



<sup>1</sup>Coordinación de Procesos Químicos. Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián" (UPTOS-CR). Cumaná, Sucre, Venezuela.

<sup>2</sup>Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE). Santa Elena, La Libertad, Ecuador.

<sup>3</sup>Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

<sup>4</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia & CARBOZULIA, Maracaibo, Venezuela.

<sup>5</sup>Gerencia de Investigación, Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas INZIT, Maracaibo, Venezuela.

\*Autor para correspondencia: adrianaacgam@gmail.com

Recibido: 27/07/18. Aceptado: 01/10/18

## Identificación de biomarcadores saturados en un carbón bituminoso tratado con ácido y un solvente no convencional

### Resumen

Este artículo describe los biomarcadores saturados (*n*-alcanos, hopanos y esteranos) identificados en los extractos obtenidos de un carbón bituminoso, tratado con ácido y un solvente no convencional. Los extractos de carbones bituminosos venezolanos se obtuvieron a través de cloroformo (solvente convencional) y *N,N*-dimetilformamida -DMF- como solvente de alto poder extractivo, con y sin tratamiento ácido previo, con el fin de evaluar el rendimiento y distribución de biomarcadores característicos. El rendimiento de extracción con DMF alcanzó 44% *p/p*, mientras que con  $\text{CHCl}_3$ , este valor no superó el 2% *p/p*. La desmineralización previa con HCl incrementó el rendimiento de extracción sin afectar la distribución de los biomarcadores, salvo en la relación de hidrocarburos ligeros respecto a los pesados. Se propone DMF como solvente de elección para obtener información geoquímica en carbones meteorizados.

**Palabras clave:** desmineralización; despolimerización; extracción; bitumen; *N,N*-dimetilformamida.

## Identification of biomarkers in a bituminous coal treated with acid and an unconventional solvent

### Abstract

This article describes saturated biomarkers (*n*-alkanes, hopanes and steranes) identified in the extracts obtained from a bituminous coal treated with acid and an unconventional solvent. Extracts of Venezuelan bituminous coals were obtained through chloroform (conventional solvent) and *N,N*-dimethylformamide -DMF- as high extractive solvent, with and without previous acid treatment, to evaluate the performance and distribution of characteristic biomarkers. The extraction yield with DMF reached 44% *w/w*, while with  $\text{CHCl}_3$ , this value did not exceed 2% *w/w*. Previous demineralization with HCl increased the extraction yield without affecting the distribution of the biomarkers, except in the ratio of light hydrocarbons to the heavy ones. DMF, therefore, is proposed as the solvent of choice to obtain geochemical information on weathered carbons.

**Keywords:** demineralization; depolymerization; extraction; bitumen; *N,N*-dimethylformamide.

## Identificação de biomarcadores saturados em carvão betuminoso tratado com ácido e solvente não convencional

### Resumo

Este artigo de pesquisa descreve os biomarcadores saturados identificados (*n*-alcanos, hopanos y esteranos) em extratos obtidos a partir de carvão betuminoso, tratado com ácido e um solvente não convencional. Extratos de carvão betuminoso venezuelano foram obtidos utilizando-se cloroformio (solvente convencional) e *N,N*-dimetilformamida -DMF- como solvente extrativo elevado, com e sem tratamento ácido prévio, com o objectivo de avaliar o rendimento e distribuição de biomarcadores característicos. O rendimento de extração com DMF atingiu 44% *p/p*; com  $\text{CHCl}_3$  o valor não excedeu 2% *p/p*. A desmineralização prévia com HCl aumentou o rendimento da extração sem afetar a distribuição dos biomarcadores, exceto na proporção de hidrocarbonetos leves e pesados. DMF é proposto como o solvente de eleição para obter informações geoquímicas sobre os carvões intemperizados.

**Palavras-chave:** desmineralização; despolimerização; extração; betume; *N,N*-dimetilformamida.



## Introducción

El carbón es el combustible fósil más abundante y mejor distribuido en el mundo. Se ha estimado que las reservas económicamente accesibles de carbón superan el billón de toneladas [1]. Este recurso presenta diversidad de usos industriales, los cuales pueden agruparse en 4 tipos: generador de energía (uso térmico), materia prima en la elaboración de coque (uso metalúrgico), material de partida en la industria química (carboquímica) y elaboración de productos especiales (química fina). Otras aplicaciones especiales del carbón incluyen la obtención de carbón activado, electrodos de coque, coque grafitizado, grafito artificial, material de adición en cementos especiales, fibras de carbono y fullerenos, entre otros [2, 3].

