraíble	REFERENCIA
USA, Kentucky	Bituminoso A.V. Bituminoso B.V.	Abundancia de HAP de 2 anillos en bituminoso bajo volátil	Mayor concentración en el Bituminoso alto volátil: 6,38 mg/Kg	Zhao et al. (2000) 8 muestras
China	Antracita	Ligera mayor proporción de HAP de 4-6 anillos. Se detectan varios HAP de 6 anillos por debajo del 5%	2,514 mg/Kg	Chen et al. (2004) 1 muestra
China	Bituminoso	Abundancia de HAP de bajo peso molecular	Hasta 69,64 mg/Kg	Xue et al. (2007) 16 muestras
USA *	Lignito Sub-bituminoso Bituminoso A.V. Bituminoso M.V. Bituminoso B.V. Antracita	Abundancia de HAP de 2 anillos en alto rango y de 4-6 anillos en carbones de bajo rango	Forma de campana con un máximo en Bituminoso A.V. (11 mg/Kg) y disminuye hacia los de mayor rango	Stout y Emsbo-Mattinglyn (2008) 15 muestras
China	Lignito Bituminoso Coque	Predominio de HAP de 4-6 anillos en lignitos a bituminosos Predominio de HAP de 2 anillos en antracitas y coque.	Forma de campana con un máximo en el rango de Bituminoso (29,30 mg/Kg), carbones de diferente origen	Wang et al. (2010) 14 muestras
USA	Bituminoso Antracita	Carbones de diferente origen		
Alemania *	Sub-bituminoso a antracita	Antracitas de la misma cuenca, mayor contenido de HAP de alto peso molecular	Distribución de forma de campana con un máximo en R ₀ 1% (2000 mg/Kg HAP total). Solo para una cuenca de Alemania	Laumann et al. (2011) 51 muestras
Australia*	Bituminoso	sin tendencia predominante		
Polonia	Sub-bituminoso a antracita	Mayor abundancia de HAP de 2-3 anillos al aumentar el rango		
Indonesia	Sub-bituminoso a antracita	Mayor abundancia de HAP de 2-3 anillos al aumentar el rango		
Sur-áfrica	Bituminoso	sin tendencia predominante		
USA *	Sub-bituminoso a bituminoso	sin tendencia predominante		
Ucrania	Bituminoso	Mayor abundancia de HAP de 2-3 anillos al aumentar el rango		

Tabla N° 2: Continuación...

LOCALIDAD	TIPO DE MUESTRA	DISTRIBUCIÓN HAP	%HAP extraíble	REFERENCIA
China	Lignito Bituminoso	Abundancia de HAP de 4-5 anillos	Mayor %HAP en Bituminoso, 40,62 mg/Kg	Dong et al. (2012) 3 muestras
Portugal	Antracita	Abundancia de HAP de 2-3 anillos	Hasta 0,16 mg/Kg	Ribeiro et al. (2012) 12 muestras
Alemania*	Lignito a antracita	Lignito, no presenta una tendencia predominante. Antracita, mayor abundancia de HAP de 3 anillos seguida de 4 anillos	Distribución de forma gaussiana con máximo hacia el carbón bituminoso (79,9 mg/Kg) para la cuenca de Alemania.	Meyer et al. (2013) 8 muestras
Indonesia Polonia Sur África Escocia	sub-bituminoso bituminoso bituminoso bituminoso	bituminosos y sub-bituminosos, mayor abundancia de HAP de 2 anillos		
China manto de carbón alterado por dique ígneo	Bituminoso alto volátil a antracita	Abundancia de HAP de 2 anillos en alto rango y de 4-6 anillos en carbones de bajo rango	Distribución de forma gaussiana con máximo hacia el carbón bituminoso (28,7 mg/Kg)	Wang y Liu (2015) 13 muestras
Venezuela	Bituminoso alto volátil	Abundancia de HAP 3-4 anillos	---	Salazar (2016) 1 muestra

* cuencas distintas; A.V.: alto volátil, M.V.: medio volátil, B.V: bajo volátil

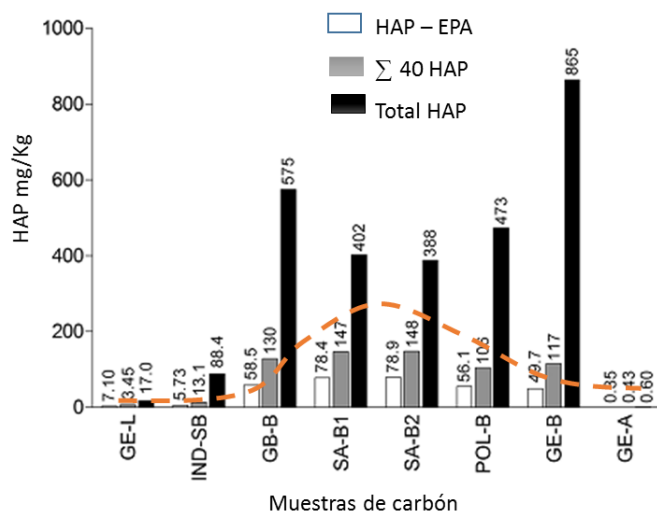


Figura N° 6: Contenido de HAP-EPA, Σ40-HAP y HAP total, para muestras de carbón en el rango de lignito a antracita (tomado de Meyer et al., 2013)

de depolimerización que libera HAP por craqueo, formándose fases de mayor tamaño menos solubles en carbones bituminosos de medio a bajo volátil. De esta manera, parece ser que el %HAP extraído es una función del rango (Stout y Emsbo-Mattingly, 2008).

Conviene destacar que la distribución en forma gaussiana no siempre se ha observado (Achten y Hofmann, 2009; Laumann, et al., 2011). Estas discrepancias permiten pensar que las diferentes tendencias en el % HAP extraíble no son únicamente función del rango del carbón, sino también del origen. Un ejemplo de esto se refleja en el trabajo de Chen et al. (2004); estos autores determinan que para muestras de antracita el valor del %HAP extraíble es mayor que para carbones del rango bituminoso presentes en otras cuencas de China. Lo cual sugiere que no siempre hay una relación entre la cantidad de HAP extraíbles y el rango ya que el %HAP puede variar para carbones de semejante madurez lo que indica que este parámetro podría estar muy relacionado con las características orgánicas del carbón, tales como el contenido maceral. Otro ejemplo lo encuentran Laumann, et al. (2011), en las cuencas de USA; en estas cuencas todos los carbones tienen similar % de HAP en el rango de Ro entre 0,6% a 1,5 %, y presenta los valores más bajos en %HAP de los carbones que estudiaron. Los carbones de Ucrania, por el contrario, pertenecen a una misma cuenca, poseen rangos muy similares de Ro y presentan una alta dispersión en los valores del % HAP. Es decir, carbones de igual o diferente rango pero mismo origen pueden presentar diferentes o similares %HAP. Los resultados anteriores permiten inferir que hay que conocer, para complementar estos datos, los procesos geológicos que afectaron estas cuencas y que marcaron diferencias composicionales locales en sus carbones.

Según estas investigaciones, no sólo cambia el %HAP extraíble con el rango del carbón sino también los patrones de distribución de HAP individuales. Durante la carbonificación los patrones de HAP cambian debido a que se originan productos de mayor estabilidad termodinámica a expensas de compuestos menos estables (Achten y Hofmann, 2009; Stout y Emsbo-Mattingly, 2008). Las reacciones de condensación, aromatización, desmetilación y deshidroxilación, durante la carbonificación, causan un incremento en la concentración de HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos), y disminución en su grado de alquilación (Laumann et al., 2011). En la tabla N° 2, los patrones de distribución de HAP muestran que existe una tendencia de predominancia de HAP de 4 a 6 anillos (de alta masa molecular), en carbones de bajo rango, hacia HAP de 2 a 3 anillos (de baja masa

molecular), en carbones de alto rango.

Esta reducción de masa molecular de la fase extraíble, con el aumento del rango del carbón, concuerda con lo planteado por Stout y Emsbo-Mattingly (2008), quienes concluyen que con el avance en la madurez del carbón hay un incremento en las reacciones de condensación de la red macromolecular mientras que progresivamente más moléculas pequeñas y termodinámicamente más estables comprenden la fase móvil, culminando en metano en los carbones de alto rango. Por otro lado, Zhao et al. (2000), atribuyen la disminución de masa molecular del producto extraíble a la porosidad del carbón. Indican que al disminuir la porosidad con el aumento del rango no es posible extraer del carbón HAP de más de 3 anillos.

Así mismo, naturalmente algunos HAP individuales son más abundantes en carbones de bajo rango por ser característicos de ciertos ambientes de depositación, siendo luego alterados en procesos avanzados de carbonificación. Estos son fácilmente extraíbles en la fase móvil. Por ejemplo perileno y reteno, los cuales se asocian a un carácter petrogenético en carbones de bajo rango; el perileno es derivado de sedimentos recientes y de origen biológico, reflejando que es preservado durante la diagénesis temprana pero es alterado al avanzar el proceso de carbonificación (Stout y Emsbo-Mattingly, 2008).

Sin embargo, esta tendencia no es siempre igual, por ejemplo Lauman et al. (2011), encuentran un comportamiento opuesto en antracitas de orígenes distintos. También Chen et al. (2004), determinan predominio de HAP de 4-6 anillos sobre los de 2-3 anillos en muestras de antracita. Así mismo, Meyer et al. (2013), observan en la antracita un predominio de HAP de mediana masa molecular (3-4 anillos). Según Achten y Hofmann (2009), en carbones de alto rango puede ocurrir un aumento de HAP de 6 anillos, al menos parcialmente, a expensas de los HAP de 2-6 anillos debido a reacciones de fragmentación y rearreglo. Este proceso puede ser el responsable de la disminución de la concentración total de HAP de 2-6 anillos en la antracita, por ejemplo y concuerda con el aumento en el contenido de carbón y el grado de aromatización durante la carbonificación. Sin embargo, este postulado no es cónsono con el hallazgo de Zhao et al. (2000) sobre la disminución de porosidad en carbones de alto rango, lo que implica que hay una escasa probabilidad de extraer los HAP de mayor tamaño formados durante la carbonificación. Por tal motivo, faltan evidencias que puedan explicar este comportamiento

y más estudios en muestras de carbón de alto rango en distintas localidades a nivel mundial para comparar si el origen puede influir en esta tendencia.

Otros factores también parecen afectar la distribución de los HAP en la fase móvil del carbón. Zhao et al. (2000) infieren que el contenido de HAP en carbones bituminosos alto volátil depende del contenido de cenizas. A mayor contenido de cenizas en el carbón se obtiene mayor contenido de HAP de 2 anillos en la fracción soluble. Ellos inicialmente asocian este resultado a que los carbones con más cenizas son más friables lo que aumentaría el área superficial del proceso de extracción. Sin embargo, en el carbón de bajo contenido de cenizas el contenido de HAP de 3 anillos es significativo, lo que les permite concluir que la materia mineral puede influir en el tipo de HAP formado en el carbón.

