

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE ALGUNOS CARBONES COLOMBIANOS
POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

Jorge Armando Orrego Ruiz

**Trabajo de grado para
obtener el título de Químico**

**Director
Enrique Mejía Ospino
Químico Ph. D.**

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2005**

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Figuras	4
Lista de Tablas	5
INTRODUCCIÓN	8
1. MARCO DE REFERENCIA.....	11
1.1 Aspectos generales del carbón	11
1.2 Estructura del carbón	14
1.3 Acción de los solventes sobre carbones	16
1.3.1 Influencia de las condiciones de extracción en el rendimiento	19
1.4 Espectroscopía Infrarroja	22
1.4.1 Análisis estructural del carbón	25
1.4.2 Procesamiento Espectral.....	26
2. PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1 Extracciones sucesivas	29
2.1.1 Primera Extracción.....	29
2.1.2 Segunda Extracción.....	30
2.1.3 Tercera Extracción.....	30
2.2. Espectroscopía FTIR.....	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1 Análisis Cualitativo de Espectros	32
3.1.1 Resolución Espectral en las regiones aromáticas y alifáticas	36
3.2 Extracciones sucesivas.....	39
3.3 Parámetros Estructurales.....	41
4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45

Lista de Figuras

- Figura 1.** Modelo para carbones de diferente rango: A 96% C; B 82.5% C; 75% C
- Figura 2.** Diagrama de extracción de Wheeler
- Figura 3.** Gráfico del rendimiento de extracción versus % de carbono de varios carbones
- Figura 4.** Modos vibracionales del grupo metilo
- Figura 5.** Bandas generales de absorción de carbones
- Figura 6.** Resolución de picos superpuestos en la región de 710-860 cm^{-1}
- Figura 7.** Representación de una curva Gaussiana
- Figura 8.** Esquema de extracciones sobre los carbones originales
- Figura 9.** Montaje de filtración en vacío de los primeros extractos
- Figura 10.** Espectros de los Carbones Originales
- Figura 11.** Espectros IR de los primeros extractos procedentes de los Carbones Originales
- Figura 12.** Espectros IR de los segundos extractos procedentes de los Carbones Originales
- Figura 13.** Espectros IR de los terceros extractos procedentes de los Carbones Originales.
- Figura 14.** Deconvolución de la región alifática 3005-2760 cm^{-1} del Espectros IR del 3er extracto de Cerrejón 80
- Figura 15.** Deconvolución de la región alifática 3005-2760 cm^{-1} del Espectros IR del 3er extracto de Cucunubá
- Figura 16.** Deconvolución de la región aromática 623-912 cm^{-1} del Espectros IR del 3er extracto de Cerrejón 80

Lista de Tablas

Tabla 1. Procesos de carbonización del carbón

Tabla 2. Los principales procesos de utilización del carbón

Tabla 3. Características de los solventes de extracción de un carbón bituminoso (80.7%C)

Tabla 4. Relaciones H/C y O/C para tres fracciones del método Wheeler

Tabla 5. Extracción del carbón Shin-Yubari con varias mezclas de solventes de CS₂ y solventes orgánicos

Tabla 6. Asignación de bandas de absorción infrarroja

Tabla 7. Resumen de los resultados de las extracciones sucesivas

Tabla 8. Comparación de parámetros estructurales de los extractos procedentes de los carbones originales

TÍTULO: ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE ALGUNOS CARBONES COLOMBIANOS
POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA*

AUTOR: Jorge Armando Orrego Ruiz**

PALABRAS CLAVE: Carbón, FTIR, Aromaticidad, NMP/CS₂, Espectroscopía

El carbón es un agregado heterogéneo de componentes orgánicos provenientes de material vegetal que fue depositado en los suelos, experimentando diferentes grados de descomposición química; con algunas impurezas inorgánicas. Desde el punto de vista estructural, es considerado como un cuasipolímero orgánico de alto peso molecular, en el cual se encuentran cientos de estructuras moleculares y la mayor parte de los grupos funcionales. Los resultados de numerosos trabajos han permitido proponer un modelo de dos fases para el carbón: un esqueleto aromático polinuclear unido por enlaces covalentes (estructura primaria) y por interacciones no covalentes intra- e intermoleculares como puentes de hidrógeno (estructura secundaria) que aportan a la estabilidad del carbón.

En este trabajo se presenta el estudio espectral de los extractos de tres carbones Colombianos obtenidos por el tratamiento de una mezcla equivolumétrica de CS₂-NMP, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo, sucesivamente. Para cada extracto se calculó la relación H_{al}/H_{ar} que permitió comparar las aromaticidades de los carbones originales. Además se implementaron sobre los espectros infrarrojo de los extractos deconvoluciones en las regiones entre 3005 y 2760 cm⁻¹, región alifática, y entre 912 y 670 cm⁻¹, región aromática asignando a la mayoría de los picos resueltos las vibraciones correspondientes. Este método resultó ser rápido y eficaz para valorar la aromaticidad de carbones.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Dr. Enrique Mejía Ospino

TITLE: STRUCTURAL STUDY OF SOME COLOMBIAN COALS BY INFRARED SPECTROSCOPY *

AUTHOR: Jorge Armando Orrego Ruiz**

KEY WORDS: Coal, FTIR, Aromaticity, NMP/CS₂, Spectroscopy

Coal is a heterogeneous cluster of organic components of origin vegetal. The vegetal material was deposited in the ground and chemically transformed. Many works consider that the coal consists of primary macromolecules of polyaromatic-polynuclear structure with some heteroatom group and their secondary networks, latter of which are derived from aromatic ring stacking, aliphatic side chain entanglement, and hydrogen bonds cation bridges, charge-transfer interactions through oxygen functional groups.

In this work it presents a spectral study of extracts of three Colombians coal (Cucunubá, Jagua and Cerrejón), in mid-infrared region. Extracts were obtained by sequential treatment with N-methyl-2-pyrrolidinone/carbon disulfide (CS₂/NMP) mixed solvent, tetrahydrofuran (THF) and chloroform. The H_{al}/H_{ar} ratio was calculated of infrared spectra to each the extracts. These measurements allow knowing the relative aromaticity of coal studied here. The aliphatic and aromatic regions were considered between 3005 - 2760 cm⁻¹ and 912 - 670 cm⁻¹, respectively. In these regions it does a de-convolution of the absorption bands to assign the different vibrational modes.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Dr. Enrique Mejía Ospino

INTRODUCCIÓN

En general el carbón es un combustible fósil originado por la descomposición de material vegetal. La naturaleza de la vegetación, los movimientos de la tierra y la profundidad, entre otros, influyen directamente en la composición y la naturaleza del carbón finalmente formado. La producción total de carbón en el mundo es del mismo orden que la de petróleo o gas natural, también combustibles fósiles, pero las reservas de estos son considerablemente más pequeñas, lo que hace pensar en un mayor desarrollo de la industria carbonífera en un futuro cercano. Nuestro país, actualmente, es el principal productor de este recurso en Sudamérica aportando cerca de 60%, y quien cuenta con las mayores reservas estimadas en 175 años ¹. Siendo que el carbón no solamente es empleado en la producción de calor, sino además, dependiendo de sus características estructurales, en la generación de coque para la industria metalúrgica, en la producción de combustibles líquidos y en la producción de gases como CO₂, CO e H₂ este último como subproducto ², el desarrollo de la industria carbonífera tendría en nuestra economía un muy favorable impacto. Tal desarrollo tendría su comienzo en el estudio estructural de nuestros carbones.

La investigación de la estructura del carbón presenta algunos problemas: el material es heterogéneo, es decir conformado por una fase orgánica y otra inorgánica, no cristalino y, de acuerdo a su estructura cuasipolimérica con grandes anillos aromáticos condensados que atrapan iones y moléculas pequeñas, muy poco soluble en la mayoría de solventes orgánicos. En su estudio, se pueden emplear varios caminos: concentrar el material sólido y usar técnicas como FTIR, ¹³C CP/MS y espectroscopía ¹H CRAMS NMR, entre otras; convertir el sólido a fase líquida o gaseosa, algo que presenta una mayor ventaja para su análisis o combinar estas dos últimas. El trabajo de caracterización por métodos instrumentales, tiene el propósito de medir parámetros que puedan estar

relacionados con una estructura media o con una “unidad estructural media”. Uno de estos parámetros es la relación de hidrógenos alifáticos y aromáticos, H_{ar}/H_{al} , que puede establecerse por medio de la espectroscopía infrarroja. La FTIR es una de las técnicas analíticas más versátiles empleadas en el estudio de la estructura de combustibles fósiles como el carbón. Entre sus ventajas está:

- Su facilidad para estudiar materiales sólidos, líquidos o gaseosos, dado que todos ellos absorben en la región infrarroja
- Su alta sensibilidad, permitiendo el estudio de materiales fuertemente absorbentes como el carbón y el uso de técnicas como espectroscopía fotoacústica o espectroscopía de reflectancia difusa (en la región Infrarroja).
- Su rapidez, permitiendo incluso monitorear reacciones “in-situ” , lo que representa una inmensa ventaja en tiempo de análisis respecto a otras técnicas de análisis

Para analizar la parte orgánica del carbón en una fase líquida y simultáneamente minimizar la alteración de la estructura química, resulta muy acertado emplear extracciones con solventes que tengan una solubilidad máxima del carbón, que puedan removerse con facilidad y que alteren mínimamente la estructura del mismo³. Un potente solvente empleado con éxito para la extracción de carbones por su alta extractabilidad y su mínima interferencia con la materia orgánica del carbón, es la mezcla equivolúmica de N- metil-2-pirrolidona (NMP) y disulfuro de carbono (CS_2)⁴⁻⁷. Este proyecto se basó en el estudio de los extractos obtenidos por el tratamiento sucesivo de tres carbones Colombianos con esta mezcla, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo, respectivamente, por medio de la espectroscopía Infrarroja, partiendo de trabajos anteriormente realizados en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular de Universidad Industrial de Santander, que emplearon el método Wheeler con piridina⁸⁻⁹, y respecto a estos mejorando los rendimientos de extracción y obteniendo una más amplia información de la estructura de los carbones y de sus extractos. En nuestra

investigación los espectros se estudiaron utilizando los softwares GRAMS-32 y ORIGIN 6.1, a partir de los cuales, se obtuvo la relación H_{al}/H_{ar} que dió una idea de la aromaticidad de los carbones originales y de los extractos.