La fracción del carbón mineral extraída con cloroformo, considerado un solvente convencional, alcanza valores máximos de no más de 2% *p/p* en carbones bituminosos. Por este motivo, la conversión de carbón a materiales líquidos con altos rendimientos y a bajo costo representa un gran reto tecnológico. En este sentido, se han realizado grandes esfuerzos para licuar carbón, ya sea mediante pirólisis [4], extracción con solventes [5-7], licuación catalítica [8, 9], usando donores de hidrógeno [10-13], con la aplicación de operaciones previas como precalentamiento, desmineralización [14,15] o en presencia de líquidos iónicos [16-18]. En vista de la escasa información que se dispone sobre el comportamiento de los carbones en experiencias de depolimerización, desde el año 2006 se han realizado ensayos en carbones de diferente rango, probando variadas condiciones de extracción [19-22].

Por otra parte, los biomarcadores conservan los patrones estructurales en la cadena de hidrocarburos de sus moléculas biológicas precursoras. Por ende, pueden aportar información de las condiciones paleoambientales al momento de su formación [23-25]. Por este motivo, los biomarcadores se han utilizado ampliamente en el área de la geoquímica orgánica para caracterizar carbones [26-29]. Sin embargo, comúnmente se emplean solventes convencionales (por ejemplo, cloroformo o diclorometano) para la obtención de los extractos [31-33]. En este trabajo se muestran los resultados de ensayos de depolimerización de un carbón bituminoso procedente de la Formación Naricual (Oligoceno-Mioceno Temprano), en el estado Anzoátegui, Venezuela, utilizando un tratamiento ácido previo con el fin de evaluar las condiciones favorables para la obtención de productos solubles. Así mismo, el trabajo pretende establecer si la información que aportan los biomarcadores saturados obtenidos mediante procedimientos de depolimerización sufre modificaciones respecto a los patrones de distribución obtenidos en una extracción convencional con cloroformo.

Este tipo de ensayos, en los que se empleen los extractos obtenidos con solventes de alto poder extractivo para analizar biomarcadores saturados, son inéditos. Por ello, los resultados de esta investigación permitirán inferir el alcance obtenido en la depolimerización del carbón mediante un solvente con alta capacidad extractiva, considerando que, en una extracción con solventes convencionales, solo se logra obtener las moléculas ocluidas en la matriz macromolecular del carbón. Por el contrario, con la depolimerización, paso inicial de la licuefacción, se impacta la macroestructura del carbón debido a la ruptura de diferentes fuerzas intermoleculares y se obtienen productos de bajo peso molecular [13, 22, 34].

## Materiales y métodos

Las muestras de carbón consideradas en este estudio corresponden a un carbón clasificado como bituminoso B con alto contenido de volátiles [22]. Estas muestras fueron recolectadas en una mina actualmente abandonada, donde aflora la Formación Naricual (Oligoceno-Mioceno Temprano) en el estado Anzoátegui al noreste de Venezuela. Antes de procesar las muestras, fueron lavadas con agua corriente para eliminar restos de material adherido a la superficie, secadas a temperatura ambiente durante 72 h, trituradas y pulverizadas manualmente y, por último, tamizadas a 150 mesh. Posteriormente, se sometieron a tratamiento ácido, empleando dos ácidos diferentes ( $2,0000 \pm 0,0001$  g de muestra de carbón + 4 mL de ácido;

1:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (conc.) y 2:  $\text{HCl}$  (conc.)), con agitación continua durante 8 h. Se filtró y se lavó con abundante agua desmineralizada hasta estabilizar el pH a 6.

El carbón tratado se llevó a una estufa a 100 °C por 3 h en atmósfera inerte. Luego de pesar el carbón, se sometió a extracción Soxhlet durante 24 h empleando dos solventes: uno convencional, cloroformo recientemente destilado con baja capacidad extractiva, perteneciente a la clase I, según la clasificación de Dryden [34], que sirve de referencia, y otro no convencional, *N,N*-dimetilformamida (DMF) con grado reactivo (Aldrich), perteneciente a la clase III, en la cual se incluyen solventes con capacidad extractiva intermedia [22, 34]. Cada extracto obtenido a partir de ambos solventes fue fraccionado en saturados (eluidos con *n*-hexano, recién destilado), aromáticos (eluidos con tolueno, recién destilado) y polares (eluidos con tolueno-metanol, 70:30) por cromatografía de adsorción sólido-líquido, utilizando una columna de vidrio rellena con alúmina activada (fase estacionaria). Finalmente, cada fracción fue recuperada mediante rotaevaporación a presión reducida.