Estos resultados pueden complementarse con el estudio de Li en el 2007, quién también argumentó que las especies metálicas presentes en el carbón, parecen cambiar la composición aromática/alifática en el bitumen o alquitrán durante el calentamiento. Sus experimentos mostraron que, por ejemplo, grupos como el $-\text{COONa}$ o $-(\text{COO})_2\text{Ca}$ en el carbón pueden comportarse de manera diferente de aquellos presentes en sales simples como los acetatos. Los grupos de $-\text{COONa}$ en el carbón son distribuidos desordenadamente y así aislados unos de otros, mientras que las moléculas de las sales de acetato de sodio son enlazadas juntas a través de fuerzas iónicas en un cristal. Se conoce que el carboxilato, en el carbón, puede sufrir descomposición a temperaturas relativamente bajas. Con la liberación de CO_2 , el Ca, originalmente asociado al $-\text{COO}$ en la matriz del carbón, puede ser enlazado directamente a la estructura del carbón o material carbonáceo (-MC). Los nuevos enlaces Ca-MC 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 (Li, 2007). Es por ello que la materia mineral puede afectar los procesos que ocurren durante la maduración del carbón.

Otro factor que parece influir en los resultados de la distribución de HAP es su contenido maceral. Por ejemplo, Laumann et al. (2011) determinaron que la mayor concentración de HAP de alto peso molecular, 5-6 anillos, se presenta en muestras de carbón bituminoso con alto contenido de inertinita; dos localidades diferentes, Polonia y Sur África, presentan este comportamiento. Esta característica puede estar influenciada por la aromaticidad del maceral. Con respecto a esto, se conoce que la

aromaticidad de los macerales de carbones de diferentes rangos es variable y en carbones del mismo rango el orden de aromaticidad es inertinita > vitrinita > liptinita (Achteman y Hofmann, 2009). La alta aromaticidad puede proporcionar, a la fase soluble, condensados aromáticos de mayor tamaño.

Así mismo, la influencia marina durante la depositación de la materia orgánica parece condicionar el contenido de HAP en el carbón resultante. Ejemplo de esto es el trabajo de Meyer et al. (2013), en el cual los carbones bituminosos parálicos, formados en ambientes con influencia marina, muestran una distribución de mayor abundancia de HAP de 2 anillos. Los bituminosos límnicos, formados en ambientes con influencia sólo de aguas dulces, no muestran una preferencia pero si una ligera abundancia de 2-4 anillos sobre los de 5 anillos. Los carbones límnicos presentan mayor abundancia de HAP de alta masa molecular que los parálicos. El contenido de azufre en los carbones también condiciona la presencia o formación de HAP debido a la presencia de enlaces disulfuro entre las unidades aromáticas, lo que produce una disminución del contenido de HAP en carbones con alto % de S (Wang et al., 2010). Estos estudios revelan la importancia de la historia de carbonificación en la distribución de HAP más que el rango, sobre todo para los carbones de mayor madurez.

Recientemente, Wang y Liu (2015) analizaron 13 muestras a lo largo de un contacto entre un manto de carbón con un dique ígneo. El carbón presenta diversos grados de alteración, desde un carbón bituminoso alto volátil inalterado hasta antracita. El %HAP extraíble aumenta con el rango presentando un máximo en bituminoso bajo volátil a 1,6 % de Ro. En las muestras más próximas al contacto con el dique se observa una abundancia de HAP de 2-3 anillos y ausencia de HAP de 4-6 anillos. En las más alejadas predominan los HAP de 4-6 anillos. Esta situación geológica es una muy buena oportunidad para evaluar lo que está sucediendo con los HAP dentro de la estructura del carbón al avanzar el proceso de maduración, ya que los cambios de la concentración de HAP se miden sobre una misma matriz carbonácea. Es decir, este set de muestras parten de un mismo origen y la evolución de los macerales y compuestos orgánicos presentes en la estructura del carbón son los que condicionan la distribución de los HAP durante el calentamiento, sin alteraciones locales por cambios geológicos, o de edad, por ejemplo. Sin embargo, la rápida velocidad de calentamiento con la cual ocurre este proceso de maduración, por el efecto de la intrusión ígnea, puede afectar la correlación con el comportamiento natural en un proceso de lento calentamiento. No obstante, estos resultados se compaginan con lo obtenido en otras investigaciones para carbones de una misma cuenca, por ejemplo con los reportados

por Laumann et al. (2011).

En conclusión, aún hay ambigüedad entre lo que se maneja sobre la distribución y concentración de los HAP en los distintos rangos del carbón. La influencia de varios factores es lo que no permite plantear una tendencia de distribución, lo que conlleva a pensar que hacen falta más estudios para dar un soporte estadístico a cualquier aseveración sobre este tema. Por tal motivo, los estudios deben ir dirigidos a evaluar el contenido de HAP en más tipos de carbones de orígenes y edades diferentes, por ejemplo en Latinoamérica no hay datos publicados y al mismo tiempo se debe evaluar el contenido de macerales para poder correlacionar las semejanzas que puedan encontrarse.

La importancia de conocer sobre la concentración y distribución de HAP en el carbón radica en que durante los procesos de combustión la fase móvil es inicialmente liberada al ambiente y además es punto de partida de las reacciones que ocurren al aumentar la temperatura. Por tal motivo, es posible que los productos de las reacciones de combustión estén condicionados a las abundancias originales de los HAP en el carbón, no sólo a la temperatura de combustión.

Por ello, en el capítulo siguiente se tratarán los aspectos relacionados a los procesos de combustión del carbón con énfasis en las emisiones de HAP.

CAPÍTULO II

En el siguiente capítulo será discutido el proceso de combustión espontánea del carbón, sus causas y mecanismos. Posteriormente se analizan los trabajos más relevantes y recientes sobre las emisiones de HAP provenientes de este proceso, evaluando su relación con el rango y el origen del carbón y la temperatura de combustión. Finalmente son descritos los mecanismos recientemente propuestos que explican la formación de HAP durante los procesos de combustión y pirólisis.

PROCESO DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA DEL CARBÓN Y MECANISMO DE REACCIÓN

La combustión espontánea del carbón representa un grave problema de salud, de seguridad por el colapso del terreno y de pérdida de recursos minerales. Entre los problemas de salud están las emisiones de compuestos orgánicos. Las emisiones de HAP a partir de la combustión espontánea de mantos de carbón representan el 55% en Asia, 18,8% en África, 8% en Norte América, 9,5% en Europa, 6% en Sur América y 1,5 % en Oceanía, del total de las emisiones a nivel global (Qin et al., 2014).

La combustión es la descomposición de materia orgánica en la presencia de oxígeno. Un contenido mínimo de oxígeno del 7% puede ser suficiente para mantener la oxidación y la quema del carbón (Kim, 2011). Si el carbón está estructuralmente fracturado la extensión de la oxidación es mayor. Los carbones de todos los rangos son afectados por esta reacción y el grado en el cual ocurre está influenciado por el rango, el contenido de pirita, el clima, la hidrología, y el área superficial que posee el carbón (Thomas, 2013).

La oxidación inicia cuando el oxígeno es absorbido dentro de la superficie del carbón en una reacción exotérmica. Si la cantidad de oxígeno libre es pequeña la reacción es lenta con poco aumento en la temperatura, pero si la cantidad de oxígeno que pasa sobre el carbón es muy grande cualquier calor producido puede ser disipado, la temperatura no aumenta y la oxidación procede en bajo nivel. Entre estas dos condiciones existe la situación donde la cantidad de oxígeno es suficiente para promover la

oxidación pero no suficiente para disipar el calor (Thomas, 2013).

En este momento puede iniciar la combustión espontánea si la velocidad de generación de calor excede la velocidad de disipación de calor. Todos los carbones son propensos a sufrir combustión espontánea pero los de bajo rango tienen más predisposición a auto calentarse. Cuando la temperatura del carbón aumenta la velocidad de combustión también aumenta, esto sugiere que la velocidad de oxidación se duplica por cada 10 °C de aumento de temperatura por lo menos hasta 100 °C (Thomas, 2013).

El proceso de combustión espontánea de carbón puede involucrar carbonización y por lo tanto formación de alquitrán. La carbonización es el proceso complejo en el cual la materia orgánica pierde hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, aumentando el contenido de carbono; es una forma de concentrar y purificar el carbón por desnaturalización de la materia orgánica con el calor, en la presencia de poco o nada de oxígeno (Thomas, 2013).

En el contexto del carbón, la carbonización consiste de cuatro etapas competitivas. Primero, el calor produce la destilación, del interior del carbón, de los hidrocarburos volátiles y semi-volátiles que se encuentran libres y móviles colocándolos en fase de vapor. En segundo lugar, la adición de más calor piroliza la fase de vapor, lo que significa que se rompen enlaces carbono-carbono para formar hidrocarburos gaseosos más ligeros o de menor masa molecular. Este proceso es catalizado por la presencia de superficies metálicas. La pirólisis también rompe moléculas térmicamente inestables de la matriz polimérica del carbón la cual puede craquearse posteriormente. En tercer lugar, la adición de calor ayuda a la pirosíntesis de moléculas grandes a partir de los pequeños fragmentos craqueados de reacciones anteriores, incrementando la red polimérica del carbón por la condensación de anillos aromáticos. Finalmente, la carbonización produce cuatro sub-productos: el coque, formado por compuestos de carbón termalmente estables enlazados al carbono grafitico, alquitrán, que es el líquido pirolítico condensado, la cenizas, que son la fase sólida del condensado, y los hidrocarburos gaseosos, metano, etano, acetileno, monóxido de carbono y otros (Kim, 2011).

En general, se ha reconocido ampliamente que los carbones de bajo rango son más susceptible a combustión espontánea que los de alto rango debido a que ellos tienen alto porcentaje de macerales reactivos como vitrinita y liptinita (Mastalerz, 2011). El grado de oxidación es determinado por el

contenido de macerales y materia mineral. La vitrinita se considera el maceral mas oxidable, no obstante en algunos carbones ricos en inertinita se ha observado una alta predisposición a sufrir combustión espontánea (Thomas, 2013). Ha sido demostrado que los carbones de bajo rango producen calor cuando se humedecen, por lo que los carbones con altos contenidos de humedad son susceptibles a combustión espontánea, en minas a cielo abierto o subterráneas y si hay pirita dispersa la reactividad incrementa considerablemente. El carbón fracturado o en una mina, presenta mayor riesgo de sufrir combustión espontánea por el aumento del área superficial. La velocidad de oxidación incrementa sobre los 40 °C y se auto-sostiene para carbones bituminosos a temperaturas mayores a 70-80 °C y para lignitos a temperaturas tan bajas como 50 °C (Kim, 2011).

La cantidad de HAP producidos durante este proceso varía ampliamente dependiendo del tipo de combustible y de las condiciones de combustión. Por ejemplo, altas concentraciones de benzo(a)pireno parecen provenir de combustión a bajas temperaturas (Baek 1991). Además, el efecto de exposición termal sobre los hidrocarburos extraíbles es evidente en muestras de residuo carbonizado dentro del área de carbones en combustión espontánea y en el alquitrán recolectado de la superficie de los respiraderos o chimeneas formadas en estas zonas. El residuo, principalmente, contiene proporciones variables de HAP diagenéticos y petrogénicos mientras que el alquitrán contiene altas proporciones de HAP pirogénicos. Los HAP diagenéticos son isómeros de HAP específicos (reteno y perileno) producidos por la degradación oxidativa natural de materia vegetal. Los HAP petrogénicos contienen altas proporciones de HAP alquilados con respecto a los HAP sin alquilar, llamados HAP padres (Emsbo-Mattinglyn y Stout, 2011).