En este trabajo se contó con la experiencia que el grupo de Espectroscopía Atómica y Molecular de la Escuela de Química ha adquirido en la investigación estructural de carbones colombianos⁸⁻¹⁰.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 Aspectos generales del carbón

El carbón es un agregado heterogéneo de componentes orgánicos provenientes de material vegetal, con algunas impurezas inorgánicas, que luego de ser depositado en los suelos, experimentó diferentes grados de descomposición química, dados los movimientos de la corteza terrestre y las fuerzas de la erosión. Estos factores determinaron la naturaleza, la calidad, y la ubicación de tales depósitos, llamados vetas. El tipo de vegetación precursora es un factor decisivo de las características del carbón finalmente formado. La vegetación del periodo Carbonífero, en el cual se formaron los principales yacimientos de carbón se constituyó principalmente de Criptógamas, que la hace muy diferente biológica y químicamente, por ejemplo, de las plantas del periodo Cretáceo. La profundidad, el grado de acidez del suelo y la variación de la temperatura son también factores determinantes en el tipo de carbón finalmente formado

Material	Proceso parcial	Principales reacciones químicas
Vegetación inicial ↓	Turbitificación	Ciclos de vida de hongos y bacterias
Turba ↓	Lignificación	Oxidación en presencia del aire, seguido por descarboxilación y deshidratación
Lignito ↓	Bituminización	Descarboxilación y deshidrogenación
Carbón Bituminoso ↓	Pre-antracitización	Condensación de anillos aromáticos a pequeños sistemas
Semi-antracita ↓	Antracitización	Condensación de anillos aromáticos a grandes sistemas únicos
Antracita ↓	Grafitización	Carbonificación completa
Meta-antracita		

Tabla 9. Procesos de carbonificación del carbón

De acuerdo con la tabla 1 el carbón puede subdividirse en rangos, que van desde la turba hasta la meta-antracita. El paso de un rango a otro está determinado por reacciones químicas en las cuales la temperatura juega un papel decisivo. La utilización industrial del carbón está determinada por el grado de carbonización del mismo.

El carbono constituye apenas un 0.04 por ciento en la composición de la tierra. En la corteza su contenido no supera el 0.1 por ciento y solamente una pequeña porción de este, una parte en 5000, puede ser usado por el hombre. Es afortunado que en la naturaleza esta pequeña cantidad de carbono, se encuentre agrupada en combustibles fósiles formados en el transcurso de millones de años. Este grupo de combustibles incluye al carbón, procedente de material vegetal, petróleo de origen sapropélico y gas natural originado por conversiones químicas del petróleo y del carbón.

El carbón es un sistema altamente complejo formado por una fase orgánica (Carbón propiamente dicho) y una fase inorgánica (Impurezas); ésta última está formada por material mineral y elementos metálicos a nivel de trazas. El material mineral y los metales tienen una importancia marcada en la calidad del carbón debido a su relevancia en problemas de tipo ambiental y a la posibilidad de influencias en los procesos de conversión. La concentración de los elementos de la fase orgánica e inorgánica tiene gran importancia en la clasificación del carbón por rango y calidad¹¹. La calidad del carbón está relacionada con su poder calorífico y es afectada por la polución que se pueda generar en los procesos de combustión y conversión. El rango y el poder calorífico del carbón están, de alguna manera, relacionados con la composición relativa de elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en la fase orgánica. El contenido de elementos metálicos en la fase orgánica e inorgánica y el contenido de elementos como azufre y nitrógeno en la fase orgánica, son responsables de los problemas de polución¹²⁻¹⁴. Por éstas razones la proyección de la utilización tecnológica del

carbón exige el desarrollo de un método de caracterización estructural de elevada sensibilidad y precisión que permita el análisis íntegro de sus componentes. La espectroscopía ofrece, como ninguna otra técnica, los procedimientos adecuados para la determinación parcial o total de la estructura del carbón.

Los cuatro grandes procesos a que se somete el carbón industrialmente son la combustión, la gasificación, la licuefacción y la coquización. En la tabla 2, se resumen las características de estos procesos. *La combustión* es el proceso donde se emplea mayor cantidad de carbón, por lo que se considera el más importante. *La gasificación* consiste en la conversión del carbón por medio de reacciones químicas en monóxido de carbono que luego es utilizado en la producción de metano, metanol cuando este reacciona con hidrógeno y dióxido de carbono e hidrógeno cuando reacciona con vapor de agua.

Proceso	Parámetros característicos				Agente activo sobre el carbón	Producto principal	Subproductos
	%C	%H	H/C	O/C			
Combustión	87-91	4.6-5.4	-	-	Oxígeno	Calor	Cenizas, escoria
Gasificación	>91.5	<4.5	-	-	Vapor (+calor)	Gas	Cenizas, escoria
Licuefacción	80	5.2	0.77	0.1	Hidrógeno (+solventes)	Combustibles líquidos	Gas, cenizas
Coquización	88	5.25	0.72	0.04	Calor	Coque, alquitrán	Gas

Tabla 10. Los principales procesos de utilización del carbón

La licuefacción es la conversión de carbón en combustibles líquidos a través de reacciones de hidrogenación. Mientras que la *coquización* consiste en el enriquecimiento en el porcentaje de carbono utilizando altas temperaturas en ausencia de O₂. Se pueden distinguir dos categorías: coquización a altas temperaturas (900-1050°C) y a temperaturas medias-bajas (500-850°C). El primer proceso se emplea en la producción de coque metalúrgico, que luego es usado en alto horno y fundiciones. El segundo, en la producción de alquitrán².

1.2 Estructura del carbón

El carbón es un material de estructura no uniforme y alto peso molecular. Desde el punto de vista estructural el carbón es considerado como un cuasipolímero molecular orgánico en el cual se encuentran cientos de estructuras moleculares y la mayor parte de los grupos funcionales¹⁵. La figura 1 es un modelo para carbonos de diferentes rangos². Los resultados de numerosos trabajos han permitido proponer un modelo de dos fases para el carbón: Un esqueleto aromático polinuclear formado por unidades estructurales básicas y una fase volátil formada por moléculas pequeñas. Los materiales de los que proviene son todos poliméricos. Por ejemplo la celulosa, en su estado natural, tiene un peso molecular cercano a 150.000 y la lignina con un peso cercano a 11.000 y un 60% de sus carbonos son aromáticos. Durante sus transformaciones bioquímicas estos materiales fueron drásticamente fragmentados, siendo los productos de degradación moléculas condensadas que formaron largas unidades aromáticas.

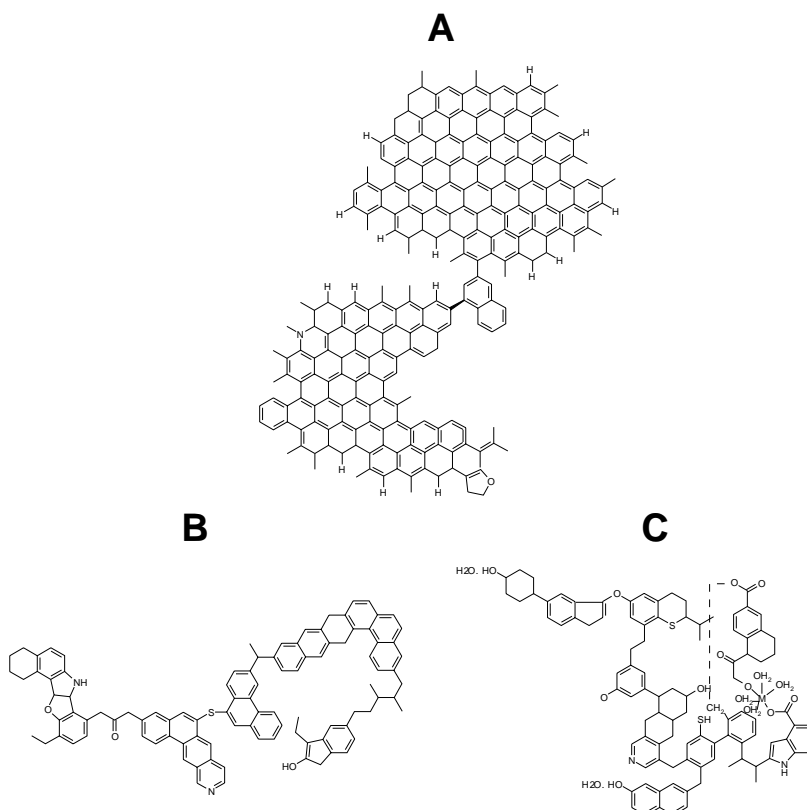


Figura 1. Modelo para carbonos de diferente rango: A 96% C; B 82.5% C; 75% C

Dado que una sustancia de estructura aromática muestra una especial estabilidad, resulta apropiado determinar la aromaticidad de los carbonos. *Una sustancia puede ser llamada aromática, si el 50% o más de sus átomos de carbono, se encuentran en sistemas aromáticos.* La naturaleza aromática de los carbonos, puede ser descrita por tres parámetros²:

1. La aromaticidad de carbonos: es la fracción de átomos de carbono unidos a anillos aromáticos.
2. La aromaticidad de hidrógenos: es la fracción de los átomos de hidrógenos enlazados a los carbonos aromáticos. Uno de los métodos mas empleados para su determinación es el Método Espectrométrico Infrarrojo. Este método está basado en el análisis espectral de las bandas que aparecen en las regiones entre 3100 y 3000 cm^{-1} ó 900 y 700 cm^{-1} y las regiones entre 3000 y 2800 cm^{-1} . Las dos primeras regiones son asignadas a las vibraciones de los hidrógenos aromáticos mientras la segunda es asignada a las vibraciones de los enlaces C-H alifáticos. Este método es probablemente el más confiable de los mencionados para estimar la aromaticidad de hidrógenos. Las relaciones H_{ar}/H_{al} y H_{ar}/H_{total} junto con los análisis elementales de las muestras dan la aromaticidad de hidrógenos¹⁶. De acuerdo a los datos reportados por Riesser y colaboradores¹⁷ la aromaticidad medida como H_{ar}/H_{total} aumenta con el aumento del porcentaje de carbono, lo cual significa que la aromaticidad de hidrógenos puede ser una medida del rango del carbón.
3. El tamaño promedio de los clusters aromáticos: en este caso son tres métodos directos y uno indirecto
 - a. Método de difracción de rayos X
 - b. Método refractométrico
 - c. Método de semi-conductancia eléctrica
 - d. La relación H/C, aplicable solamente para carbonos de alto rango

1.3 Acción de los solventes sobre carbones

La extracción con solventes siempre ha sido una de las técnicas más usadas para el estudio de la composición y estructura del carbón. La primera extracción sistemática de carbones data de 1860 cuando De Marsilly empleó benceno, alcohol etílico, éter, cloroformo y disulfuro de carbono para este propósito ¹⁸. Wheeler, entre 1913 y 1933, implementó un valioso método de extracción, en el que lograba separar del carbón diferentes grupos de compuestos (extractos) para caracterizarlos y estudiar sus efectos en las propiedades del carbón inicial. La figura 2, muestra este procedimiento. En este mismo periodo, Fisher y colaboradores¹⁹ propusieron también un método de extracción, empleando benceno como solvente principal; asimismo, Parr y Hadley (1925) con fenol ²⁰ y Novak y Hubacek (1928) con tetralina ²¹. Diferentes métodos pueden ser empleados para la extracción de carbones por solventes.