La fracción de hidrocarburos saturados fue analizada en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890N, acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca, modelo 5975 MSD, usando una columna DB-1 de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. Se empleó helio como gas de arrastre. La temperatura del inyector fue de 250 °C. El programa de calentamiento fue el siguiente: una temperatura inicial de 80 °C durante 10 min, seguido de un calentamiento a 6 °C por minuto durante 60 min hasta llegar a 290 °C, para posteriormente mantener esta temperatura hasta completar los 100 min de corrida cromatográfica. El espectrómetro de masas fue operado en el modo de ionización de electrones (EI) a 70 eV. Los cromatogramas fueron adquiridos en modo "SIM-scan" (*Selected Ion Monitoring*), con un intervalo de relación masa-carga, *m/z*, entre 45 y 500. Se determinaron los iones moleculares *m/z* 113, 191 y 217, correspondientes a las familias de compuestos *n*-alcanos, hopanos y esteranos, respectivamente.

## Resultados y Discusión

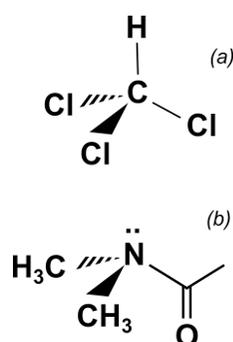
### Cloroformo vs DMF

El rendimiento de extracción del carbón de Naricual utilizando cloroformo fue de  $1,5 \pm 0,2\%$  *p/p* (Tabla 1). Este es un valor típico para extracciones efectuadas con solventes convencionales [1, 25] en carbones bituminosos. Sin embargo, con DMF el rendimiento de extracción alcanzó el 24,0% *p/p*, demostrando claramente una mayor capacidad de extracción del material soluble del carbón de Naricual respecto al cloroformo y superando en 15 veces su capacidad extractiva. Anteriormente, se había reportado que solventes con mayor punto de ebullición (DMF, 153 °C,  $\text{CHCl}_3$ , 61 °C) poseen un mayor nivel extractivo a presión atmosférica [33]. Sin embargo, esta afirmación es cierta solo entre solventes de estructura y propiedades químicas similares (por ejemplo, tolueno y xileno, piridina y quinoleína).

Estudios recientes realizados en este mismo carbón han demostrado que no existe correlación entre los rendimientos de extracción obtenidos y los puntos de ebullición de los solventes empleados. Son las asociaciones carbón-solvente y, en particular, las interacciones ácido-base de Lewis y enlaces de hidrógeno, las que gobiernan el proceso de extracción/depolimerización [22]. Por ende, el incremento de extracción registrado en esta investigación es ocasionado por la degradación parcial de la macroestructura del carbón (depolimerización), generada por el par de electrones libres presentes en la *N,N*-dimetilformamida. El carácter fuertemente degradativo sobre la macroestructura del carbón que ejerce el par de electrones libres en el átomo de nitrógeno ya es conocido [35-38]. Sin embargo, aún no es muy clara la gran diferencia entre distintos solventes en este proceso. Para el caso de la DMF, un solvente aprótico polar, que a su vez es una base de Lewis débil, la gran diferencia estriba en su capacidad como donador de electrones (Figura 1).

**Tabla 1.** Rendimientos de extracción de biomarcadores de bajo peso molecular a partir de carbón de Naricual (Venezuela) utilizando cloroformo o DMF, con y sin tratamiento ácido previo ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  (conc.) o  $\text{HCl}$  (conc.)).

Tratamiento	Rendimiento de extracción (% p/p)	
	Extracción con $\text{CHCl}_3$	Extracción con DMF
Sin tratamiento previo	1,5 ± 0,2	24,0 ± 0,7
Tratamiento con $\text{CH}_3\text{COOH}$	2,4 ± 0,5	27,0 ± 0,9
Tratamiento con $\text{HCl}$	2,9 ± 0,5	44,0 ± 0,9



**Figura 1.** Estructura de los solventes empleados; (a)  $\text{CHCl}_3$ , Cloroformo; (b)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , *N,N*-dimetilformamida (DMF).