La exposición termal rompe preferencialmente los enlaces más reactivos de las cadenas alquiladas, antes de alterar las estructuras de anillos de HAP más estables, resultando en un aumento de los HAP alquilados en la fase gaseosa con respecto a los no alquilados y a los HAP enriquecidos en el alquitrán y el coque (Emsbo-Mattinglyn y Stout, 2011).

Al analizar muestras de residuos carbonosos en zonas de combustión espontánea puede observarse dispersión en la abundancia de HAP en diferentes puntos de la misma aureola de combustión, reflejando gradación de esfuerzo termal; por ejemplo, menor contenido de HAP de 2 y 3 anillos se

asocia a zonas de mayor temperatura, de mayor tiempo de calentamiento o mayor superficie catalítica lo que produce mayor grado de carbonización (Emsbo-Mattinglyn y Stout, 2011).

En muestras de alquitrán tomadas de chimeneas de las zonas de combustión se ha observado mezclas de HAP de diferente número de anillos; esto se justifica por la presencia de capas de carbón más quemadas que otras lo que produce alquitranes más alterados que otros, es decir, alquitranes derivados de condensados de carbón viejo (coque) y de carbón nuevo o iniciando en el proceso de combustión (Emsbo-Mattinglyn y Stout, 2011).

Estas características de las zonas de combustión espontánea hacen difícil el estudio de los procesos de formación de compuestos tóxicos como los HAP ya que las muestras pueden ser mezclas de eventos. Es por ello que a continuación se describen las investigaciones realizadas simulando este proceso y analizando la distribución de HAP y los factores que la afectan.

EMISIONES DE HAP DURANTE LA COMBUSTIÓN Y SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA, REACTIVIDAD POR NÚMERO DE ANILLOS

La toma de muestra en zonas de combustión espontánea no es tarea fácil debido a las altas temperaturas, la gran cantidad de gases tóxicos expelidos, lo inestable del terreno por la subsidencia ocasionada al alterarse la estructura de las capas, y la gran cantidad de cenizas sobre las capas carbonizadas, entre otros aspectos. Por tal motivo, los estudios se han enfocado en simular los procesos de combustión de manera controlada, evaluando los parámetros que pueden afectar las emisiones de HAP en estos ambientes geológicos, tales como el tipo de carbón o combustible, la cantidad de oxígeno, el tamaño de partícula, y la temperatura de combustión. En la tabla N° 3 se recoge un resumen de los trabajos realizados sobre este tema en los últimos años.

Tabla N° 3: Investigaciones realizadas sobre las emisiones de HAP durante los procesos de combustión

LOCALIDAD	RANGO	ABUNDANCIA HAP	%MÁX HAP	AUTOR
USA	Bituminoso Antracita	Antracita mayor contenido de 2-3 anillos	Mayor HAP en bituminoso	Daisey et al. (1986)
España	Lignito Bituminoso	Sin tendencia	T 850°C, mayor %HAP en lignitos (6,4 mg/Kg). Forma gaussiana	Mastral et al. (1996)
España	Lignito	3-6 anillos más abundante	T 750-850 °C (15,7 mg/Kg) Forma gaussiana	Mastral et al. (2000)
China	Bituminoso	A mayor T, HAP de 2-3 anillos	T 1150 °C (3,4 µg/L). Forma gaussiana	Chen et al. (2014)
China	Bituminoso	HAP 3-4 anillos. A mayor T, HAP de 2-3 anillos y no hay presencia de 4-5 anillos	T 800 °C (0,225 µg/L)	Qin et al. (2014)
China	Bituminoso Antracita	Mayor HAP 2 anillos en antracita fase gaseosa. En fase particulada HAP 3-4 anillos	Mayor %HAP en Bituminoso en fases gas y particulada (171 mg/Kg)	Geng et al. (2014)
Venezuela	Bituminoso alto volátil	Más abundante 3-4 anillos. A bajas T 4-5 anillos, a altas T, 2 anillos, en fase sólida	T 450 °C (mayor porcentaje de HAP extraíbles)	Salazar (2016)
Portugal *	Antracita	De 2-3 anillos en fase particulada. Hay presencia de 4-6 anillos	45 mg/Kg	Ribeiro et al. (2012)
Venezuela*	Bituminoso alto volátil	HAP de 4 anillos en fase sólida. A mayor alteración HAP de 3 y 4 anillos y aumentan los de 5 anillos	----	Gil (2016)
China**	Lignito	HAP de 4 anillos. A altas T, predominan 2 anillos, a bajas T, los de 5 anillos	T 800°C. Forma gaussiana (550 mg/Kg)	Liu et al. (2011)
China**	Lignito Bituminoso	HAP de 2-3 anillos	T 800°C, forma gaussiana (0,25 mg/Kg)	Dong et al. (2012)
China**	Lignito Sub-bituminoso Bituminoso alto volátil	HAP de 2-3 anillos. A bajas T, HAP 4-5 anillos. A altas T, HAP 5-6 anillos sólo en carbones con alto % de inertinita, sin influir el rango.	T 800 C, mayor % en bituminosos (260 µg/Kg)	Dong et al. (2013)
China**	Lignito Sub-bituminoso Bituminoso Antracita	De 2-3 anillos. Los de 5-6 anillos se forman en mayor cantidad a partir de 800 °C pero no sobrepasan a los de 2 anillos	T 800°C. Forma gaussiana. Mayor contenido en el bituminoso con mínimos hacia los de menor y mayor rango (1,5 mg/Kg)	Gao et al. (2016)

* Muestras en zonas de combustión espontánea, * *pirólisis

En los trabajos presentados en la tabla N° 3 emplearon carbones de distintos rangos como combustible, variando las condiciones de temperatura, cantidad de oxígeno, y equipos combustores. Lo que se recoge aquí es la abundancia de las emisiones de HAP y su distribución según el rango del carbón. Con respecto al empleo de diferentes combustibles o medios de combustión, por ejemplo, se observa una mayor cantidad de emisiones de HAP asociadas a carbones bituminosos.

La tendencia observada en el % HAP denota una alta emisión para carbones de rango medio, moderadas emisiones para carbones de rango bajo y bajas emisiones para carbones de rango alto. Un comportamiento similar se observa en la tabla N°2 en los rendimientos de la fracción extraíble; esta distribución gaussiana (Fig. 7) se puede explicar en parte por la similitud de ambos procesos. Durante el inicio de la carbonificación se produce el craqueo de moléculas de pequeño tamaño por lo que el contenido extraíble de HAP va en aumento de lignito a sub-bituminoso; en la combustión ocurre inicialmente la emisión de los HAP presentes en el carbón como fase móvil y los formados durante el proceso de descomposición por oxidación e igualmente por craqueo térmico, estos se producen en menor cantidad a bajas temperaturas. Ahora bien, aunque el contenido total de carbonos aromáticos y de anillos unidos por puentes entre carbonos aromáticos en la antracita es mayor, es la que presenta menor porcentaje de emisión de HAP. Gao et al. (2016) asocian este comportamiento a su mayor grado de grafitización, siendo difícil el craqueo termal de los HAP de mayor número de anillos hacia pequeños HAP lo que ocurre a bajas temperaturas, por eso disminuye el rendimiento del %HAP con respecto a los de menor rango. Adicionalmente, se ha encontrado que las emisiones de HAP son mucho mayor cuando se emplean hornos residenciales para la combustión de carbón que cuando se quema a altas temperatura y exceso de aire (Daisey et al., 1986).

Así mismo, en la tabla N° 3 se presentan estudios donde determinaron HAP en el particulado o fase sólida y en la fase gaseosa, durante los procesos de combustión. Los factores de emisión de HAP, tanto en fase gaseosa como particulada, fueron menores para carbones de alto rango como antracita (Ribeiro et al., 2012; Geng et al., 2014). No obstante, en la fase gaseosa abundan los HAP de bajo peso molecular, HAP de 2 anillos, sin discriminar el rango del carbón (Daisey et al., 1986; Ribeiro et al., 2012; Qin et al., 2014; Geng et al., 2014). Este resultado puede variar con bajos % O₂, lo cual aumenta el % HAP en la fase sólida (Mastral et al., 1996). Por otra parte, en la fase sólida la distribución no es uniforme, hay proporciones similares de HAP de 3 y 4 anillos (Ribeiro et al., 2012; Geng et al., 2014;

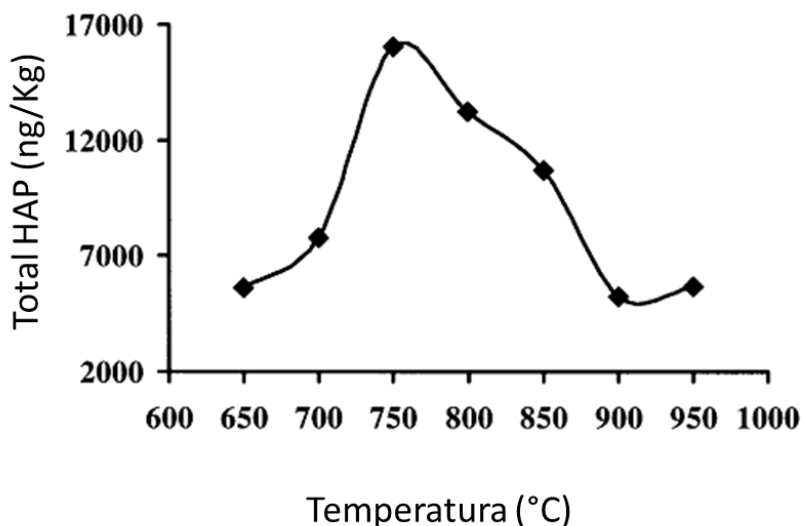


Figura N° 7: Total de HAP emitidos en función de la temperatura de emisión (Tomado de Mastral et al., 2000)

Salazar 2016; Gil, 2016).

En la mayoría de los estudios de la tabla N ° 3 es observado que el %HAP emitido muestra un incremento con posterior disminución en abundancia, en el rango de temperatura estudiado con distribución en forma de campana (gaussiana) hacia una máxima producción de HAP a temperaturas de 750 °C a 850 °C; este valor no está condicionado al rango del carbón. Así mismo, se presenta una distribución preferencial de ciertos HAP a bajos y altos valores de temperatura. Por ejemplo, el benzo(ghi)perileno, está presente a bajas temperaturas pero no está presente a temperaturas por encima de 600 °C (Liu et al., 2011). La mayoría de los carbones de bajo rango presentaron predominio de HAP de 5-6 anillos a bajas temperaturas de emisión, esto es consistente con lo observado en la tabla N° 2, es decir, al parecer a temperaturas menores a 600 °C el contenido de HAP del carbón original tiene una influencia considerable en los HAP formados. Así mismo, las muestras de antracita a bajas temperatura originaron mayor emisión de HAP de 2-3 anillos, siendo estos los HAP, en general, predominantes en los carbones de alto rango sin alteración. Cabe destacar, que los HAP de 5 anillos y algunos de 4 anillos no se observan a temperaturas superiores a 850°C; Qin et al. (2014), infieren que esto es debido a que han reaccionado por craqueo formando los de menor masa molecular, por ejemplo, naftaleno, acenaftileno y fenantreno.