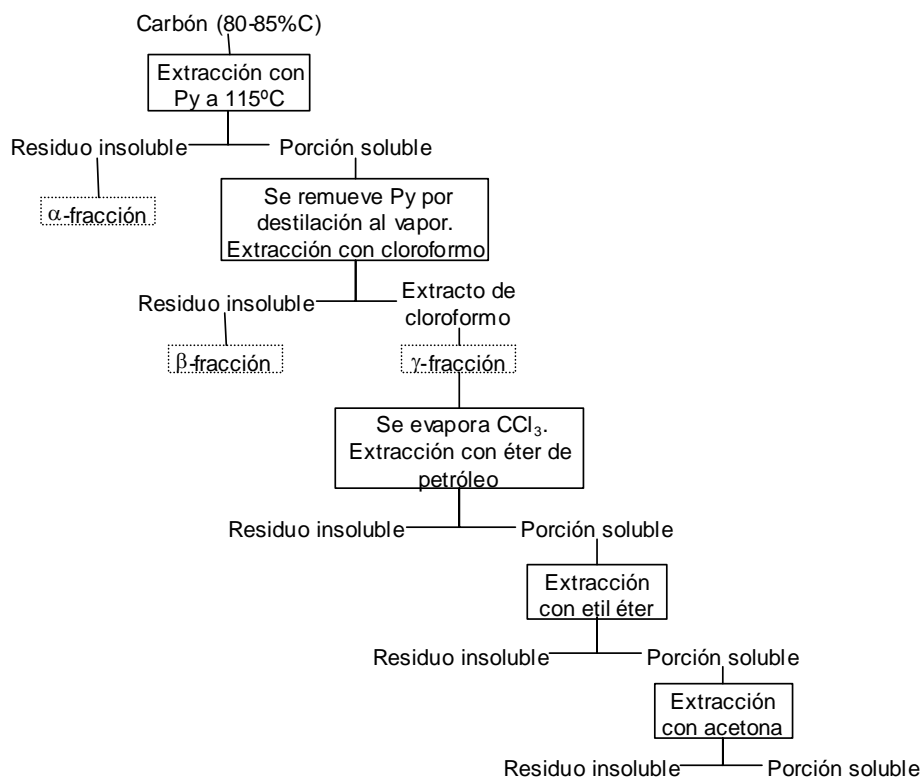


Figura 2. Diagrama de extracción de Wheeler

- I. *Extracción no específica*: se realiza a temperaturas menores de 100°C y los rendimientos resultan muy bajos. Los extractos obtenidos no revelan la constitución del carbón por lo cual resulta de poco interés científico
- II. *Extracción específica*: se denominan así a las extracciones que se realizan a temperaturas menores de 200°C. El porcentaje de extracción puede alcanzar valores entre el 20 y el 40%. Se ha logrado demostrar que la naturaleza de los extractos es una muestra representativa del carbón inicial por lo que es el método de extracción actualmente más empleado². Además la implementación de algunos solventes garantiza la selectividad en las extracciones para ciertos grupos funcionales. Cerny y colaboradores³, determinaron según análisis elementales, que el porcentaje de hidrógeno fue mayor para el extracto de cloroformo que para el de THF y el de piridina cuando se sometió a extracciones sucesivas el carbón Vrescová (74.1%C). La aromaticidad de estos extractos mostró un menor valor en el caso del cloroformo y un mayor valor para el THF y la piridina, lo que hace pensar que el cloroformo extrae de forma selectiva especies alifáticas y el THF y la piridina especies aromáticas. Los solventes más efectivos en extracciones específicas son nucleofílicos, es decir, aquellos con capacidad de donar electrones. Una forma de cuantificar la nucleofilicidad de los solventes es su “exceso donante” (DN-AN). Este importante y original concepto para la caracterización cuantitativa de solventes fue implementado por Gutmann en los años 1968-1978. La primera aplicación de este concepto la desarrolló Marzec y colaboradores²² quienes obtuvieron para un carbón bituminoso (%C = 80.7) los porcentajes de extracción a temperatura ambiente de 21 solventes, determinaron el número donador (DN) y el número aceptor (AN), de acuerdo a parámetros de referencia dados en el mismo trabajo y, por la resta de estos valores, calcularon el exceso donante (DN-AN) de la mayoría de solventes citados. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3 en donde se muestra una relación directa entre el exceso donante y el rendimiento de extracción.

Solvente	Rendimiento de extracción	Número Donor (DN)	Número Aceptor (AN)	DN-AN
Benceno	0,0	0,3	8,2	-7,9
Nitrobenceno	0,0	13,3	14,8	-1,5
Isopropil alcohol	0,0	60,5	33,5	27,0
Acetonitrilo	0,0	42,3	18,9	23,4
Dietil éter	11,4	58,0	3,9	54,1
Dioxano	1,3	44,7	10,8	33,9
Nitrometano	0,0	8,2	20,5	-12,3
Metanol	0,1	57,5	41,3	16,2
Propanol	-	-	-	-
Etanol	0,2	62,0	37,1	24,9
Acetato de etilo	-	31,7	-	-
Acetona	1,7	51,5	12,5	39,0
Acetato de metilo	-	50,0	10,7	39,3
Metil etil cetona	-	-	-	-
Tetrahidrofurano	8,0	60,5	8,0	52,5
1,2-dimetoxietano	-	-	-	-
Dimetil formamida	15,2	80,5	16,0	64,5
Dimetil sulfóxido	12,8	90,0	19,3	70,7
Piridina	12,5	100,0	14,2	85,8
Etilendiamina	22,4	166,0	20,9	145,1
N-metil-2-pirrolidinona	35,0	82,7	13,3	69,4

Tabla 11. Características de los solventes de extracción de un carbón bituminoso (80.7% C)

III. *Desintegración extractiva*: se realiza a temperaturas mayores de 200°C en donde se presentan reacciones colaterales que impiden que el extracto obtenido sea un reflejo de la muestra inicial. Este tipo de extracción fue particularmente estudiada por Gillet y colaboradores²³ quienes obtuvieron para un carbón bituminoso (85% carbono) un rendimiento de 90% empleando como solventes fenantreno y β -naftol a una temperatura de 350 y 300°C respectivamente. Un caso particular de esta clase de extracciones, se da en la implementación de aditivos para mejorar los rendimientos de extracción. Chen y colaboradores⁴ mostraron que la adición de 0.2 mmol de tetracianoetileno (TCNE) a 30 mL de una mezcla volumétrica 1:1 de NMP-CS₂ incrementa a 99.9 % la solubilidad de la fracción insoluble de piridina del carbón Upper

Freeport (86.2 %C). Li y colaboradores ⁵⁻⁶ lograron mejorar la extractabilidad del carbón Banko 97 (70.0 %C) de 50.4% a 91.8%, por la adición de 2.4 mmol de cloruro de litio (LiCl) por gramo de carbón cuando este se extrajo con NMP a 300°C. Aunque en estos casos la estructura del carbón es alterada, no dejan de inquietar los elevados porcentajes de extracción obtenidos por la acción de aditivos. Watanabe y colaboradores ²⁴ concluyeron que en extracciones realizadas a temperaturas altas (250-400°C) son influenciados más directamente los enlaces π - π intracatenarios en carbones de rango alto

IV. *Desintegración química extractiva*: consiste en llevar a cabo extracciones sobre carbones que han sufrido reacciones químicas como hidrogenación. Takagi y colaboradores ²⁵ reportaron el aumento en la extractabilidad (89% en peso) del carbón Illinois N° 6 en THF, luego de una depolimerización con ácido trifluorometansulfónico. Este incremento fue relacionado con el desdoblamiento de los enlaces que unen unidades aromáticas.

1.3.1 Influencia de las condiciones de extracción en el rendimiento

La velocidad y el rendimiento pueden ser influenciados por las condiciones de extracción y el pre-tratamiento de la muestra. Normalmente, el tamaño de las partículas del carbón no afecta el rendimiento final, pero sí favorece la velocidad de extracción. La elevación de la temperatura a más de 250°C favorece el rendimiento, afectando directamente la estructura de la muestra inicial. La oxidación del carbón antes o durante la extracción reduce el rendimiento, mientras que la hidrogenación y el precalentamiento a temperaturas cercanas al punto de ablandamiento incrementan tanto la velocidad como el rendimiento de la extracción.

Para extracciones específicas, resulta relevante la información que se obtenga de los extractos. Wynne-Jones y colaboradores ²⁶, obtuvieron resultados detallados acerca de la relación del peso molecular promedio de los extractos obtenidos y el rango de los carbones empleando piridina como solvente extractor. Tales resultados muestran que, el peso molecular promedio de los extractos crece

notablemente hasta cerca de 88% de carbono, para luego decrecer de forma drástica. Clark y Wheeler ²⁷, Bone y Sarjant ²⁸ e Illingworth ²⁹, observaron diferencias en la composición química de varios extractos. Ellos proporcionaron relaciones **H/C** y **O/C** de tres pequeñas fracciones en diferentes extractos de piridina, como se muestra en la tabla 4. Rubicka ³⁰ mostró que las moléculas pequeñas relativamente ricas en electrones pueden ser removidas del carbón inicial por extracciones sucesivas o por solventes específicos, ya que estas, presumiblemente se encuentran enclaustradas en la estructura del carbón que gradualmente las libera. De ahí que la γ -fracción en la tabla 4 muestre una relación **H/C** alta.

	H/C	O/C
α-fracción	Bajo, <<1	Mayor a 1
β-fracción	Cercano a 1 ó poco menos de 1	Cercano a 1
γ-fracción	Cerca de 30%, mayor a 1	Poco menos de 1

Tabla 12. Relaciones H/C y O/C para tres fracciones del método Wheeler

Usualmente la solubilización y el rendimiento en la extracción de un carbón con solventes son limitados. Varias técnicas pueden ser empleadas para aumentar el rendimiento de las extracciones, entre las cuales se encuentran sinergismo de solventes, extracciones supercríticas y depolimerización de carbones. En cuanto al sinergismo de solventes, es decir el aumento en el porcentaje y velocidad de extracción de una mezcla dada de solventes respecto a cada solvente por separado, lino y colaboradores ³¹ obtuvieron rendimientos de extracción entre 30-66% para 29 de 49 carbones bituminosos (76.9-90.6%C) empleando una mezcla 1:1 en volumen de CS₂ – NMP irradiada con ultrasonidos. Los rendimientos para antracitas y carbones subbituminosos no resultaron tan altos. En la gráfica 3, se relacionan estos datos

Relación porcentaje de extracción vs. % de carbono

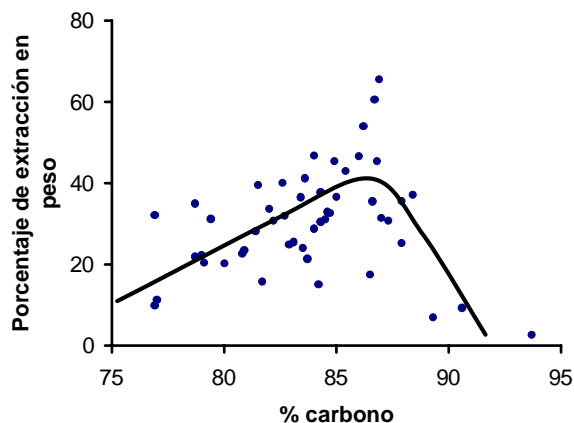


Figura 3. Gráfico del rendimiento de extracción versus % de carbono de varios carbones

También mostraron los rendimientos de extracción del carbón Shin-yubari con varias mezclas de CS_2 con algunos solventes orgánicos (tabla 5). De estos resultados, se observa el mayor porcentaje de extracción cuando se emplea la mezcla de NMP- CS_2 .

Takanohashi y colaboradores ⁷ mostraron también este efecto sinérgico y además relacionaron el rendimiento de extracción con NMP y la temperatura. Según estos datos, la temperatura óptima de extracción con NMP es 200 °C obteniéndose un rendimiento del 56% cercano al obtenido por la mezcla de NMP- CS_2 a temperatura ambiente (59%) por irradiación ultrasónica. De acuerdo a estos resultados y de los obtenidos por Marzec, anteriormente mencionados, se puede inferir que el NMP es el solvente que reporta mayores rendimientos de extracción, y por ende el mas adecuado para la extracción de carbones y, mejor aún, si se emplea su mezcla con CS_2 en una relación volumétrica 1:1.