Un buen solvente de extracción para carbón es aquel que forma enlaces más estables con el sustrato orgánico que aquellos presentes en el carbón original [39, 40]. El principal factor que contribuye a la extracción de componentes del carbón es el reemplazo por las moléculas del solvente donador de electrones (base de Lewis) al componente donador de electrones en las fuerzas intermoleculares originales del carbón. También intervienen otros factores tales como la forma y tamaño de las moléculas de solvente, y su habilidad para penetrar en los intersticios de la macroestructura [38]. Desde este punto de vista, un solvente puede ser apropiadamente caracterizado en términos de dos valores: el número de donador (DN) y el número de aceptor (AN). El número de donador indica la nucleofilicidad del solvente, mientras que el número de aceptor caracteriza su electrofilicidad. Marzec *et al.* [40] modelaron la extracción de carbón con solventes como un conjunto de reacciones de reemplazo o sustitución. Solventes con DN mayor a 19 y AN menor a 21 son solventes efectivos para carbón. DMF posee un DN=26,6 mientras que su es AN=16,0. En contraposición, el cloroformo posee un DN=0 y un AN=23,1 (Tabla 2).

## Efecto del tratamiento previo

La aplicación del tratamiento ácido produjo un incremento notable en los rendimientos de extracción, mucho más significativo en la DMF (Figura 2). El efecto positivo del tratamiento previo sobre la capacidad extractiva se aprecia para ambos solventes, aunque es mucho más evidente en DMF que en cloroformo. También es más claro el efecto con el uso de ácido clorhídrico que con ácido acético. Este hecho se puede asociar a la capacidad de desmineralización de los ácidos empleados, la cual depende de la fuerza y de la naturaleza del ácido, de su concentración y de las especies presentes en la matriz inorgánica del carbón (asociación de metales) [20].

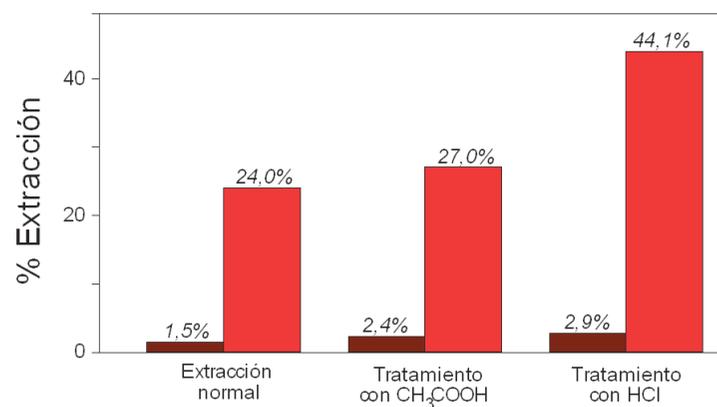
En este sentido, se propone que la reactividad de los carbones depende del contenido de inorgánicos que se encuentran química y físicamente asociados a la matriz orgánica del carbón. Por ejemplo, es el caso de sales de ácidos carboxílicos ( $\text{R-COO}^- \text{M}^+$  y  $[\text{R-COO}^-]_2 \text{M}^{2+}$ ), donde M puede ser un metal alcalino ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) o alcalino térreo ( $\text{Ca}^{2+}$ ) con capacidad para ser intercambiado y, por tanto, ejerciendo influencia sobre la capacidad extractiva. Lo anterior debido a que deja libres los puntos polares en los cuales puede interaccionar el solvente [14], con la consiguiente sustitución de interacciones ion-ion o ion-dipolo por puentes de hidrógeno [21].

## Naturaleza del ácido empleado

Fueron empleados dos ácidos para las diferentes experiencias: acético y clorhídrico. El efecto del ácido acético correspondió al esperado por el tratamiento previo, arrojando valores de rendimiento superiores a la extracción sencilla, pero inferiores a los obtenidos con el ácido clorhídrico (Tabla 1 y Figura 2). El carácter más ácido del  $\text{HCl}$  es el responsable del cambio en la estructura superficial del carbón y de una mayor efectividad en la remoción de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , mejorando así la posterior interacción con el solvente [14]. Por consiguiente, en el resto del artículo solo se abordará el tratamiento ácido con  $\text{HCl}$ .

**Tabla 2.** Clasificación de solventes basado en su carácter dador (DN) o aceptor (AN) de electrones y su relación con el rendimiento de extracción esperado y obtenido en el presente trabajo. Tabla adaptada de [38].