Por encima de 800°C, Liu et al. (2011) reportan el inicio de las reacciones de polimerización y un aumento de radicales de 2 anillos para luego sintetizar los de mayor masa molecular, es por ello que, como se observa en la tabla N°3, el rendimiento de los HAP de dos anillos aumenta con el aumento de temperatura. De igual manera, al aumentar más la temperatura se forman HAP de mayor tamaño de 5-6 anillos pero su porcentaje de rendimiento no sobrepasa a los de 2 anillos (Chen et al., 2014), reflejando el mecanismo de polimerización de estos compuestos que ocurre a altas temperaturas (Liu et al., 2012). Entre 1000-1200 °C los enlaces puentes se rompen fácilmente y las reacciones de polimerización se ven favorecidas por igual para todos los rangos, formándose HAP de 5 y 6 anillos, como lo ejemplifica el trabajo de Gao, et al. (2016). Este comportamiento permite inferir que los HAP son principalmente formados por la descomposición pirolítica en la zona de baja temperatura mientras que la pirosíntesis puede ser la ruta principal para la formación de HAP a altas temperaturas durante la combustión del carbón (Qin et al., 2014).

Experimentalmente, el rango de temperatura y el % O₂ empleados en los estudios de combustión son resultado de evaluar la eficiencia de la combustión de los diferentes rangos de carbón (Mastral et al., 1996). Cuando se ajustan estos parámetros y se logra una alta eficiencia de combustión es posible comparar los rendimientos en las emisiones de HAP. Al realizar dicha comparación se observa, por ejemplo, que la cantidad total de HAP emitidos de los carbones de alto rango no es mucho mayor que la de bajo rango, confirmando que la contribución de la estructura del carbón, durante la combustión incompleta, no es de gran influencia. Es así como, la cantidad total de HAP sigue un patrón que depende de la temperatura de combustión (Mastral et al., 1996).

Otros estudios han sido enfocados a las reacciones de pirólisis del carbón (Liu et al., 2011, Dong et al., 2012; Dong et al., 2013; Gao et al., 2016). La alteración termal de la capa de carbón, en ausencia de oxígeno, es el principal proceso que ocurre durante la combustión espontánea. Ésta difiere de la combustión superficial del carbón debido a que la capa de carbón esta fija bajo tierra y el frente del fuego se mueve a lo largo del área sometida a pirólisis. Dado que la pirólisis está localizada detrás del área real de combustión, cualquier HAP producido puede ingresar al vapor final o al gas combustible producido. Debe señalarse, que la pirólisis ocurre bajo una lenta velocidad de calentamiento, un amplio rango de temperaturas, y con insuficiente aire para la combustión completa, en estas condiciones el nitrógeno es un importante componente atmosférico (Liu et al., 2011). Es por ello, que los

experimentos de simulación son llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno.

En la tabla N° 3 se observa que los resultados para los estudios de pirólisis coinciden muy bien con los resultados de los estudios de combustión ya que se producen las mismas tendencias en la distribución de HAP, por lo tanto la pirólisis de la capa de carbón es una fuente importante de formación y emisión de HAP. Así mismo, los HAP presentes en el carbón no alterado contribuyen poco a la formación de HAP, ya que las cantidades producidas por combustión son mucho mayores a las encontradas en él (Liu et al., 2012; Dong et al., 2012; Dong et al., 2013). En estos resultados también se ve el efecto del contenido maceral debido a que bajo la misma temperatura de pirólisis los carbones de alto contenido de inertinita emiten mayor % HAP que los carbones ricos en vitrinita y mayoritariamente son de 5-6 anillos (Dong et al., 2013).

Estos resultados permiten establecer que la formación de HAP durante la combustión y pirólisis del carbón es atribuida a tres mecanismos: 1) la emisión de HAP libres que originalmente están presentes en el carbón sin alteración, 2) la descomposición de compuestos aromáticos presentes en la estructura macroscópica en el carbón, 3) la combinación de radicales libres la cual ocurre a altas temperaturas (Liu et al., 2011).

Por lo tanto, por debajo de 600°C ambos, los HAP inherentes al carbón y aquellos generados en el alquitrán durante la descomposición termal, contribuyen a la producción de HAP (Liu et al., 2011, Dong, Chen y Li, 2013). Los HAP producidos durante las bajas temperaturas y descomposición guardan relación con el rango del carbón ya que depende del grado de condensación aromática y las dimensiones de las cadenas alquílicas laterales (Liu et al., 2011; Dong et al., 2013; Salazar, 2016)

Con el incremento de la temperatura dos reacciones competitivas se hacen dominantes, estas son la descomposición de compuestos aromáticos enlazados a la estructura molecular y la combinación de radicales libres. Al aumentar la temperatura las moléculas aromáticas de alta masa molecular son craqueadas durante la pirólisis formando pequeños fragmentos como HAP de 2 y 3 anillos observados por encima de 600°C, sin embargo, estas moléculas que son radicales libres altamente reactivos poseen un tiempo de vida muy corto y se transforman en HAP estables. Por lo tanto, la distribución de HAP varía por la competición de estas dos reacciones (Liu et al., 2011). Durante la pirólisis el incremento en

la velocidad de calentamiento acelera la remoción de radicales libres y volátiles de la superficie del carbón e inhibe las reacciones secundarias tales como combinación de radicales libres. Esto reduce la posibilidad de formar moléculas de HAP de mayor masa molecular (Liu et al., 2011; Dong et al., 2012).

En el ambiente geológico el frente de fuego del carbón se produce por percolación del proceso de combustión, el calor es transferido de la superficie del carbón hacia el interior de la capa. Bajo estas condiciones la velocidad del calentamiento y la de pirólisis son ambas lentas. Esto a la vez favorece la recombinación de radicales libres y promueve la formación de HAP de alta masa molecular, en comparación a las condiciones experimentales (Liu et al., 2011).

De igual forma, la conductividad termal del carbón es baja. La diferencia de temperatura entre la superficie y el interior de las partículas de carbón es mayor para las partículas grandes. Las bajas temperaturas en el interior de las partículas de carbón no son favorables para la descomposición de la estructura molecular. Esto produce una disminución en la cantidad de HAP. Sin embargo, el carbón de gran tamaño promueve un largo tiempo de residencia para los productos de descomposición inicial, incrementando, también, las posibilidades de pirosíntesis de radicales arilo y aumentando el rendimiento de HAP de alta masa molecular (Liu et al., 2011). El tiempo de residencia de radicales y volátiles es ampliado bajo estas condiciones debido a la gran área de superficie específica y las lentas velocidades de flujo. Todos estos factores promueven la pirosíntesis de HAP en las regiones de alta temperatura y el craqueo en las áreas de baja temperatura, lo que produce emisiones de HAP de diferente número de anillos (Liu et al., 2011; Gao et al., 2013). Por tal motivo, la cantidad total de HAP producidos de combustión incompleta de una capa de carbón es mucho mayor que aquellos producidos de la combustión completa y gasificación del carbón (Liu et al., 2012).

Según se ha discutido aquí, el rango del carbón tiene muy poco efecto sobre el proceso de combustión y sus productos, siendo la temperatura el parámetro que define la distribución de las emisiones de HAP. De acuerdo a esto, se puede establecer una tendencia en el efecto de la temperatura de combustión: 1) al inicio del proceso, el incremento de la temperatura es favorable para el rompimiento de uniones débiles y para la liberación de pequeñas moléculas de HAP insertadas en la estructura del carbón. El incremento de temperatura también promueve la ciclización y la condensación de radicales libres y esto aumenta el rendimiento de HAP. La descomposición de los HAP producidos es también promovida

formándose HAP de menor masa molecular. 2) a temperaturas moderadas se favorecen las reacciones endotérmicas como la condensación de HAP, por lo tanto el incremento de temperatura favorece la velocidad de estas reacciones, promoviendo la formación de HAP. 3) con el mayor incremento de temperatura de combustión la diferencia de temperatura entre el cuerpo externo y el interno del carbón se amplía produciendo el rompimiento de las partículas del carbón. Por ejemplo, en los lignitos se origina una estructura porosa (Lui et al., 2012).

Esto a la vez favorece la penetración de aire dentro del cuerpo del carbón, mejorando la concentración de oxígeno y promoviendo la velocidad y eficiencia de combustión acelerando así la oxidación y descomposición de HAP y reduciendo la formación de estos compuestos en ciertas relaciones aire/carbón. Adicionalmente, a altas temperaturas, la cinética de las reacciones de oxidación es más favorable que la de las reacciones de formación de HAP, por lo tanto como la temperatura incrementa, el balance de la competición entre las reacciones de oxidación y formación de HAP tiende hacia las reacciones de oxidación para la misma concentración de C y O. Esto produce una disminución del rendimiento de HAP sobre los 800 °C. (Liu et al., 2012; Dong et al., 2013).

Se puede concluir que el rango del carbón afecta ligeramente el porcentaje total de las emisiones, de esta manera, los carbones de rango medio generan mayor cantidad de HAP que los de bajo rango y los de rango muy alto generan muy poco. Esto indica que aunque los carbones de menor rango son los que presentan la mayor probabilidad de combustión espontánea, por su alto contenido de volátiles, son menos contaminantes que los bituminosos con respecto a la cantidad de HAP emitida al ambiente. Por otro lado, se pueden extrapolar estos resultados a los procesos de combustión no espontánea, tales como la combustión de hornos domésticos donde la combustión incompleta genera mayor cantidad de gases y compuestos orgánicos; en estos sistemas se está empleando antracita como fuente combustible por emitir la menor cantidad de HAP.

Ahora bien, con respecto a la distribución de HAP emitidos en función al rango y origen del carbón no se observa una tendencia clara. A bajas temperaturas de combustión hay una influencia del rango del carbón sobre el tipo de HAP emitido y es más evidente en carbones de bajo rango. A medida que aumenta la temperatura se favorece la emisión de HAP de 2-3 anillos para todos los rangos de carbón y a temperaturas muy altas se forman HAP de 5-6 anillos pero siempre predominan los de baja masa

molecular. Lo que quiere decir que la temperatura es el factor que determina la distribución de HAP en los procesos de combustión. Sin embargo, el contenido maceral puede invertir esta tendencia, sobre todo para carbones con alto contenido de inertinita. Sobre este último aspecto hay muy poca información por lo cual no es posible dar una asociación definitiva.

Para aclarar un poco los resultados de la concentración y distribución de HAP emitidos durante los procesos de combustión, a continuación se describen los principales mecanismos establecidos en su formación.

REACCIONES Y MECANISMOS DE FORMACIÓN DE HAP DURANTE LA COMBUSTIÓN.

Como ya ha sido discutido, los compuestos orgánicos, independientemente de cuál es el proceso que los originó, pueden ser liberados en la fase gaseosa o pueden ser asociados con las partículas por nucleación y condensación, formando asociaciones de gran tamaño constituyendo la materia particulada. Generalmente, a altas temperaturas de combustión, la materia particulada se forma en la fase gaseosa, pero cuando la temperatura decrece parte de la misma puede ser adsorbida y/o depositada sobre partículas de cenizas (Mastral y Callén, 2000).