Solvente	Rendimiento de extracción (% en peso)	
	Mezclado con CS ₂ ^{a,b}	Solvente solo ^b
Tetracloruro de carbono	0,4 (99,9)	0,4 (99,9)
Benceno	0,5 (100,4)	0,5 (100,4)
Acetona	2,6 (101,1)	0,4 (101,3)
Metanol	3,5 (101,1)	0,1 (100,1)
THF	4,2 (101,1)	0,9 (101,3)
Trietil fosfato	10,6 (98,7)	0,8 (98,5)
Fenol	18,9 (100)	2,5 (101,8)
Dimetil sulfóxido	35,0 (99,6)	1,7 (101,4)
Piridina	37,8 (100)	3,0 (101,4)
Dimetil formamida	40,4 (99,3)	2,6 (101,5)
Dimetil acetoamida	47,0 (102,1)	2,6 (101,8)
NMP	55,9 (102,3)	9,3 (100,1)

Tabla 13. Extracción del carbón Shin-Yubari con varias mezclas de solventes de CS₂ y solventes orgánicos

^a el rendimiento para la extracción con mezcla volumétrica 1:1 de solventes a temperatura ambiente

^b los valores entre paréntesis son dados en % en peso [(extracto+residuo)(g)/carbón(g)]x100

1.4 Espectroscopía Infrarroja

La Espectroscopía infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas y estructuras cristalinas. Un espectro de absorción en la región infrarroja presenta un conjunto de bandas características de la estructura del sistema molecular cuyas intensidades se pueden utilizar para determinar las concentraciones de los grupos del sistema. La longitud de onda a la cual la energía se absorbe depende de la identidad de los átomos en la molécula, la estructura molecular y los enlaces que unen los átomos. Las vibraciones para moléculas poliatómicas provienen de movimientos simultáneos de más de dos átomos, y se denominan modos normales. Tomando por referencia un grupo metilo (-CH₃), se pueden deducir sus modos normales considerando el movimiento simultáneo de sus átomos. Los movimientos vibracionales se observan en la figura

4. Las flechas muestran la dirección del movimiento inicial de cada átomo para una parte de la vibración. La vibración entera comienza con los enlaces dilatándose, hasta que este movimiento atómico cesa. Entonces los átomos retornan con la dirección opuesta hasta que se comprimen; nuevamente en este punto el movimiento cesa, para repetirse otra vez la expansión del enlace. El movimiento de un modo normal que consiste en los tres hidrógenos juntos hacia adentro y hacia fuera mientras el carbón permanece fijo en su posición, se denomina **tensión simétrica**. El modo normal en el cual dos átomos de hidrógeno se mueven en una misma dirección mientras el otro lo hace en dirección opuesta, se denomina **tensión asimétrica**. La flexión molecular es otro modo normal de vibración. Aquí los hidrógenos se mueven variando el ángulo de enlace hacia una proyección del eje de la molécula. Estas vibraciones aparecen a mayores longitudes de onda, es decir a menores energías, que las vibraciones por tensión del mismo grupo.

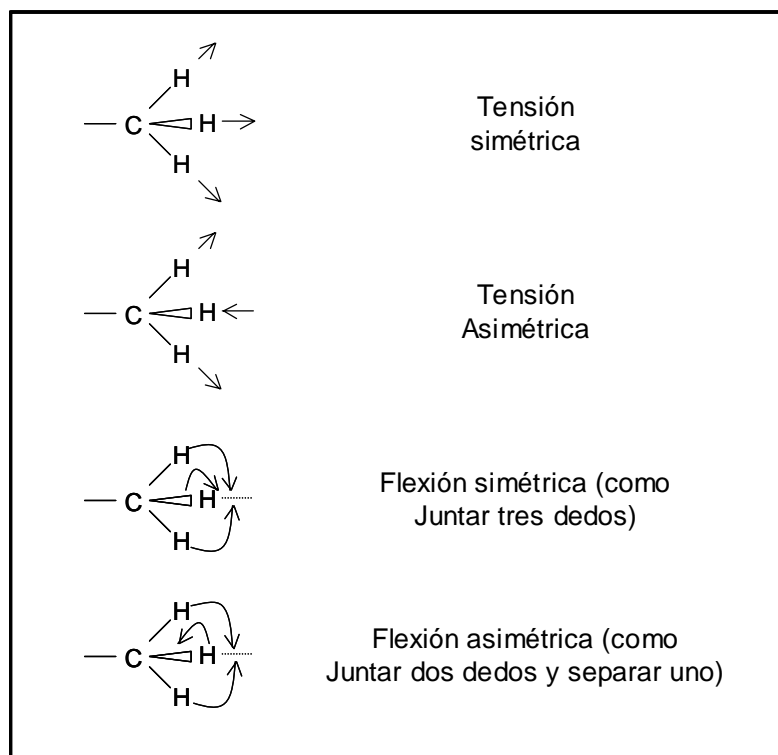


Figura 4. Modos vibracionales del grupo metilo

Con la excepción de los enantiómeros, dos compuestos no tienen el mismo espectro infrarrojo. Como resultado, los espectros infrarrojo se pueden utilizar para identificar componentes de muestras comparando los espectros de una sustancia desconocida con una colección de espectros. Además de la identificación y comparación de componentes, se puede obtener información estructural. Los espectros infrarrojo de los compuestos orgánicos se pueden dividir en las siguientes regiones generales:

- La región de grupos funcionales: $4000-1300\text{ cm}^{-1}$
- La región de huellas características: $1300-910\text{ cm}^{-1}$
- La región de los aromáticos: $910-670\text{ cm}^{-1}$

En la región entre 650 cm^{-1} y 200 cm^{-1} , las vibraciones ayudan a la identificación de enlaces inorgánicos y organometálicos ³².

La aplicación de la espectroscopía infrarroja en mediciones cuantitativas, esta basada en la Ley de Beer-Lambert:

$$A = abc$$

Donde A es la banda de absorción (el área de la banda se emplea en lugar de la altura del pico); a es el coeficiente de absorción; b la longitud-camino de la celda y c la concentración del material. Esta forma de la ecuación es conveniente cuando se analizan soluciones, pero para sólidos dispersos en KBr, como en nuestro caso, es más ventajoso considerar las definiciones en términos de fracciones en peso:

$$A = ac W/S$$

Donde A es el área de la banda en unidades de absorbancia cm^{-1} , c es la concentración (wt%) del grupo funcional responsable de la banda considerada; W el peso en mg del material dispersado en una cantidad estándar de KBr (1-3 mg de carbón en 300 mg) de la pastilla y S el área en cm^2 , de la pastilla. Esta ecuación puede reacomodarse así

$$C = A\varepsilon$$

Siendo ϵ el coeficiente de extinción. De esta manera, la concentración de un enlace dentro de matrices complejas como los carbones, puede calcularse conociendo el área del pico y el coeficiente de extinción que es dependiente del rango ³³.

1.4.1 Análisis estructural del carbón

Aunque varias técnicas pueden ser empleadas para obtener espectros infrarrojo de carbones, solamente el análisis de espectros obtenidos con pastillas de KBr ha sido empleado para su análisis cuantitativo. Solomon y colaboradores ³⁴, establecieron un procedimiento para determinar las concentraciones de los constituyentes orgánicos de combustibles fósiles, especialmente la concentración de hidrógenos alifáticos, aromáticos e hidroxílicos, a partir de la integración de las áreas de los picos apropiados. Tales áreas son relacionadas con la concentración mediante coeficientes de extinción (a_{ar} , a_{al}) que dependen del rango del carbón y de los hidrógenos considerados: para carbones bituminosos $a_{al} = 746$ y $a_{ar} = 686$, mientras que para carbones subbituminosos $a_{al} = 710$ y $a_{ar} = 541$. Para obtener concentraciones de los hidrógenos aromáticos y alifáticos, se dividen las áreas bajo los correspondientes picos por el coeficiente de extinción apropiado, (dados en unidades de absorbancia $\times \text{cm}^{-1} \times \text{mg}^{-1} \times \text{cm}^2$).

El área correspondiente a hidrógenos alifáticos se obtiene de un conjunto de picos cercanos a 2900 cm^{-1} que regularmente son intensos y no presentan interferencias con otros picos. Por el contrario, el área de hidrógenos aromáticos que se obtiene de los picos cercanos a 800 cm^{-1} se ve interferida por picos de minerales y de largas cadenas metilénicas. Tal área también puede ser estimada por el pico cercano a 3100 cm^{-1} que, a su vez, puede ser interferido por la banda hidroxílica y/o por el aumento de la inclinación de la línea base.

En general todos los carbones muestran unas mismas bandas de absorción, con magnitudes relativas diferentes de acuerdo al rango del carbón como se muestra

en la figura 5. Los espectros de los carbones presentan tres características que pueden tener una interpretación controversial ³⁴ :

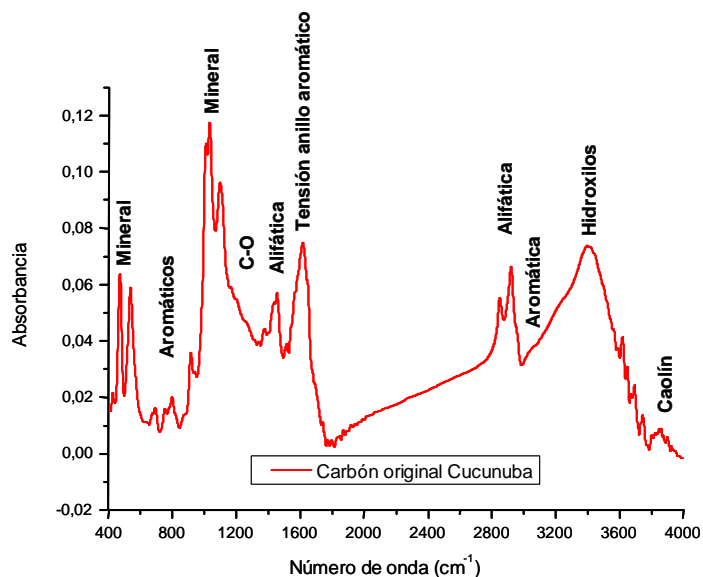


Figura 5. Bandas generales de absorción de carbones

1. *El gran pico de 1600 cm^{-1}* , puede ser asignado a una tensión sobre el anillo aromático cuya intensidad es fuertemente aumentada por la presencia de grupos hidroxílicos o la presencia de nitrógenos que hacen parte de los anillos.
2. *La inclinación de la línea base*, característica en carbones con un alto contenido de carbono (90%), puede ser atribuida a la dispersión de la radiación transmitida, por las partículas del carbón en la pastilla de KBr.
3. *La banda correspondiente al grupo hidroxilo*, puede asociarse con el agua incorporada durante la preparación de la pastilla por lo que se hace necesario el secado de cada muestra antes de la toma de su espectro.