Solvente	DN (u. a)	AN (u. a)	Rendimiento de extracción	
			Esperado	Experimental
DMSO, Quinoleína, Etilendiamina, DMF, THF, Piridina	≥19	<21	Alto	24,0 ± 0,8%
Dioxano, Acetona	17-19	<21	Bajo	
Hexano, $\text{CHCl}_3$ , benceno, acetonitrilo	≤14	>21	Muy Bajo	< 2%

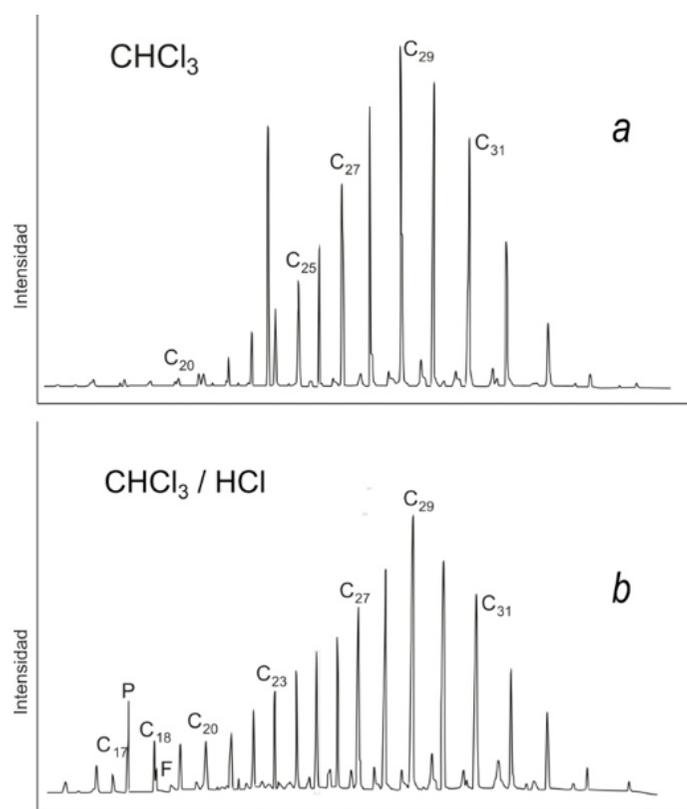


**Figura 2.** Estructura de los solventes empleados; (a)  $\text{CHCl}_3$ , Cloroformo; (b)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , *N,N*-dimetilformamida (DMF).

## Efecto del tratamiento ácido sobre la distribución de alcanos

El patrón de distribución de *n*-alcanos, fácilmente observable a partir del espectro de masas correspondiente al ion  $m/z$  113, independiente del tratamiento y el solvente, muestra un claro predominio de alcanos lineales sobre los ramificados y cíclicos (Figura 3). Presentan mayor concentración aquellos de alto peso molecular sobre los de menor extensión ( $n$ -C<sub>15</sub> a  $n$ -C<sub>23</sub>), lo que indica aporte de material vegetal precursor de tipo leñoso, continental [1].

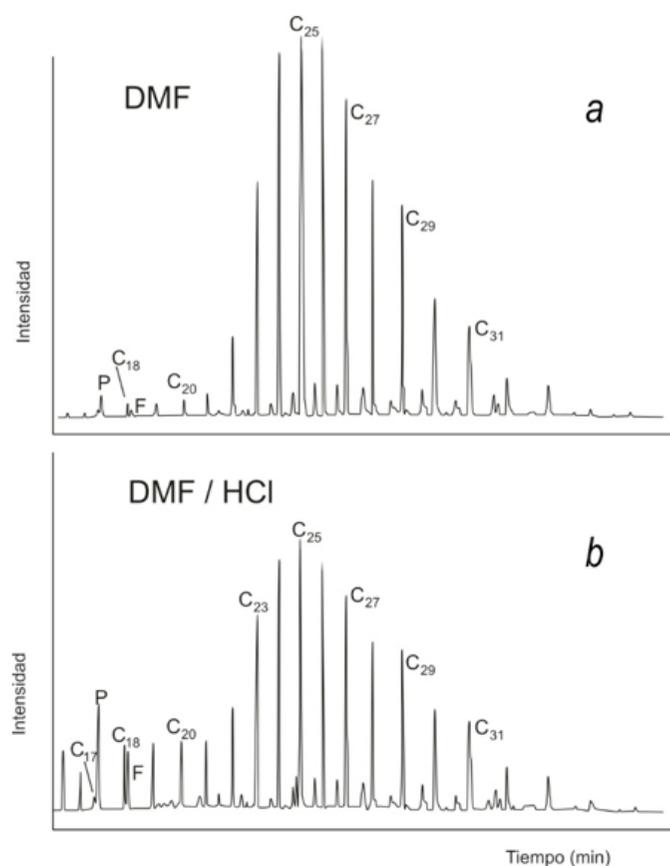
La relación pristano/fitano superó en todos los casos la unidad, lo que indica que se trata de materia orgánica depositada bajo condiciones disóxicas [23]. La distribución de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos es prácticamente la misma en las extracciones efectuadas con y sin el tratamiento ácido previo (Figura 3). En efecto, el tratamiento ácido no modifica en forma sustancial la distribución de estos biomarcadores, aunque se aprecian modificaciones menores en las intensidades relativas de las señales.