Las moléculas orgánicas pueden relacionarse con el crecimiento de las partículas de hollín durante la combustión (Wang et al., 2013). La formación de particulado es una vía de consumo de HAP y coincide con la reducción en el rendimiento de su producción (Bragato et al., 2012). Se considera que los HAP pesados de masa molecular de 500 a 1000 una son los precursores moleculares de partículas de hollín. El proceso de crecimiento de pequeñas moléculas tales como benceno o HAP de mayor masa molecular, parece involucrar reacciones de adición de C_2 , C_3 u otras pequeñas unidades, como por ejemplo acetileno a radicales de HAP. También involucra, reacciones entre las especies aromáticas en crecimiento, tales como HAP-HAP, así como también recombinación de radicales y otras reacciones de adición. La contribución de las diferentes reacciones de crecimiento dependen del combustible inicial (Richter y Howard, 2000; Liu et al., 2012; Hansen et al, 2016).

Uno de los mecanismos mejor estudiados y que se sabe contribuye en algún grado a la producción de HAP, es el mecanismo de abstracción de hidrógeno-adición de carbono conocido por su acrónimo en inglés HACA. El mecanismo HACA fue explicado inicialmente por Frenklach (2001); éste implica una secuencia repetitiva de reacción de dos pasos principales: 1) la abstracción de un átomo de hidrógeno del hidrocarburo reaccionante por un átomo o radical de hidrógeno gaseoso, seguido por, 2) la adición de la molécula de acetileno gaseoso al sitio radical formado (Fig.8.a y 8.b). El primer paso activa una molécula para un mayor crecimiento convirtiéndola en un radical. La característica tipo de este primer paso de HACA es su reversibilidad (Frenklach, 2001).

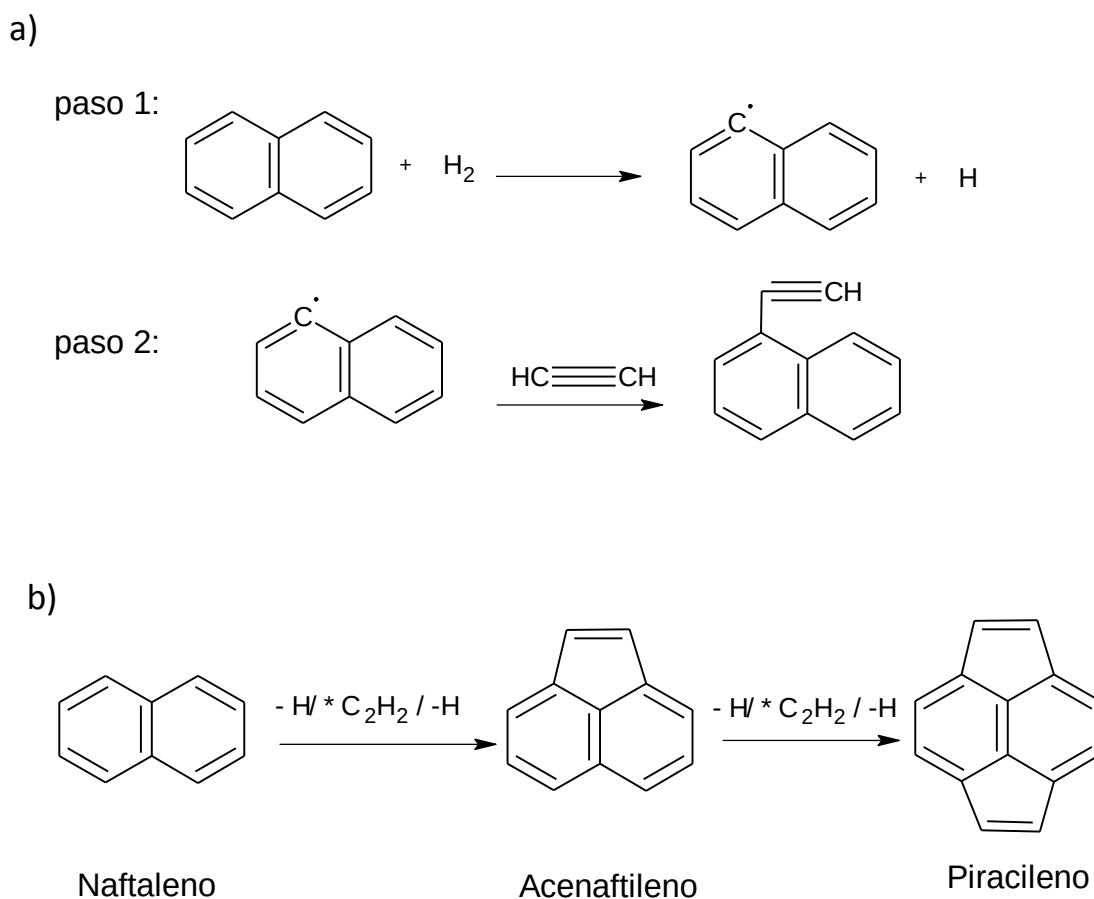


Figura N° 8: a) mecanismo HACA (modificado de Frenklach, 2001), b) ejemplo de formación de piracileno vía el mecanismo HACA (modificado de Hansen et al., 2016)

El paso limitante de la velocidad en este mecanismo es la formación del primer anillo aromático a partir de pequeñas moléculas alifáticas. A parte del acetileno, han sido propuestos otros radicales que actúan como él, entre ellos, el metilo, propargilo, y ciclopentadienilo. Es así como una posibilidad para la formación de este primer anillo, por ejemplo, es la reacción entre el propargilo y el acetileno para formar el radical ciclopentadienilo (Hansen et al., 2016). Una vez formado el ciclopentadienilo reacciona rápidamente para formar benceno (Frenklach, 2001).

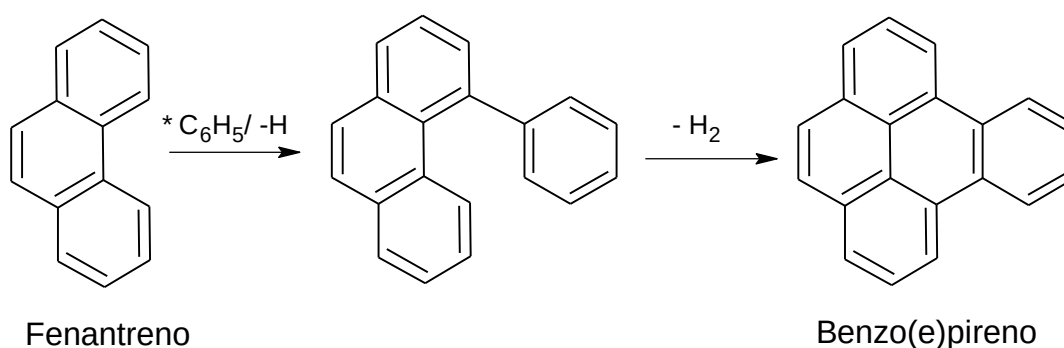
La dimerización de radicales ciclopentadienilo puede resultar directamente en la formación de naftaleno. Las reacciones de naftaleno con radicales estabilizados por resonancia juegan un rol importante en el crecimiento de grandes moléculas de HAP (Xu et al., 2016). Lo que indica que las estructuras conjugadas debido a su alta estabilización por resonancia, son intermediarias críticas en la nucleación de hollín (Frenklach, 2001). Así mismo, se han encontrado en mezclas de reacción de pirólisis radicales fenilo y bencilo, como especies activas que contribuyen a la formación de productos (Shukla y Koshi, 2011).

Ha sido acumulada mucha evidencia con respecto a que el mecanismo HACA por sí solo no puede proveer una adecuada descripción de la química del crecimiento molecular. Por tal motivo, se han planteado otros mecanismos tales como: MAC (adición de metil-ciclización) y PAC (adición de fenil-ciclización) (Shukla y Koshi, 2011).

Un típico paso PAC es iniciado por la adición de un radical fenil en cualquier sitio donde se libere un protón de una especie aromática y finaliza con deshidro-ciclización para la creación de dos nuevos sitios y la continuación de un mecanismo de cadena tales como la formación de benzo(e)pireno a partir de fenantreno (Fig. 9.a) (Shukla y Koshi, 2011). Procesos de deshidrogenación y ciclización ocurren preferiblemente para formar estructuras de anillos de 5 y 6 miembros, partiendo de sistemas de uno, dos y tres anillos aromáticos (Hansen et al, 2016). Similarmente, un paso típico MAC empieza con la adición de uno o más radicales metilo al sustrato aromático y finaliza con la deshidro-ciclización para producir compuestos ciclotetra/penta fusionados o estructuras bencenoides, por ejemplo la formación de indeno a partir de tolueno (Fig. 9.b) (Shukla y Koshi, 2011). Estos estudios indican que HAP de moderado tamaño, similares al del pireno y coroneno, pueden formar clúster o agrupamientos, y entonces iniciar la formación de hollín a bajas temperaturas (Ono et al., 2015).

Comparando los tres mecanismos se puede concluir: el mecanismo PAC incrementa en mayor grado la masa de los HAP, en 74 uma, seguido por 24 uma para el HACA y 12 uma para el MAC (Shukla y Koshi, 2011; Hansen et al., 2016). El HACA es capaz de formar HAP simétricos, como el coroneno, pero desacelera el proceso de crecimiento; los otros dos mecanismos aceleran el proceso de crecimiento, sin embargo, el PAC no forma HAP simétricos. Con respecto a la eficiencia, se observa que el HACA es menos eficiente ya que finaliza el crecimiento formando un derivado HAP, en cambio los otros dos mecanismos son altamente eficientes ya que finalizan con compuestos capaces de generar nuevos sitios para mayor crecimiento de anillos. Con respecto a la velocidad de crecimiento de anillos,

a)



b)

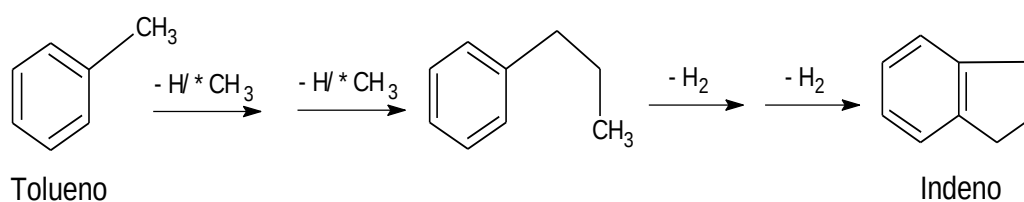


Figura N° 9: a) mecanismo PAC, b) mecanismo MAC (modificado de Shukla y Koshi, 2011)

MAC es el más lento ya que se necesitan al menos dos pasos para la formación de un anillo con tres puntos de fusión. El HACA sólo aumenta la estructura en dos carbonos lo que lo hace más lento que el PAC, el cual aumenta la estructura en dos bencenos en cada paso (Shukla y Koshi, 2011). El HACA es más eficiente que el MAC para formar moléculas de HAP de mayor tamaño (Hansen et al., 2016)