1.4.2 Procesamiento Espectral

La determinación de las áreas de interés, puede resultar subjetiva cuando se encuentran picos que difícilmente pueden asignarse a vibraciones de enlaces o

de grupos de átomos. Esto se presenta especialmente en la región aromática donde adicionalmente, los picos son pobremente resueltos. Así, para establecer la correspondencia de tales picos debe emplearse la deconvolución de esta región. La deconvolución es un proceso que permite modelar un número de picos ideales sobre un conjunto complejo de picos superpuestos, que se basa en un algoritmo de ajuste no lineal de picos descrito por Marquardt conocido también como el método de Levenberg-Marquardt ³⁵. Este método puede ser útil para determinar las posiciones exactas, anchuras, alturas y áreas de cada pico en un conjunto de picos superpuestos. En la figura 6 se muestra un ejemplo de deconvolución en la región de 710-860 cm^{-1} de donde se puede obtener la siguiente información:

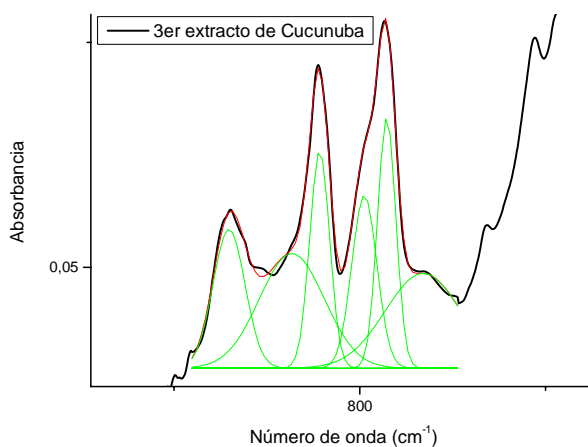


Figura 6. Resolución de picos superpuestos en la región de 710-860 cm^{-1}

1. Una determinación precisa del número de picos
2. La forma “verdadera” de los picos para lo cual se emplean funciones Gaussianas o Lorentzianas descritas así

Funciones Gaussianas:

$$f(x) = y_0 + He^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2}$$

Funciones Lorentzianas:

$$f(x) = y_0 + \frac{H}{4\left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2 + 1}$$

donde X_0 es la posición del pico, H la altura, W la anchura del pico tomada en $H/2$ y y_0 la línea base. En la figura 7 se muestra la grafica de una curva Gaussiana

Una estimación aproximada de los parámetros de los picos (anchura, altura y área)

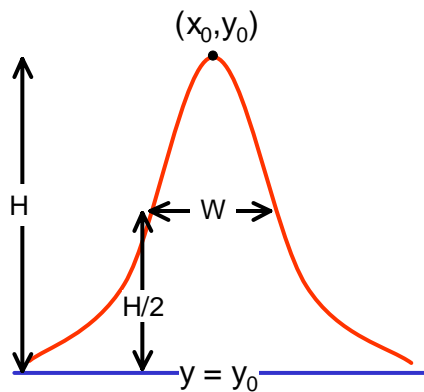


Figura 7. Representación de una curva Gaussiana

El procedimiento espectral nos permite asignar con mayor precisión las vibraciones que originaron las bandas observadas en el espectro y además determinar la contribución de cada pico del área total de las bandas en las regiones estudiadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Un grupo de tres carbones de diferentes partes de nuestro país, Jagua P+1, Cucunubá y Cerrejón 80 fue empleado para este trabajo. El carbón Jagua P+1, fue molido a menos de $250\mu\text{m}$ mientras que Cucunubá y Cerrejón y fueron molidos a menos de $1\mu\text{m}$ para la primera extracción. Los solventes utilizados para las extracciones fueron N-metil-2-pirrolidona, disulfuro de carbono, tetrahidrofurano y cloroformo. En la figura 8 se muestra un esquema general del procedimiento que se llevó a cabo con cada carbón.

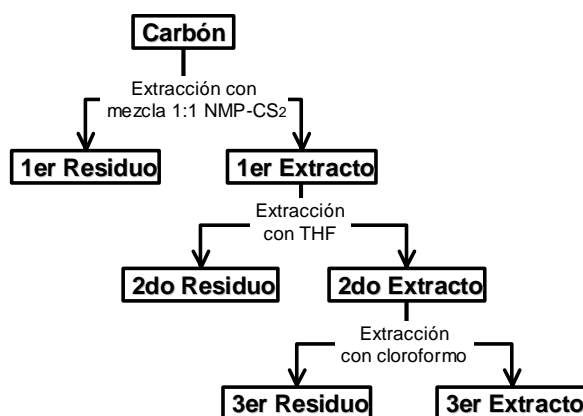


Figura 8. Esquema de extracciones sobre los carbones originales

2.1 Extracciones sucesivas

2.1.1 Primera Extracción.

Por 24 horas, 50 mL de una mezcla equivolúmica de disulfuro de carbono (CS_2) y N-metil-2-pirrolidona (NMP) con 2.021g de carbón Jagua P+1 estuvieron en reflujo a una temperatura entre $55-65^\circ\text{C}$. Posteriormente se retiró el disulfuro de carbono por destilación simple a $50-51^\circ\text{C}$ y se filtró la mezcla. El filtrado se destiló a presión reducida en una bomba de vacío Welch 8905 a $63-64^\circ\text{C}$ /7mm de Hg (figura 9) obteniéndose un sólido negro amorfo (primer extracto). El extracto y el residuo estuvieron en agitación por 2 horas con agua caliente para eliminar el NMP restante.



Figura 9. Montaje de filtración en vacío de los primeros extractos

2.1.2 Segunda Extracción.

Por 20 horas, 0,252g del primer extracto se pusieron a reflujo con 10 mL de THF a 70-72°C, luego la mezcla resultante se filtró y el filtrado se destiló a una temperatura cercana al punto de ebullición del THF. El sólido obtenido (segundo extracto) estuvo en agitación por 2 horas con agua caliente para eliminar el THF restante.

2.1.3 Tercera Extracción.

Por 20 horas 0,115g del segundo extracto estuvo a reflujo con cloroformo a 65-66°C. La mezcla se filtró y el filtrado se destiló obteniéndose un sólido negro (tercer extracto). De la misma forma se procedió con los otros dos carbones.

2.2. Espectroscopía FTIR

Los espectros de los carbones, extractos y residuos fueron tomados en un espectrómetro Bruker Tensor 27 sobre pastillas de KBr, a 16 scans y 2cm^{-1} de resolución. La cuantificación de los espectros se llevó a cabo por la integración de las regiones comprendidas entre $3005\text{-}2750$ y $912\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ y las concentraciones de hidrógenos alifáticos y aromáticos fueron determinadas usando los coeficientes de extinción alifáticos y aromáticos de acuerdo a Solomon y colaboradores³⁴

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Cualitativo de Espectros

Los espectros de los carbones originales se muestran en la figura 10 y en ellos la presencia de bandas características que se relacionan en la tabla 6. Todos ellos se dividieron en regiones a, b, c, d, e y f, y como era de esperarse en las regiones comprendidas entre 1300 y 900 cm^{-1} , correspondientes a la “huella dactilar” de las muestras, los espectros se hacen significativamente diferentes. La presencia de señales minerales f y d, en el espectro de Cucunubá y su ausencia en el de Jagua P+1, lo demuestran y de esto se puede inferir que el carbón Jagua P+1 es el más limpio de los carbones estudiados dado que en los carbones los minerales son consideradas impurezas.

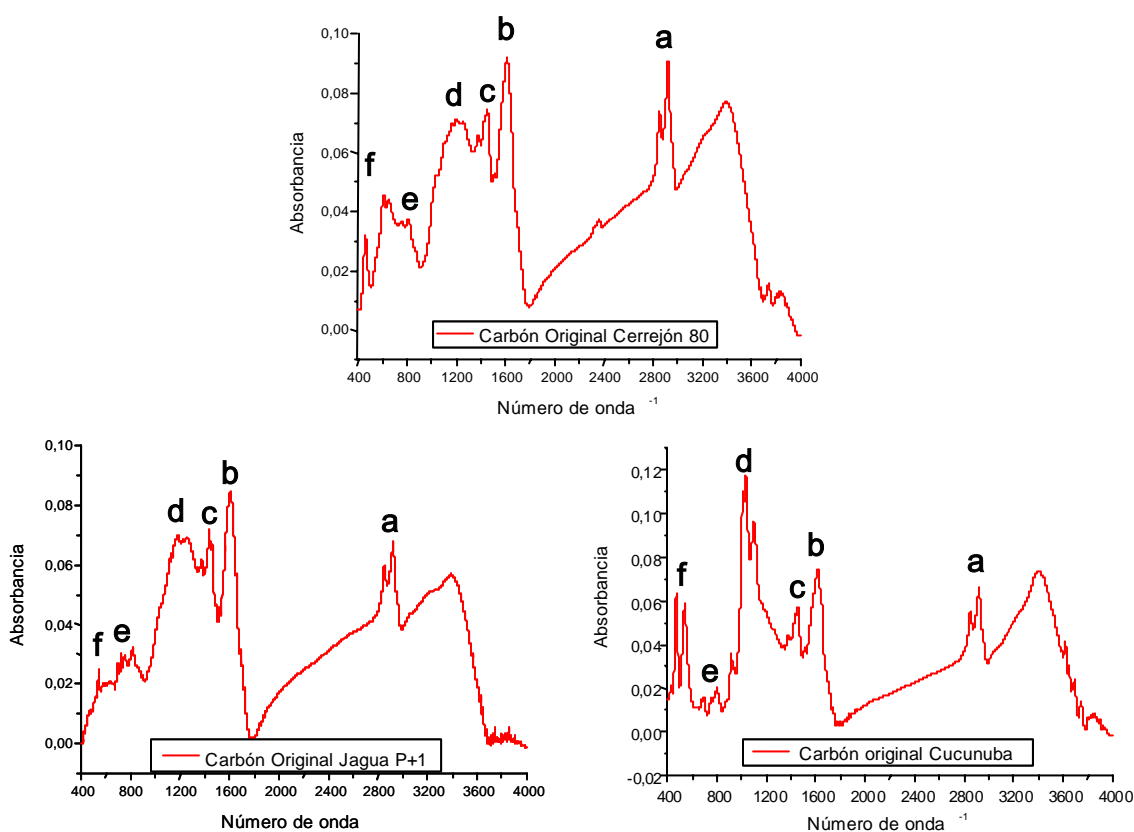


Figura 10. Espectros de los Carbones Originales

Regiones espectrales en cm^{-1}	Bandas asignadas a
a (3000-2800)	Tensión simétrica y asimétrica de metilos y metilenos
b (1600-1620)	Tensión de sistema aromático polinuclear $(\text{C-H})_{\text{ar}}$
c (1460-1450)	Flexión alifática $(\text{C-H})_{\text{al}}$
d (1000-1300), (1000-1100)	Deformación C-O fenólica (flexión) ó tensión $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$; $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}-\text{C}_{\text{al}}$; $\text{C}_{\text{al}}\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$; Flexión Si-O proveniente de material mineral
e (925-680)	Enlaces aromáticos; $(\text{C-H})_{\text{ar}}$ (flexión fuera del plano)
f (700-400)	Minerales