**Figura 3.** Espectro de masas ( $m/z$  113) correspondiente a la fracción saturada del extracto del carbón de Naricual (Venezuela) obtenido: (a) con cloroformo sin tratamiento previo; y (b) con cloroformo, con tratamiento ácido (HCl (conc.)). P: Pristano. F: Fitano.

Con el uso de DMF tampoco se aprecia alguna diferencia sustancial (Figura 4). Sin embargo, llama la atención el incremento relativo en las intensidades para los hidrocarburos de menor peso molecular (*n*-alcanos menores a C<sub>20</sub>, así como pristano y fitano) en los casos en los que hubo tratamiento ácido previo. Este hecho se detecta tanto con cloroformo como con la *N,N*-dimetilformamida.

Para sustentar dicha observación se procedió a definir y calcular relaciones entre picos que puedan ser diagnósticos de este cambio en la proporción entre hidrocarburos saturados ligeros y pesados. La Tabla 3 resume los valores hallados.



**Figura 4.** Espectro de masas ( $m/z$  113) correspondiente a la fracción saturada del extracto del carbón de Naricual (Venezuela) obtenido: (a) con DMF sin tratamiento previo; y (b) con DMF, con tratamiento ácido (HCl (conc.)). P: Pristano. F: Fitano.

**Tabla 3.** Clasificación de solventes basado en su carácter dador (DN) o aceptor (AN) de electrones y su relación con el rendimiento de extracción esperado y obtenido en el presente trabajo. Tabla adaptada de [38].

Solvente-Tratamiento	$\frac{C_{29}}{C_{19}}$	$\frac{\sum_{i=26}^{30} C_i}{\sum_{i=18}^{22} C_i}$
CHCl <sub>3</sub>	16,5 ± 0,2	9,0 ± 0,1
CHCl <sub>3</sub> -HCl	4,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1
DMF	7,5 ± 0,2	5,9 ± 0,1
DMF-HCl	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1

Los índices mostrados en la Tabla 3 fueron pensados de modo que maximicen las diferencias entre hidrocarburos pesados y ligeros. Al medir las áreas (en este caso alturas) de los picos en los fragmentogramas, se obtienen valores numéricos que permiten establecer las comparaciones esperadas.

Así, la relación  $C_{29}/C_{19}$  (hidrocarburo pesado a ligero) proporciona el valor de 16,5 y 7,5 respectivamente, para los solventes cloroformo y DMF. Al efectuar el tratamiento ácido previo, los valores de la relación disminuyeron para ambos solventes, siendo ahora 4,3 y 2,0 respectivamente. En otras palabras, el tratamiento ácido previo está ocasionando un incremento en la proporción de hidrocarburos ligeros respecto a los pesados.

Se ensayó igualmente la relación de suma de cinco *n*-alcanos pesados, entre  $C_{26}$  y  $C_{30}$ , vs. cinco *n*-alcanos de menor peso molecular, entre  $C_{18}$  y  $C_{22}$ . Se observa en la Tabla 3 cómo estos valores disminuyen notablemente para ambos solventes sin y con el tratamiento previo. De hecho, la proporción de hidrocarburos pesados respecto a ligeros se reduce casi a la tercera parte cuando se efectúa el tratamiento ácido previo, como lo revelan los valores presentados en la Tabla 3. Estos resultados apuntan hacia una extracción preferencial de *n*-alcanos ligeros sobre los pesados como consecuencia del tratamiento ácido previo.

## Efecto del solvente sobre la distribución de alcanos

A diferencia del tratamiento ácido, la distribución de *n*-alcanos e isoprenoides muestra variaciones al comparar las extracciones con cloroformo con las obtenidas con DMF (comparación entre Figuras 3 y 4).