A pesar de que estas propiedades parecen contrastantes, se necesita de la colaboración de los tres mecanismos para construir un mecanismo general capaz de cubrir un amplio rango de condiciones de combustión (Fig. 10) (Shukla y Koshi, 2011). La presencia de los diferentes radicales en las zonas de combustión dependerá en parte de la temperatura de combustión y en menor extensión del rango del carbón. Sin embargo, a altas temperaturas las reacciones están condicionadas por la estabilidad de los productos lo que unifica los mecanismos de formación de HAP. Se puede resumir que las emisiones de HAP durante el proceso de combustión presentarán la siguiente tendencia: a bajas temperaturas se emiten HAP que dependen del rango del carbón, para carbones de bajo rango se esperan HAP de media a alta masa molecular, para carbones de alto rango se esperan HAP de baja masa molecular. A temperaturas moderadas (800 °C) el rango del carbón ya no tiene una influencia considerable por lo

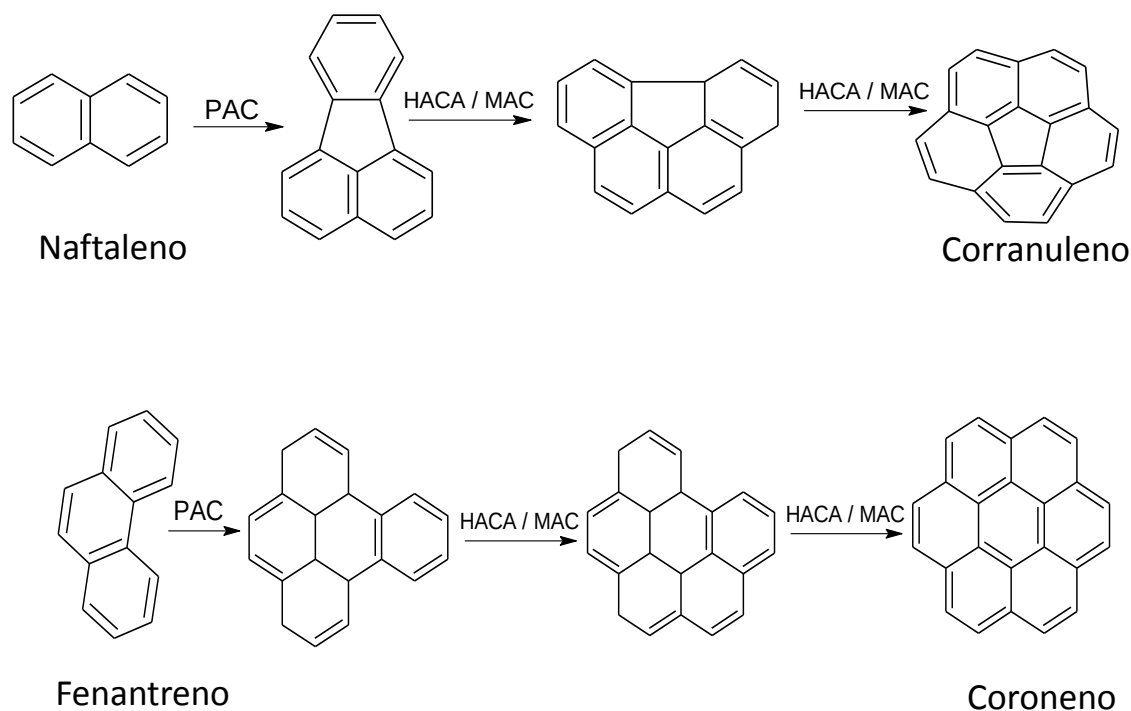


Figura N° 10: Secuencia propuesta para la síntesis del Corranuleno y el Coroneno, empleando los mecanismos PAC, MAC y HACA a la vez (modificado de Shukla y Koshi, 2011).

que al alcanzar esta temperatura, en los procesos de combustión, todos los carbones emitirán al ambiente HAP de baja masa molecular y a muy altas temperaturas (1200 °C) emitirán HAP de alta masa molecular ya que predominan las reacciones de polimerización.

La idea general de lo que sucede con los HAP durante el proceso de combustión incompleta del carbón, permite extrapolar su repercusión al ambiente. Si bien es cierto que la influencia de varios factores aún no está clara, la tendencia de emisión planteada en la mayoría de las investigaciones realizadas hasta la fecha concuerda en que estos procesos colocan en el ambiente grandes cantidades de compuestos orgánicos de distinto grado de toxicidad, que afectan tanto al aire, agua y suelo con el cual entran en contacto. En el capítulo siguiente se exponen algunas de las consecuencias ambientales de estas emisiones

CAPÍTULO III

Este último capítulo está relacionado con los efectos ambientales que produce el fenómeno de combustión espontánea del carbón, específicamente orientado a las emisiones de HAP. Se describe la presencia de este fenómeno en Venezuela y por último se ofrece una visión de hacia dónde deben ser dirigidos los esfuerzos en investigaciones futuras.

IMPLICACIONES AMBIENTALES DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA

Los incendios espontáneos de carbón son los mayores desastres naturales, van quemando varios metros de terreno por debajo de la superficie terrestre lo que produce una subsidencia incontrolada, devastando terrenos, afectando la salud, y ocasionando, por ejemplo, la muerte o intoxicación de las poblaciones cercanas. Originan la liberación de miles a cientos de toneladas de contaminantes como NO, CO, y SO₂ a la atmósfera, incluyendo grandes cantidades de HAP. Se ha estimado que 1 Kg de carbón sometido a combustión espontánea puede producir 10 mg de benzo(a)pireno, el cual es altamente cancerígeno (Liu et al., 2011). La combustión espontánea no sólo consume grandes cantidad de energía sino que también destruye el ambiente local, la atmósfera y el agua superficial.

Durante la combustión controlada de la materia orgánica, como en la quema de carbón, empleado como combustible, se emplean condiciones de temperatura y sistemas combustores adecuados para emitir la menor cantidad de contaminantes. Sin embargo, cuando las partículas de carbón sufren el proceso de combustión en el horno lo primero que se libera es el alquitrán compuesto por gran cantidad de HAP; mucho de este se encuentra en fase gaseosa y una parte es rápidamente oxidado y completamente quemado. Sin embargo, Wang et al. (2013) proponen que algo de las especies del alquitrán son absorbidas por las partículas de cenizas inorgánicas, tales como SiO₂, Al₂O₃, CaO. Estas partículas pueden proteger al alquitrán de mayor oxidación. Por lo tanto, las moléculas orgánicas sobreviven a condiciones altamente oxidantes y pueden ser emitidas a la atmósfera.

Esto quiere decir que, en los procesos de combustión industrial o doméstica siempre algo de HAP son formados y ocluidos en las cenizas o la materia particulada. Sin embargo, en la combustión espontánea

el proceso es más incompleto, la cantidad de oxígeno es variable según la geología estructural presente, por la presencia de fallas o fracturas; la temperatura puede variar en la superficie, por ejemplo *Pone et al.* (2007) han reportado en chimeneas o fumarolas desde 34 °C a 630 °C, por lo que las emisiones de HAP son mayores. Como se ha mencionado en este trabajo a nivel experimental se pueden controlar ciertas variables como el flujo de oxígeno y la velocidad en el aumento de temperatura, más en el ambiente geológico son muchos los parámetros que afectan este sistema lo que propicia mezclas de emisiones de HAP según el gradiente termal en la zona. Estas mezclas a su vez colocan en fase particulada y gaseosa un coctel de compuestos, dificultando en parte el extrapolar los riesgos que acarrea el contacto de estas fases con el ambiente.

Las implicaciones ambientales de estas emisiones son diversas, siendo de impacto directo la intoxicación por vapores tóxicos que contienen gases orgánicos e inorgánicos. Por otro lado, varias de estas formaciones se encuentran en zonas cercanas a drenajes lo que implica que pueden ser contaminados al llegar a ellos las aguas de lixiviación de los mantos de carbón quemado; el tamaño de partícula de las cenizas y los residuos sólidos de la combustión son suficientemente pequeños para viajar en suspensión por las aguas de escorrentía y llegar a las zonas de drenajes. Además, al tener una gran área superficial los agentes externos pueden actuar mejor sobre ellos y facilitar la disolución de los compuestos orgánicos en fase acuosa, la mayoría de las veces estabilizados por la materia orgánica natural coloidal. Así mismo, pueden formar por oxidación o fotólisis otras especies que son aún más tóxicas. Las aguas superficiales cercanas a estas zonas, son empleadas para el consumo humano por lo que se debería tener un control constante de la concentración de estas especies; esto no ocurre en la mayoría de los casos.

Estas capas en combustión espontánea pueden durar años en procesos periódicos, de épocas con altas emisiones de vapores incluyendo emanaciones de fuegos y episodios explosivos, y épocas de cese de actividad superficial. Los períodos de lluvia avivan las emanaciones por la entrada de oxígeno al interior de las capas, por percolación. Aunque la actividad superficial parezca mermar, en el interior sigue ocurriendo el proceso de calentamiento acumulándose vapores y fluidos. Debido a este comportamiento en pulsos, los afloramientos de combustión espontánea parecieran no representar un problema ambiental, sin embargo, lo son. Pueden afectar de manera moderada a la población y al ambiente cercano por períodos continuos de más de 20 años. El efecto tóxico de los HAP radica en su

capacidad de no alterarse tan fácilmente en el ambiente y concentrarse en el sedimento en contacto con las agua superficiales, en las plantas, por vía atmosférica o por sorción del suelo, en los animales que consumen el agua y la vegetación, y en los seres humanos que consumen el agua y a las especies de animales de granja. Las emisiones gaseosas pueden ser transportadas largas distancias y afectar poblados que parezcan no estar tan cercanos al área de combustión, por lo que no sólo representa un problema local. Así mismo, las explosiones y llamas pueden desencadenar incendios forestales.

A lo largo de este trabajo hemos visto que las emisiones de HAP no están sujetas al rango del carbón en combustión y que más bien dependen de la temperatura por lo que no es posible predecir el grado de toxicidad por la generación preferencial de algún tipo de HAP y por el contrario la gradación en temperaturas, característica de las zonas de combustión espontánea, propicia una mezcla de HAP de diferentes masas moleculares. Debemos recordar además, que cada HAP posee un efecto tóxico, si bien aunque no todos son cancerígenos, a largo plazo en exposición prolongada todos son dañinos.

En los últimos años, han desarrollado nuevas tecnologías para aplacar este fenómeno (Querol et al., 2011; Zuang y Ji-ren, 2011; Kim, 2011(b); La Fosse' y Cummins, 2011), sobre todo en los países con mayores emisiones donde este hecho afecta grades extensiones de terreno, por el problema de salud que conlleva pero más por la parte económica ya que representa una gran pérdida de recursos minerales para los países que viven de la explotación del carbón. Sin embargo, estas acciones deben acompañarse con campañas informativas, sobre las afecciones que pueden presentarse a largo plazo, a las poblaciones afectadas y medidas de reubicación en casos de mayor peligro latente.