Tabla 14. Asignación de bandas de absorción infrarroja

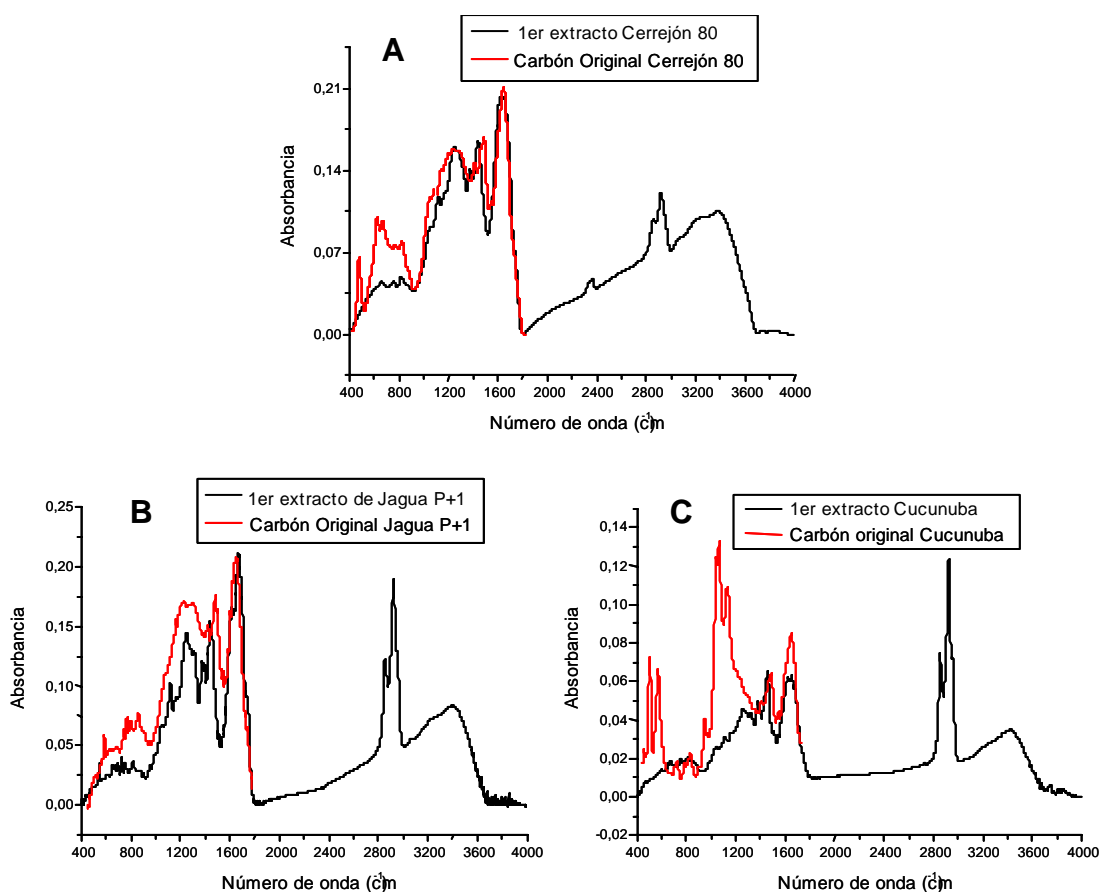


Figura 11. Espectros IR de los primeros extractos procedentes de los Carbones Originales

Puede observarse además una notable inclinación de la línea base, que puede ser atribuida a la dispersión de la radiación transmitida, por las partículas del carbón en la pastilla de KBr, que se evidencia en el espectro del Cerrejón 80, así como una banda considerablemente ancha en 3300 cm^{-1} que podría asignarse a grupos OH propios de cada estructura o a humedad absorbida por la muestra durante la preparación de la pastilla. En la figura 11, donde se muestran los espectros de las muestras de partida superpuestos en los espectros de los extractos, se observan variaciones significativas con la primera extracción. Las bandas minerales desaparecen y esto permite ver claramente las bandas aromáticas en la región de $925\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ y la inclinación de la línea base disminuye en los tres casos, haciéndose más notable en el extracto del carbón Cucunubá.

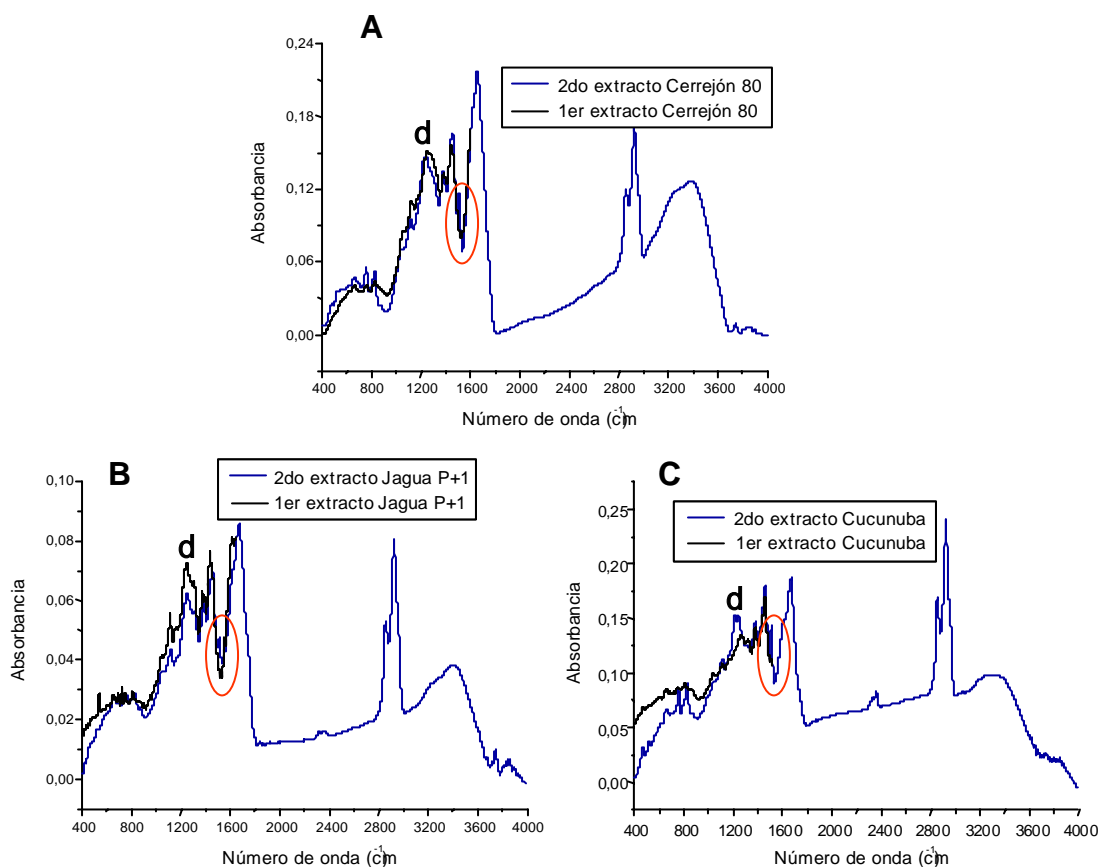


Figura 12. Espectros IR de los segundos extractos procedentes de los Carbones Originales

Por otro lado, si se examina con detenimiento la figura 12 se puede notar la aparición de un pico en los tres extractos a 1509 cm^{-1} , que se muestra encerrado en el círculo, asignado a la tensión $(\text{C-C})_{\text{ar}}$. En la banda asignada a flexiones fenolicas C-O o a tensiones $\text{C}_{\text{ar}}\text{O-C}_{\text{ar}}$; $\text{C}_{\text{ar}}\text{O-C}_{\text{al}}$; $\text{C}_{\text{al}}\text{O-C}_{\text{ar}}$, ubicada en la región d (entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), se observa un aumento en su resolución. La pobre resolución de los espectros se mejora con cada extracción principalmente en la región de la huella dactilar (figuras 12 y 13) porque las muestras se hacen cada vez ópticamente menos densas. Para los segundos extractos (figura 12) crece la resolución de las bandas aromáticas ($912\text{-}680\text{ cm}^{-1}$) y las intensidades relativas de los picos alifáticos alrededor de 2900 cm^{-1}

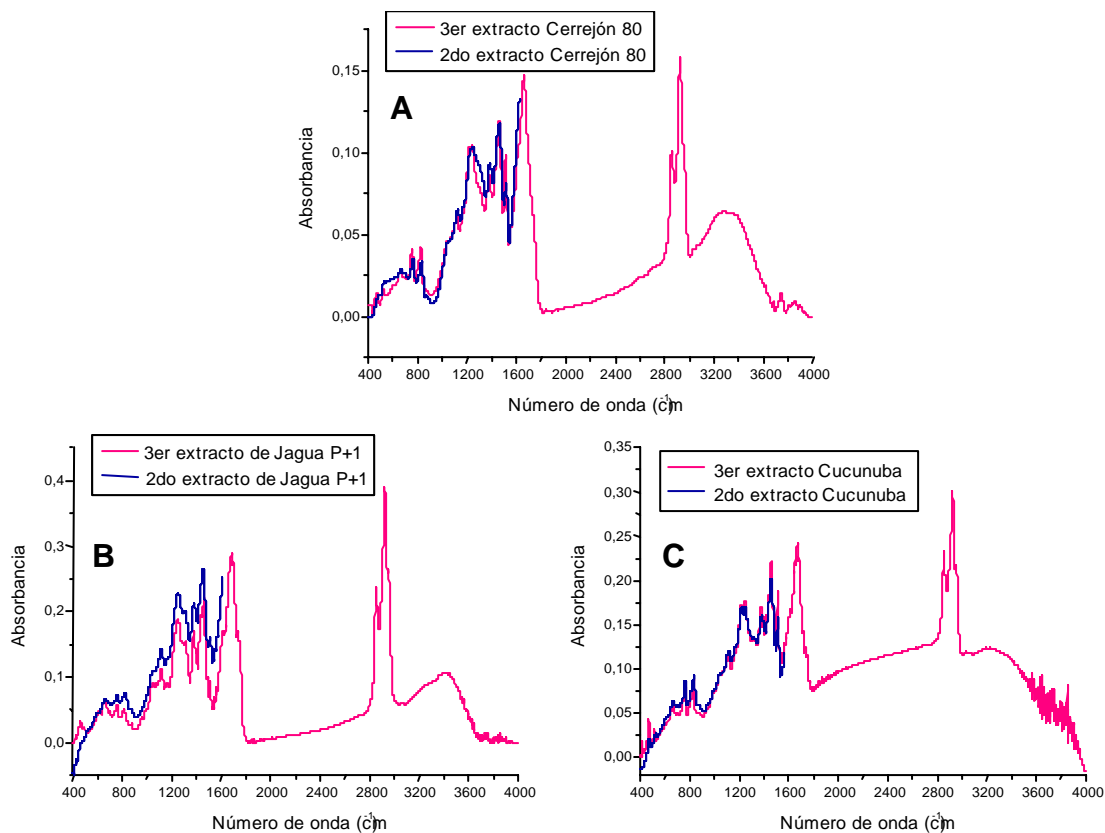


Figura 13. Espectros IR de los terceros extractos procedentes de los Carbones Originales.

El pico de 1509 cm^{-1} aumenta de intensidad en los terceros extractos del Cerrejón 80 y Cucunubá, mientras en Jagua P+1 solo se mejora su resolución. La tercera extracción muestra una disminución en general del número de picos superpuestos en la región de huella dactilar, gracias a que los enlaces responsables de la absorción en la muestra, tienen ambientes químicos cada vez más específicos; esto permitió una mayor exactitud en la asignación de los picos. Sin embargo, la región de enlaces aromáticos, entre $925\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, mostró varios picos superpuestos que imposibilitaron la asignación de estos e hicieron necesaria la deconvolución de los espectros en esta región.