Con cloroformo, se evidencia el máximo en la distribución de *n*-alcanos, en el *n*-alcano  $C_{29}$ . Por el contrario, la extracción efectuada con DMF y DMF-HCl mostró un máximo en el *n*-alcano  $C_{25}$ . Se aprecian también algunas variaciones menores en la distribución de isoprenoides como pristano y fitano. Este resultado es, por demás, interesante. Hasta el presente se ha establecido que la distribución de biomarcadores depende del ambiente sedimentario o condiciones fisicoquímicas del carbón y/o de la madurez térmica alcanzada [41]. No obstante, estos resultados permiten sugerir que también la naturaleza del solvente juega un papel muy importante en la distribución de biomarcadores, como lo revela la variación en las concentraciones relativas de los diferentes *n*-alcanos.

La presencia o abundancia relativa de algunos biomarcadores ha sido empleada extensamente para el estudio de variables geológicas o geoquímicas de interés en carbones, petróleo, turbas, bitúmenes, rocas generadoras de hidrocarburos y, en general, de los productos orgánicos fósiles de origen natural. Es así que se han empleado, por ejemplo, para definir ambiente sedimentario de origen, la relación de *n*-alcanos pesados a livianos [23], relación entre esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  [31] o hidrocarburos aromáticos [29]; para definir el nivel de madurez alcanzado, las relaciones entre los hopanoides  $18\alpha$ -22,29,30-Trisnorneohopano (Ts) vs.  $17\alpha$ -22,29,30-Trisnorhopano (Tm) [30], metilfenantrenos [32], o con naftalenos [42]; y para las condiciones fisicoquímicas de depositación, la relación entre los isoprenoides pristano y fitano, o presencia de gammacerano [43]. Debido a la importancia que reviste la determinación de los índices geoquímicos, se hizo necesario evaluar algunos de los empleados en la literatura para verificar posibles variaciones producidas por el tratamiento previo y la utilización de solventes no convencionales (Tabla 4).

**Tabla 4.** Valores de algunos índices geoquímicos (Pristano (Pri)/Fitano (Fit), Fit/ $n$ - $C_{18}$ , Índice Preferencia de Carbonos: IPC) calculados a partir de los datos obtenidos mediante los espectros de masas ( $m/z$  113) de las figuras 3 y 4 para la fracción saturada del extracto del carbón de Naricual (Venezuela). Comparación entre solventes y tratamientos ácidos.

Solvente-Tratamiento	Pri/Fit ( $\pm 0,1$ )	Fit/ $n$ - $C_{18}$ ( $\pm 0,1$ )	IPC* ( $\pm 0,2$ )
CHCl <sub>3</sub>	1,3	0,7**	1,2
CHCl <sub>3</sub> -HCl	1,4	1,2	1,2
DMF	1,7	1,0	1,2
DMF-HCl	1,7	0,9	1,2

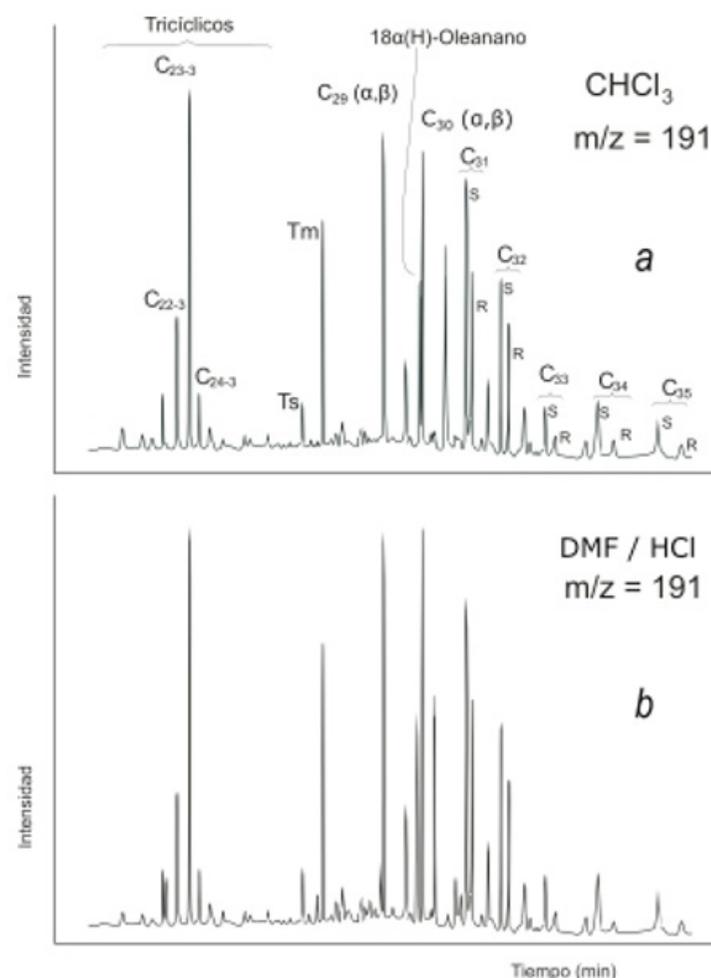
\* IPC =  $2 \times C_{29} / (C_{28} + C_{30})$  Fórmula tomada de [42].