Adicionalmente, estudiar los procesos de combustión espontánea permite extrapolar sus efectos a procesos similares antrópicos. Por ejemplo, la quema de desechos domésticos e industriales. La quema de basura en las ciudades es un problema ambiental que se puede correlacionar con los estudios discutidos en este trabajo. La mezcla de desechos orgánicos, bien sea alimenticios, derivados de combustibles fósiles, de la industria farmacéutica etc., puesta a quemar a temperaturas que no sobrepasan los 600 °C, propician la combustión incompleta y la preservación de compuestos orgánicos como los HAP pirogénicos que pueden reaccionar con otros compuestos clorados, por ejemplo, formando compuestos de mayor toxicidad y grado de permanencia en el ambiente. Aunque la quema de estos desechos se realiza al aire libre, es decir, en presencia de oxígeno, éste nunca va a ser suficiente

para la combustión total; lo cual queda evidenciado por la gran cantidad de cenizas producidas. Ya se ha discutido que la materia inorgánica de las cenizas preserva de alguna manera los compuestos orgánicos de la combustión, es por ello que concentran los compuestos más tóxicos.

Así mismo, deben mejorarse las técnicas y tecnologías empleadas en los procesos de combustión industrial, haciendo un llamado de atención en la correcta disposición de las cenizas y en la forma de disminuir las emisiones gaseosas o redireccionándolas para condensarlas y tratarlas por procesos de remediación. Si bien es cierto que todo esto conlleva un mayor gasto económico para las empresas, las regulaciones ambientales deben ser más estrictas y los entes gubernamentales deben mediar y colaborar con las empresas en pro del desarrollo ambiental ya que en los últimos años han aumentado considerablemente los casos de enfermedades pulmonares, alergias cutáneas y cáncer en trabajadores expuestos a estos sistemas y en las poblaciones cercanas.

COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA EN VENEZUELA

En Venezuela hay varios afloramientos de carbón que sufren combustión espontánea. Estas combustiones han sido identificadas algunas desde 1579, identificándose su origen en años más recientes. Entre estas se encuentran, el volcán Las Monas de la Formación el Pegón, en Lara y pequeñas fumarolas llamadas “volcanes” por los pobladores, en toda la zona de Lara (Soto y Urbani, 1997). En la mina Paso Diablo, el carbón bituminoso de la Formación Marcelina estado Zulia y en la mina Lobatera, el carbón bituminoso de la Formación Carbonera, estado Táchira (Moticksca, 1977; Escobar y Martínez, 1993), en el Estado Falcón el carbón bituminoso de la Formación Cerro Pelado, localizado en la antigua mina La Cuesta. A partir del 2015, la Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas (Funvisis) también ha reportado quema espontánea en los mantos de carbón de la Formación Cerro Pelado en el Cerro Hombrillo Negro, estado Falcón y fumarolas por combustión subterránea en el sector Altos de Reyes de Bejuma; la geología de esta zona está conformada por las rocas de los esquistos grafitosos de La Asociación las Mercedes en el estado Carabobo, sin embargo, en afloramiento no se observan capas de carbón a las cuales se pueda asociar el evento de combustión (Urbani, F. comunicación personal, Enero 2017).

Si bien, en Venezuela este fenómeno no es de tan amplia repercusión por las dimensiones del área

afectada y debido a que en las zonas donde hay mayor actividad son zonas de fumarolas, se han reportado explosiones con considerables emanaciones de gases en zonas cercanas a la población, es decir hay afección directa de las emisiones gaseosas, igualmente, en la zona de Bejuma hay hundimiento y colapso de la zona por la combustión y muy cercana a esta hay casas y escuelas. No obstante, aunque son varios los estudios mineralógicos y sobre determinación de compuestos inorgánicos sólidos de las alteraciones encontradas en las fumarolas (Martínez et al., 2009; Soto y Urbani, 1997), sólo hay un trabajo realizado sobre compuestos orgánicos, específicamente HAP, en residuos carbonosos de procesos de combustión espontánea en la zona de Cerro Pelado, Estado Falcón (Gil, 2016). Este refleja la presencia de HAP de distintos tipos según el grado de alteración termal de la zona y nuevamente da un indicio de los trabajos que deben realizarse para complementar la información ambiental de sus efectos.

Debido a esto, y por lo expuesto sobre los procesos y las características composicionales de sus emisiones, se deberían recolectar en las zonas cercanas a las fumarolas muestras de particulado atmosférico, sedimentos y muestrear los recursos hídricos cercanos, para evaluar el grado de afectación de los procesos de combustión espontánea. También, se pueden recoger encuestas sobre diferentes padecimientos en a los pobladores de esas zonas y cuya causa no se haya podido asociar a otro factor antrópico. Además, se debe informar a la población de los efectos de estos gases a largo plazo para que puedan tomar medidas al respecto según sea el caso.

FUTURAS INVESTIGACIONES

Son varias las ideas que surgen luego de esta discusión. Algunas sugerencias son investigaciones que se relacionan con el carbón sin alterar otras con los productos de combustión. A continuación se numeran algunas de ellas:

- Analizar la concentración y distribución de HAP en carbones venezolanos y latinoamericanos, de diferente rango y origen, con el fin de ampliar los datos que permitan discernir acerca de la influencia de estos parámetros en la presencia de HAP en este tipo de litologías.
- Realizar la separación maceral de algunos carbones de rango y origen diferentes y cuantificar la

presencia de HAP, para dar respuesta a la presunción de la influencia de la composición maceral sobre la formación de ciertos compuestos durante el proceso de combustión

- Simular el proceso de combustión sobre carbones venezolanos diferentes al rango de bituminoso alto volátil y diferente origen del de la Formación Cerro Pelado, y sobre sus fracciones macerales, para ampliar los datos que se tienen sobre estos procesos y poder mejorar su comprensión
- Realizar un muestreo de productos de combustión, particulado atmosférico, sedimentos y muestras acuosas, en zonas donde se presentan combustión espontánea para determinar la presencia y abundancia de los HAP y poder así luego estimar el impacto ambiental de estas emisiones.
- Realizar estudios de lixiviados en muestras de carbón que han sido sometidas a procesos de combustión espontánea para medir el grado de afectación a aguas naturales cercanas a estas zonas.

Luego de este análisis exhaustivo sobre la formación y distribución de HAP en los procesos de combustión espontánea del carbón, analizar su mecanismo de reacción y los efectos que presenta al ambiente, a continuación se extraen las principales conclusiones de este trabajo.

CONCLUSIONES

- la estructura del carbón puede simplificarse a un sistema de dos componentes: una fase móvil extraíble compuesta de pequeñas moléculas ocupando los intersticios en una red macromolecular no cristalina (fase insoluble). La fase extraíble posee un carácter más alifático que la fase insoluble, ambas fases contienen HAP
- Los HAP presentes en la fase extraíble de la estructura carbonosa pueden ser liberados al ambiente con mayor facilidad que aquellos presentes en la red macromolecular del carbón
- El %HAP extraíble describe una curva en forma de campana (forma gaussiana) al graficarlo contra el rango del carbón, con un máximo para valores de reflectancia (R_o) cercanos a 1%, es función del rango y su tendencia está asociada al proceso de carbonificación.
- En la fase extraíble asociada a carbones de bajo rango predominan HAP de 4 a 6 anillos; en carbones de alto rango, la fase extraíble la componen HAP de 2 a 3 anillos.
- Otros factores que afectan el %HAP extraíble son: la alta aromaticidad, que puede proporcionar, a la fase soluble, condensados aromáticos de mayor tamaño. El alto contenido de cenizas, ocasionando que la fracción extraíble se enriquezca en HAP de baja masa molecular. El ambiente depositacional con influencia marina que origina mayor abundancia de HAP de 2 anillos.
- Los carbones de bajo rango son más susceptible a combustión espontánea que los de alto rango debido a que ellos tienen alto porcentaje de macerales reactivos como vitrinita y liptinita.
- En diferentes puntos de la misma aureola de combustión se observa dispersión en la abundancia de HAP, reflejando gradación de esfuerzo termal; menor contenido de HAP de dos y tres anillos se asocia a zonas de mayor temperatura, de mayor tiempo de calentamiento o mayor superficie catalítica
- El rango del carbón condiciona en poco grado el porcentaje total de las emisiones. Los carbones de rango medio emiten mayor cantidad de HAP que los de bajo rango y los de rango muy alto emiten muy poco. Esto indica que aunque los carbones de menor rango son los que presentan la mayor probabilidad de combustión espontánea, por su alto contenido de volátiles, son menos contaminantes que los bituminosos con respecto a la cantidad de HAP emitida al ambiente.
- La temperatura es el factor que determina la distribución de HAP en los procesos de

combustión. A bajas temperaturas hay una influencia del rango del carbón sobre el tipo de HAP emitido y es más evidente en carbones de bajo rango. A medida que aumenta la temperatura los HAP emitidos tienden a favorecer a los de 2-3 anillos para todos los rangos de carbón y a temperaturas muy altas se forman HAP de 5-6 anillos.

- La formación de HAP durante la combustión y pirólisis del carbón es atribuida a tres mecanismos: 1) la emisión de HAP libres que originalmente están presentes en el carbón sin alteración, 2) la descomposición de compuestos aromáticos presentes en la estructura macroscópica en el carbón. 3) la combinación de radicales libres la cual ocurre a altas temperaturas
- Tres mecanismos están presentes durante la formación de HAP: HACA o abstracción de hidrogeno-adición de carbono, MAC o adición de metil-ciclización y PAC o adición de fenil-ciclización. Se necesita de la colaboración de los tres mecanismos para construir un mecanismo general capaz de cubrir un amplio rango de condiciones de combustión.
- Evaluar el impacto ambiental en las zonas afectadas por combustión espontánea es vital para mitigar las emanaciones o prevenir a la población del peligro latente. Estudiar estos procesos también permite extrapolar sus efectos a procesos similares antrópicos.
- En Venezuela las zonas donde se ha reportado el fenómeno de combustión espontánea son los estados Zulia, Lara, Falcón, Táchira y Carabobo. Sólo ha sido realizado un estudio para determinar la presencia de HAP en este tipo de muestras.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M. (2015). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* (2015) 25 (1), 107-123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Achten, C., Hofmann, T. (2009). Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals: A hardly recognized source of environmental contamination. *Science of the total environment* 407, 2461-2473, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.008
- Agudo, A. (2009). Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral. UGT Comisión Ejecutiva Confederal. España. <http://www.ugt-fica.org/images/proyectos/sl/directa/2010/metal/Los%20Hidrocarburos%20Arom%C3%A1ticos%20Polic%C3%ADclicos%20HAP.pdf>. Última consulta Noviembre, 2016
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Department of Health and Human Services Public Health Service. EEUU. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>, última revisión, junio, 2016.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E. Kirk, W., Lester, J.N., Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hidrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution* 60, 279-300.
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Editorial Reverté S.A. Primera edición. España.
- Bragato, M., Joshi, K., Carlson, J. B., Tenório, J., Levendis, Y. A (2012). Combustion of coal, bagasse and blends thereof Part II: Speciation of PAH emissions. *Fuel* 96, 51–58, doi:10.1016/j.fuel.2011.11.069
- Chen, Y., Bi, X., Mai, B., Sheng, G., Fu, J. (2004). Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion. *Fuel* 83, 781–790, doi:10.1016/j.fuel.2003.11.003