3.1.1 Resolución Espectral en las regiones aromáticas y alifáticas

La deconvolución se realizó con el Software Origin 6.1, en las regiones comprendidas $925\text{ y }625\text{ cm}^{-1}$ y entre $3005\text{ y }2760\text{ cm}^{-1}$. Estas regiones no fueron las mismas en todas las muestras, porque se trataban de muestras con diferente estructura. Además la región entre $925\text{ y }625\text{ cm}^{-1}$ no es exclusiva de enlaces aromáticos, en ella puede superponerse señales minerales cercanas a 700 cm^{-1} y presentarse flexiones de grupos metilo de cadenas parafínicas largas. A continuación se muestran las deconvoluciones Gaussianas de algunos espectros representativos que permitieron la asignación de los picos presentes en ellos.

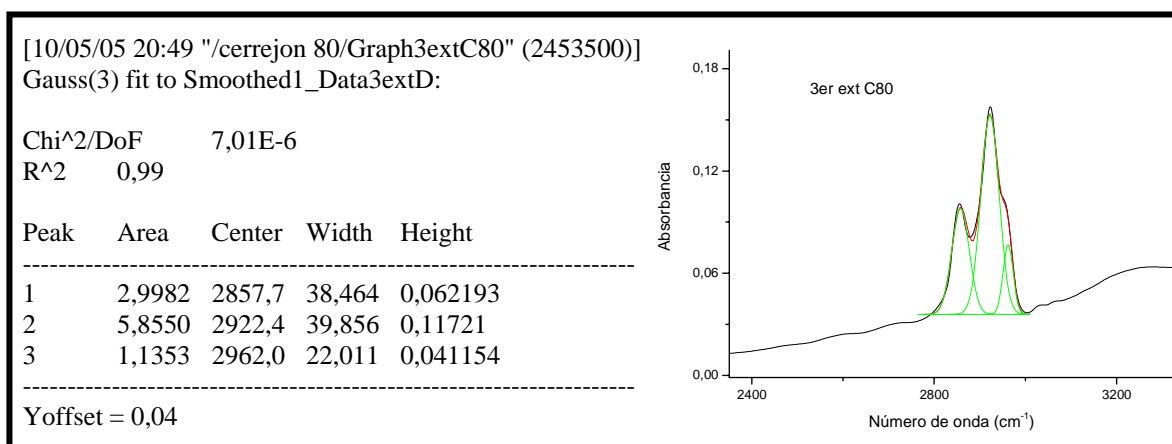


Figura 14. Deconvolución de la región alifática $3005\text{-}2760\text{ cm}^{-1}$ del Espectros IR del 3er extracto de Cerrejón 80

La figura 14 que muestra la región alifática del tercer extracto de Cerrejón 80, permite resolver tres picos que podrían asignarse así:

- Tensión simétrica RCH_2 - ó $\text{RCH}_2\text{-R}$ a $2857,7 \text{ cm}^{-1}$
- Tensión asimétrica $\text{RCH}_2\text{-R}$ a $2922,4 \text{ cm}^{-1}$
- Tensión asimétrica R-CH_3 a $2962,0 \text{ cm}^{-1}$

Hay que resaltar que en esta región pueden aparecer múltiples señales, todas ellas por la vibración de enlaces alifáticos. Por la altura de 0.11721, que muestra el pico de $2922,4 \text{ cm}^{-1}$, la mayor de los tres, este pico fue asignado a vibraciones metilénicas ya que en una estructura cuasipolimérica como la del carbón, pueden encontrarse cadenas alifáticas largas y en ellas es mayor el número de grupos metilenos que de grupos metilos.

En esta misma región para el tercer extracto de Cucunubá, son cuatro los picos que se resuelven. De acuerdo a la figura 15 estos podrían asignarse así

- Tensión simétrica RCH_2 - ó $\text{RCH}_2\text{-R}$ a $2855,5 \text{ cm}^{-1}$
- Tensión simétrica R-CH_3 a $2900,9 \text{ cm}^{-1}$ (tensión $\text{R}_3\text{C-H}$)
- Tensión asimétrica $\text{RCH}_2\text{-R}$ a $2922,4 \text{ cm}^{-1}$
- Tensión asimétrica R-CH_3 a $2962,0 \text{ cm}^{-1}$

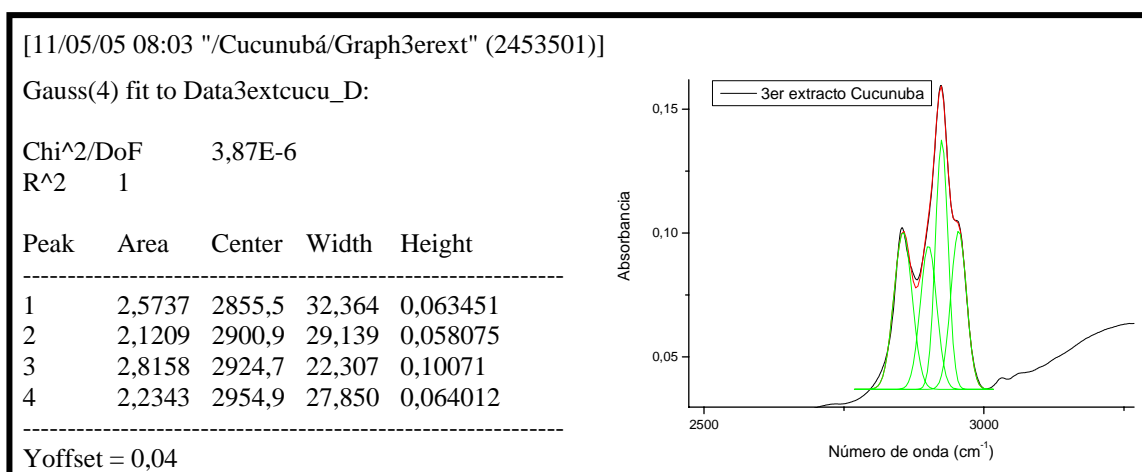


Figura 15. Deconvolución de la región alifática $3005\text{-}2760 \text{ cm}^{-1}$ del Espectros IR del 3er extracto de Cucunubá

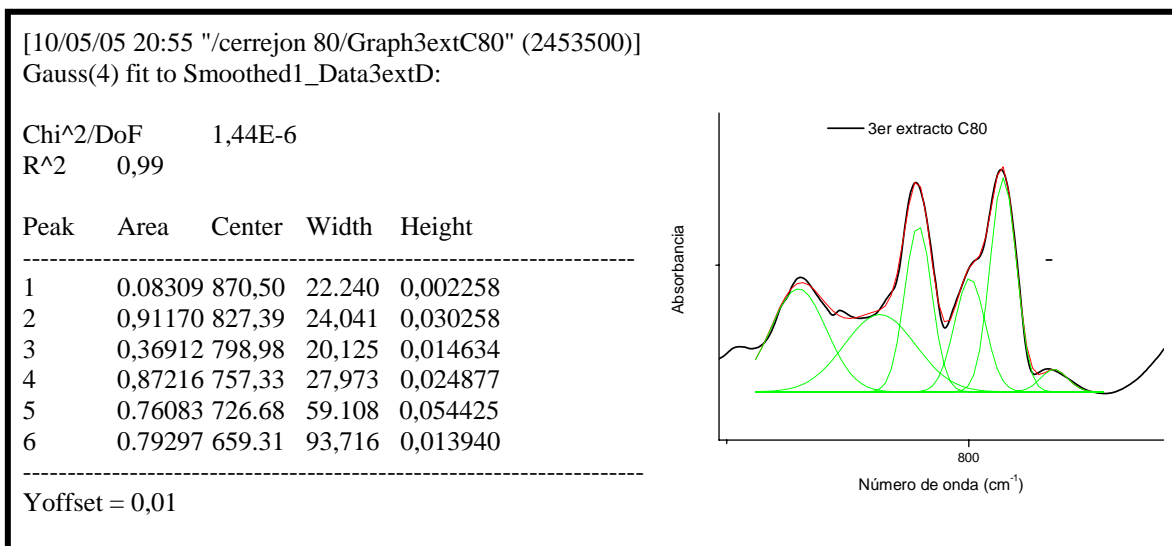


Figura 16. Deconvolución de la región aromática 623-912 cm⁻¹ del Espectros IR del 3er extracto de Cerrejón 80

En la figura 16, se muestra la resolución espectral de la región entre 623 y 912 cm⁻¹. Aunque la región aromática está comprendida entre 670 y 925, de acuerdo a D.W. Van Krevelen², la aparición del pico en 659.31 cm⁻¹, nos conllevó a ampliar tal región. Los picos aquí fueron asignados a tensiones fuera del plano de:

- Anillo bencénico sustituido con un hidrógeno aislado a 870.50 cm⁻¹
- Sistema condensado angular de anillos a 827.39 cm⁻¹
- Benceno mono-sustituido o un sistema condensado de anillos al pico de 757,33 cm⁻¹

Los picos correspondientes a 798,98 cm⁻¹ y a 659.31 cm⁻¹ no pudieron ser asignados. El pico 5, como se ve en la figura en realidad no corresponde a alguna vibración en particular, sino que aparece como consecuencia del procesamiento matemático del programa

3.2 Extracciones sucesivas.

La extracción de carbones con varios solventes y el análisis de los extractos es una de las maneras de elucidar la composición y estructura de la materia orgánica del carbón ³. En general, los rendimientos de extracción obtenidos superaron los reportados en trabajos realizados en nuestro laboratorio cuando se empleó el método Weeler en la extracción de carbones ⁸. Los extractos y residuos obtenidos fueron sólidos negros amorfos. La *Primera Extracción* en los tres carbones mostró rendimientos inferiores al 35% (tabla 7) y en estos casos los extractos pueden ser considerados como el reflejo de la composición y estructura para carbones bituminosos ³. En ella, se empleó una mezcla equivolúmica de NMP y CS₂, en relación 25:1 volumen a masa de carbón. Cada muestra estuvo en reflujo por 24 horas, controlando en todos los casos la temperatura (50-60°C) para evitar la evaporación del CS₂, cuyo punto de ebullición (56°C) es relativamente bajo e impedir la disminución en la concentración de la mezcla de solventes. Al cabo de este tiempo, y antes de filtrar para evitar al máximo la inhalación de los vapores del CS₂, se destiló del sistema el CS₂. Se procedió luego a filtrar la mezcla y el filtrado fue destilado en un sistema a presión reducida por el gran punto de ebullición del solvente restante del sistema, la NMP, cuyo valor es de 202°C. En todos los casos, luego de haber eliminado del extracto la mayoría del NMP, se dejó al sistema resultante en vacío, en promedio por cuatro horas y a una temperatura cercana a 100°C. Posteriormente el extracto se dejó secar al ambiente por 2 días al cabo de los cuales, se tomó su espectro infrarrojo donde se observó una gran similitud con las bandas del espectro de NMP. De acuerdo a esto fue necesario lavar con agua el extracto para eliminar completamente la NMP, aprovechando que este solvente es soluble en agua. Luego el extracto fue secado a 80°C por 4 horas para luego tomar su espectro.