- Chen, W., Han, J., Qin, L., Furuuchi, M., Mitsuhiro, H. (2014). The Emission Characteristics of PAHs during Coal and Sewage Sludge Co-Combustion in a Drop Tube Furnace. *Aerosol and Air Quality Research* 14: 1160–1167, doi: 10.4209/aaqr.2013.06.0192
- Daisey, J. M., Cheney, J. L y Lioy, P. J. (1986). Profiles of Organic Particulate Emissions from Air Pollution Sources: Status and Needs for Receptor Source Apportionment Modeling, *Journal of the Air Pollution Control Association* 36 (1), 17-33. DOI: 10.1080/00022470.1986.10466041
- Dong, J., Li, F., Xie, K. (2012). Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY–GC–MS. *Journal of Hazardous Materials* 243, 80–85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.073>
- Dong, J., Cheng, Z., Li, F. (2013). PAHs emission from the pyrolysis of Western Chinese coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 502–507, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.020>
- Doong, R., Lin, Y. (2004). Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research* 38, 1733-1744. DOI:10.1016/j.watres.2003.12.042
- Emsbo-Mattingly, S.D., y Stout, S.A. (2011). Semivolatile Hydrocarbon Residues of Coal and Coal Tar, capítulo 11. En, Glenn, B., Prakash, S., Sokol, E.V, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 1: Coal – Geology and Combustion* 173-208, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52858-2.00011-6>
- Escobar, E. y Martínez, M. (1993). Los depósitos de Carbón en Venezuela. *Interciencia* 18(5): 224-229. URL: <http://www.interciencia.org.ve>
- Freeman, D. J. y. Cattell, F. C. (1990). Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 24, 1581-1585
- Frenklach, M. (2001). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 2028–2037. DOI: 10.1039/b110045a

- Gao, M., Wang, Y., Dong, J., Li, F., Xie, K. (2016). Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis. *Chemosphere* 158, 1-8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.024>
- Geng, C., Chen, J., Yang, X., Ren, L., Yin, B., Liu, X., Bai, Z. (2014). Emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons from domestic coal combustion in China. *Journal of Environmental Sciences* 26, 160–166, DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60393-9
- Gil, J. (2016). *Determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en los carbones que han sufrido combustión espontánea de la Formación Cerro pelado, Estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela
- Given, P.H. (1987). The mobile phase in coals: Its nature and modes of release, final report-Part 2. Efforts to better define the nature and magnitude of the mobile phase: Final report. Fossil, The Pennsylvania State University, Coal Research Section <https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/5594248>, revisada en septiembre, 2016
- Hansen, N., Schenk, M., Moshhammer, K., Kohse-Höinghaus, K. (2016). Investigating repetitive reaction pathways for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion processes. *Combustion and Flame*, 1–12 <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.09.013>
- Harvey, R.G. (1998). Part I PAHs and Related Compounds Environmental Chemistry of PAHs. En Neilson, A.H. *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3* Springer-Verlag, Berlin
- Hatcher P., Clifford, D. (1997). The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry* 27 (5/6), 251 – 274, doi:10.1016/s0146-6380(97)00051-x
- Holland, H., Turekian, K. (2003) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
- 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
- Kalaitzidis, S., Georgakopoulos, A., Christanis, K., Iordanidis, A. (2006) Early coalification features as approached by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 947–959, doi: 10.1016/j.gca.2005.10.014

- 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
- Kiden, 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* 89, 424 – 433 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.11.005>
- Killops, S., Killops, V. (2005) *Introduction to organic Geochemistry*. Second Edition. Blackwell Publishing
- Kim, A.G. (2011). Coal Formation and the Origin of Coal Fires, capítulo 1. En, Glenn, B., Prakash, S., Sokol, E.V, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 1: Coal – Geology and Combustion* 1-28, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52858-2.00001-3>
- Kim, A.G. (2011)b. United States Bureau of Mines—Study and Control of Fires in Abandoned Mines and Waste Banks, capítulo 16. En, Glenn, B., Prakash, S., Sokol, E.V, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 1: Coal – Geology and Combustion* 267-305, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52858-2.00016-5>
- King, A. (2004). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 523, 259–267 DOI: 10.1016/j.aca.2004.07.05
- La Fosse', L. y Cummins, M. (2011). Modern-Foam-Injection. Technology for Extinguishing Coal Fire, capítulo 19. En, Glenn, B., Prakash, S., Sokol, E.V, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 1: Coal – Geology and Combustion* 327-333, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52858-2.00019-0>
- Laumann, S., Mici, V., Krüge, M.A., Achten, C., Sachsenhofer, R.F., Schwarzbauer, J., Hofmann, T. (2011). Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin. *Environmental Pollution* 159, 2690-2697, doi:10.1016/j.envpol.2011.05.032
- Li, C. (2007). Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal. *Fuel* 86, 1664–1683, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.008>

- Liu, S., Wang, Y., Wang, C., Bao, P., Dang, J. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbon formation under simulated coal seam pyrolysis conditions. *Mining Science and Technology (China)* 21, 605–610, doi:10.1016/j.mstc.2011.02.027
- Liu, S., Wang, C., Zhang, S., Liang, J., Chen, F., Zhao, K., (2012). Formation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derived from coal seam combustion: A case study of the Ulanqab lignite from Inner Mongolia, northern China. *International Journal of Coal Geology* 90–91, 126–134, doi:10.1016/j.coal.2011.11.005
- Martínez, M., Márquez, G., Alejandre, F.J., Del Río, J.J., Hurtado, A. (2009). Geochemical study of products associated with spontaneous oxidation of coal in the Cerro Pelado Formation, Venezuela. *Journal of South American Earth Sciences* 27, 211–218, doi:10.1016/j.jsames.2008.12.001
- Mastalerz, M., Drobniak, A., Hower, O’Keefe, J.M.K (2011). Spontaneous Combustion and Coal Petrology, capítulo 3. En, Glenn, B., Prakash, S., Sokol, E.V, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 1: Coal – Geology and Combustion* 47-62, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52858-2.00003-7>
- Mastral, A.M., Callén, M., Murillo, R. (1996). Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel* 75 (13), 1533-1536, PII: s0016-2361(96)00120
- Mastral, A.M., Callén, M.S., Garcia, T. (2000). Toxic organic emissions from coal combustion. *Fuel Processing Technology* 67, 1–10, PII: S0378-3820 00 00088-6
- Mastral, A.M. y Callén, M.S. (2000). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environmental Science and Technology* 34(15) 3051-3057, doi:10.1021/es001028d
- Meyer, W., Seiler, T.-B., Reininghaus, M., Schwarzbauer, J., Püttmann, W., Hollert, H., Achten, C. (2013). Limited Waterborne Acute Toxicity of Native Polycyclic Aromatic Compounds from Coals of Different Types Compared to Their Total Hazard Potential. *Environmental Science Technology* 47 (20), 11766–11775, DOI: 10.1021/es401609n
- Moticksca, P. (1977). Generación de magmas y autometamorfismo por combustión subterránea de carbones y limolitas carbonosas de la Formación Marcelina, Perijá. *Memorias del V Congreso Geológico Venezolano* 3, 119-1127.

- Nollet, L. (2007). *Handbook of Water Analysis*. Second Edition. Taylor & Francis Group. United States of America.
- Ono, K., Matsukawa, Y., Dewa, K., Watanabe, A., Takahashi, K., Saito, Y., Matsushita, Y., Aoki, H., Era, K., Aoki, T., Yamaguchi, T. (2015). Formation mechanisms of soot from high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame* 162, 2670–2678, <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.03.022>
- 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.
- Pone, J.D.N., Hein, K.A.A., Stracher, G.B., Annegarn, H.J., Finkleman, R.B., Blake, D. R., McCormack, J.K., Schroeder, P. (2007). The spontaneous combustion of coal and its by-products in the Witbank and Sasolburg coalfields of South Africa. *International Journal of Coal Geology* 72, 124–140, doi:10.1016/j.coal.2007.01.001
- Querol, X., Zhuang, X., Font, O., Izquierdo M., Alastuey, A., Castro, I. van Drooge, B.L., Moreno, T., Grimalt, J.O., Elvira, J., Cabañas M., Bartroli, R., Hower, J.C., Ayora, C., Plana, F., López-Soler, A. (2011). Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal waste gobs: A review and new experimental data. *International Journal of Coal Geology* 85, 2–22, doi:10.1016/j.coal.2010.09.002
- Qin, L., Han, J, He, X., Lu, Q. (2014). The Emission Characteristic of PAHs during Coal Combustion in a Fluidized Bed Combustor. *Energy Sources, Part A* 36, 212–221, DOI: 10.1080/15567036.2010.536830
- Ribeiro, J., Silva, T., Mendonca Filho, J.G., Flores, D. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles. *Journal of Hazardous Materials* 199–200, 105–110, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.076
- Richter, H., Howard, J.B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26. 565–608, PII: S0360-1285(00)00009-5

- Salazar, W. (2016). *Evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) durante la combustión simulada del carbón de la Formación Cerro Pelado, Edo. Falcón*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela
- Schopf, J. (1956). A definition of coal. *Economic Geology* 51 (6), 521 – 527.
- Seyhan, E. (2000). Química orgánica, estructura y reactividad, tomo 2. Tercera edición, Editorial Reverté S.A., Barcelona
- Shukla, B., y Koshi, M. (2011). Comparative study on the growth mechanisms of PAHs. *Combustion and Flame* 158, 369–375, doi:10.1016/j.combustflame.2010.09.012
- Skupinska, K., Misiewicz, I., Kasprzicka-Guttman, T. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms. *Acta Polonicae Pharmaceutica-Drug Research* 61(3), 233-240
- Soto, M.D. y Urbani, F. (2015). Chapter 23 – The “Volcanoes” of Midwestern Venezuela, capítulo 23. En Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. *Coal and Peat Fires: A Global Perspective Volume 3: Case Studies – Coal Fires* 609-622, Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59509-6.00023-5>
- Stout, S. A., Emsbo-Mattingly, S. D. (2008). Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank – Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal. *Organic Geochemistry* 39,801–819, doi:10.1016/j.orggeochem.2008.04.017
- Thomas, L. (2013). *Coal Geology*. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd
- Wang, R., Liu, G., Zhang, J., Chou, C., Liu, J. (2010). Abundances of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in 14 Chinese and American Coals and Their Relation to Coal Rank and Weathering. *Energy Fuels* 24, 6061–6066, DOI:10.1021/ef101062
- Wang, R., Liu, G. (2015). Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. *Organic Geochemistry*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.03.014>
- Xue, J., Liu, G., Niu, Z., Chou, C.-L., Qi, C., Zheng, L., Zhang, H. (2007). Factors That Influence the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal. *Energy & Fuels* 21, 881-890, doi: 10.1021/ef0605753

- Xu, F., Shi, X., Zhang, Q., Wang, W. (2016). Mechanism for the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of naphthalene with cyclopentadienyl and indenyl. *Chemosphere* 162, 345-354, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.039>
- Zhao, Z.-B., Liu, K., Xie, W., Pan, W.-P., Riley, J.T. (2000). Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals. *Journal of Hazardous Materials* B73, 77–85, PII: S0304-3894 99 00178-8
- Zhou, P., Dermer, O., Crynes, B. (1984). Oxygen in Coals and – Derived Liquids. *Coal Science* 3, 253-300, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-150703-9.50009-3>