La *Segunda Extracción* se llevó a cabo sobre los primeros extractos empleando tetrahidrofurano como solvente en una relación de 100:2 volumen a masa de extracto, con el fin de mejorar la alifaticidad de estos dada la estructura química

del solvente que permite que tenga cierta selectividad sobre las especies alifáticas³. Las muestras estuvieron en reflujo por 20 horas en promedio a una temperatura de 70-75 °C, y a continuación se filtraron. El filtrado fue destilado y dejado al ambiente para la evaporación total del solvente. Sin embargo, esto no fue suficiente observándose en el extracto la presencia de THF, por lo cual se adicionó agua y esta nueva mezcla estuvo en agitación por 2 horas. Esta se filtró y el extracto se secó por otras 2 horas a una temperatura de 80°C. Dadas las pequeñas cantidades empleadas y obtenidas de los extractos que dificultaron su manipulación, en ninguno de los casos fue posible recuperar el 100% de la masa inicial, así que los porcentajes de extracción se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Extracción} = \frac{\text{masa extracto}(g)}{(\text{masa residuo} + \text{masa extracto})(g)} \times 100$$

La *Tercera Extracción* se llevó a cabo sobre los segundos extractos empleando cloroformo como solvente y suponiendo que este presenta una mayor selectividad hacia especies alifáticas que el THF³. De igual forma que en las extracciones anteriores, las muestras estuvieron a reflujo por 20 horas, se filtraron y el filtrado fue destilado. En este caso, por las características del solvente, no fue necesario hacer algún tratamiento adicional sobre el extracto para eliminar el cloroformo completamente, ya que este se evapora fácilmente y no presenta una interferencia significativa sobre los espectros infrarrojo de extractos y residuos. En la tabla 7 se muestran los porcentajes de extracción obtenidos

Carbón	CS ₂ -NMP				THF				CHCl ₃			
	Masa	1º Ext	1º Res	% Ext	Masa	2º Ext	2º Res	% Ext	Masa	3º Ext	3º Res	% Ext
Jagua P+1	2,021	0,270	1,811	12,975	0,252	0,121	0,049	71,176	0,115	0,059	0,013	81,944
Cerrejón 80	2,008	0,371	1,652	18,339	0,284	0,053	0,192	21,633	0,050	0,025	0,009	73,529
Cucunubá	2,412	0,829	1,591	34,256	0,801	0,354	0,242	59,396	0,185	0,074	0,010	88,095

Tabla 15. Resumen de los resultados de las extracciones sucesivas

3.3 Parámetros Estructurales.

Los parámetros estructurales fueron estimados integrando el área bajo los picos asignados como alifáticos y aromáticos entre las regiones 3005-2770 cm^{-1} y 925-680 cm^{-1} respectivamente, utilizando el software GRAMS/32 y dividiendo tal área por el coeficiente de extinción alifático y aromático, que para carbones bituminosos es $a_{al} = 746$ y $a_{ar} = 686$ (tabla 8).

Muestra	% de Extracción	H_{al}	H_{ar}	H_{al}/H_{ar}
Jagua P+1				
1er extracto	12,975	1,56E-02	1,82E-03	8,585
2do extracto	71,176	6,94E-03	8,31E-04	8,357
3er extracto	81,944	3,68E-02	2,65E-03	13,859
Cerrejón 80				
1er extracto	18,339	6,46E-03	1,36E-03	4,766
2do extracto	21,633	1,29E-02	2,48E-03	5,209
3er extracto	73,529	1,43E-02	2,38E-03	6,003
Cucunubá				
1er extracto	34,256	1,45E-02	1,60E-03	9,012
2do extracto	59,396	1,73E-02	2,74E-03	6,305
3er extracto	88,095	1,94E-02	2,86E-03	6,789

Tabla 16. Comparación de parámetros estructurales de los extractos procedentes de los carbones originales

De los resultados presentados en la tabla en la tabla 8, se puede inferir lo siguiente:

- Los porcentajes de extracción van en aumento como la relación H_{al}/H_{ar} excepto para el carbón Cucunubá en donde el primer extracto no pareciera ser una muestra representativa del carbón original. Esto hace pensar que el carbón Cucunubá no es de alto rango sino que su estructura es menos aromática que los otros dos carbones
- El primero y segundo extracto de Jagua P+1 presentan una relación H_{al}/H_{ar} similar, que considerando el gran porcentaje de extracción del

segundo extracto, implicaría que gran parte de la estructura del primer extracto hace parte de la estructura del segundo.

- En todos los casos el tiempo de extracción fue aproximadamente el mismo. La extractabilidad mostrada por el carbon Jagua P+1 en la primera extraccion(12,975 %), la más baja, se atribuye a que el tamaño de partícula de este carbón (menos de 250 μm) fue mayor al de los otros dos (menos de 1 μm). Como se mencionó en el marco de antecedentes esto no afecta la extractabilidad, pero si la velocidad de extracción. Lo que implica que este no corresponde al valor máximo de extracción de este carbón.
- Si el primer extracto resulta ser una muestra representativa del carbón original y el segundo extracto selectivo a especies alifáticas, el carbón Cerrejón 80 es el de mayor aromaticidad debido a que muestra el rendimiento de extracción más bajo para la segunda extracción.

4. CONCLUSIONES

- El orden creciente de aromaticidad y, por consiguiente, de rango de los carbones es Cucunubá, Jagua P+1 y Cerrejón 80
- El carbón Cucunuba es el de menor calidad por la presencia notable de minerales en su estructura.
- Los solventes Tetrahidrofurano y cloroformo, en general, aumentan la alifaticidad de los extractos, disminuyendo en la mayoría de los casos la aromaticidad reflejada en un aumento de H_{al}/H_{ar}
- El método de extracciones sucesivas empleando una mezcla equivolúmica de CS_2 -NMP, THF y cloroformo y el estudio por FTIR de estos extractos, resultó ser un método rápido y eficaz para valorar la aromaticidad de carbones y por consiguiente su rango

5. RECOMENDACIONES

- Realizar extracciones sucesivas sobre carbones con irradiaciones ultrasónicas para mejorar los porcentajes de extracción
- Moler las muestras iniciales al mínimo tamaño de partícula posible para aumentar la velocidad de la extracción y obtener porcentajes de extracción comparables
- Realizar los análisis elementales de carbones y extractos, para que junto a las concentraciones de hidrógenos alifáticos y aromáticos obtenidas pueda calcularse la aromaticidad aparente (f_a) en cada caso
- Implementar otras técnicas como la espectroscopía de reflectancia difusa y/o espectroscopía fotoacústica sobre carbones originales y extractos para evitar interferencias en la región hidroxílica y mejorar la resolución de los espectros

BIBLIOGRAFÍA

1. SISTEMA DE INFORMACIÓN AMBIENTAL DE COLOMBIA. PERFIL DEL ESTADO DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL MEDIO AMBIENTE EN COLOMBIA. Tomo. 3 Carlos Castaño, Ricardo Carrillo Carrillo, Fernando Salazar Holguín Editores. Colombia: 2002. p. 102-111
2. D. W. VAN KREVELEN. "COAL: Typology, Physics, Chemistry, Constitution". Elsevier, 3a Edición. Ámsterdam 1993.
3. CERNY, J., y H. PAVLIKOVA, "Structural Análisis of Low-Rank-Coal Extracts and Their Relation to Parent Coals", *Energy & Fuels* 1994, 8, 375
4. CHEN, C., H., KUROSE y M., IINO, *Energy & Fuels* 1999, 13, 1180-1183
5. LI, C., T. TAKANOHASHI, e I., SAITO, *Energy & Fuels* 2003, 17, 762-767
6. LI, C., T. TAKANOHASHI, e I., SAITO, *Energy & Fuels* 2003, 17, 768-773
7. TAKANOHASHI, T., F. XIAO, T. YOSHIDA y I. SAITO, *Energy & Fuels*, 2003, 17, 255
8. HURTADO, N., "Estudio de la Estructura de Carbones Colombianos, Extracción con solventes y caracterización espectroscópica por RMN y FTIR". Proyecto de grado. UIS. 1994
9. MACÍAS, C. y VILLAR, A., "Estudio Espectroscópico de Minerales en Carbones Colombianos". Proyecto de grado. UIS. 1994
10. MEJÍA, E., "Implementación de un método analítico por espectroscopía de emisión, utilizando una línea de fotodiodos como detector en la determinación de elementos metálicos en carbones colombianos" proyecto de grado. UIS. 1994
11. M. IINO. "Higher Order Structures of Coal and Their Influence on Coal Reactivity". *Energy & Fuels*, 2002 Vol. 16, No. 1,
12. T. DONG, S. MURATA, M. MIURA, AND M. NOMURA. "Computer-Aided Molecular Design Study of Coal Model Molecules. 3. Density Simulation for

- Model Structures of Bituminous Akabira Coal". *Energy & Fuels* 1993, 7, 1123-1127
13. H. WU, G. BRYANT, K. BENFELL, y T. WALL. "An Experimental Study on the Effect of System Pressure on Char Structure of an Australian Bituminous Coal". *Energy & Fuels* 2000, 14, 282-290
 14. P.C. WERNETT, J. W. LARSEN, O. YAMADA AND H. JUN YUE. "Detection of oxygenated Organic Species from the Rapid Pyrolysis of a Brown Coal by Fourier Transform Infrared Difference Spectroscopy". *Energy & Fuels* 1990,4,413-415
 15. P. C. PAINTER, P. OPAPRAKASIT, AND A. SCARONI. "Ionomers and the Structure of Coal". *Energy & Fuels* 2000, 14, 1115-1118
 16. M.A. AHMED et. al. *Fuel* 82 (2003) 1825-1829
 17. RIESSER, B., M. STARSINIC, E. SQUIRES, A. DAVIS y P.C. PAINTER, *Fuel*, 1984, 63, 1253.
 18. DE MARSILLY, C., *Ann. Chim. et phys.*, (3) 66 (1862) 167
 19. FISCHER, F., H. BROCHE y W. CREMER, *Fuel*, 12, (1933), 148, 390.
 20. PARR, S.W. y H.F. HADLEY *Fuel*, 4, (1925), 31, 49.
 21. NOVAK, H. Yj. Hubacek. *Paliva a Topeni*, 1927, N° 11, 12
 22. MARZEC, A., M. JUZWA, K. BETLEJ Y M. SOBKOW, *J.Fuel Proc. Techn.*, 2(1979) 35
 23. GILLET, A. y A. PIRLOT, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 44 (1935) 504; 47 (1938) 518; 51 (1942) 23, 525.
 24. WATANABE, I., K. SAKANISHI e I. MOCHIDA, *Energy & Fuels*, 2002, 16, 18
 25. TAKAGI, H., T. ISODA, K. KUSAKABE y S. MOROOKA, *Energy & Fuels*, 2000, 14, 646
 26. WYNNE-JONES, W.F.K., H.E. BLAYDEN y F. SHAW, *Brennstoff-Chem.*, 33 (1952) 201
 27. CLARK, A.H. y R.V. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 103 (1913) 1704

28. BONE, W.A. y R.J. SARJANT, Proc. Roy. Soc. (London) A 96 (1920) 119
29. ILLINGWORTH, S.R., J. Soc. Chem. Ind., 39 (London) 111; Fuel, 1 (1922) 213
30. RUBICKA, S.M., Fuel, 38 (1959) 45
31. IINO, M., T. TAKANOHASHI, H. OHSUGA y K. TODA, "Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature" Energy & Fuel, 1988, 67, 1639
32. K. A. RUBINSON, J. F. RUBINSON. Análisis Instrumental. Pearson Education, S.A. Madrid: 2001
33. SOBKOWIAK, M., E. REISSER, P. GIVEN y P. PAINTER, Fuel 1984;63:1245
34. SOLOMON P. R., CARANGELO R. M., Fuel 1988;67:949
35. Manual de usuario: Grams/32, Versión 5.2. Galactic Industries Corporation: 1999.