\*\* Valor posiblemente sujeto a un error mayor.

Como puede apreciarse, las diferencias en la relación de isoprenoides Pri/Fit no varían sensiblemente por efecto del tratamiento ácido previo y el Índice Preferencial de Carbonos (IPC) no experimentó variación [44]. En el caso de la relación de Fit/ $n$ - $C_{18}$ , la señal de fitano es tan reducida en el fragmentograma con cloroformo, que el error puede ser considerable; este hecho implica que el valor de 0,7 no sea confiable.

Este mismo análisis, comparando entre solventes, permite visualizar que la relación Pri/Fit sí muestra una variación del orden del 20 a 25% de incremento con DMF respecto al cloroformo. La relación Pri/Fit es un indicio de las condiciones fisicoquímicas de deposición del material orgánico que da origen al carbón: valores superiores a la unidad indican que prevalecieron condiciones disóxicas (reducido nivel de oxígeno [45]). Aunque la interpretación geoquímica neta no cambia al estudiar esta relación en el extracto de cloroformo o DMF, sí es cierto que el valor es diferente. Para las otras relaciones (Fit/ $n$ - $C_{18}$  e IPC) la variación no es significativa en términos geoquímicos.

El análisis a detalle de la distribución de biomarcadores entre ambos solventes con y sin tratamiento previo fue extendido a los hopanos y los esteranos. Ambas familias de compuestos pueden ser evaluadas a través de los iones  $m/z$  191 y 217 respectivamente.



**Figura 5.** Espectros de masas correspondientes a la familia de los terpanos pentacíclicos ( $m/z$  191) para la fracción saturada del extracto del carbón de Naricual (Venezuela) obtenida con (a) cloroformo (b) DMF con tratamiento ácido previo (ácido clorhídrico concentrado).

La Figura 5 muestra la distribución de terpanos tri-, tetra y pentacíclicos, que incluye a la familia de los hopanos. Puede apreciarse que el empleo de dos diferentes solventes como cloroformo y DMF no afectó sustancialmente la distribución relativa de las señales. Al igual que con los hopanos y el resto de los terpanos, los esteranos ( $m/z$  217, no mostrados) tampoco mostraron diferencias en su distribución entre ambos solventes, con o sin tratamiento previo. El empleo de tratamiento ácido previo ya sea ácido acético o clorhídrico no modificó tampoco la magnitud relativa ni la distribución de hopanos ni esteranos.

El empleo de DMF en vez de un solvente convencional permitió igualmente obtener información geoquímica relevante sobre el carbón de estudio, a partir de la señal para  $m/z$  191 (hopanos) y  $m/z$  217 (esteranos), con patrones característicos para material terrestre. En el caso de hopanos se observó la presencia de los epimeros S y R con S>R. El parámetro 22S, el cual relaciona las concentraciones de los epimeros con configuración S y R en el carbono 22, para el bishomohopano  $C_{32}$ , arrojó un valor de 58%, lo cual se corresponde con un nivel de madurez térmica moderado [46]. La presencia de 18 $\alpha$ -(H)-oleanano permite afirmar el aporte terrígeno inequívoco para la materia orgánica precursora. Los esteranos mostraron también señales con distribuciones características de materia orgánica de origen terrestre (predominancia del esterano regular  $C_{29}$  sobre el  $C_{27}$ ), aunque no tan claras como en el caso de los terpanos pentacíclicos.

Ahora bien, estos carbones han sido clasificados por algunos autores como materiales orgánicos continentales que han sufrido influencia marina [47]. Esta idea recibe apoyo de tres evidencias derivadas del estudio de los fragmentogramas de relación  $m/z$  191. Primero, la predominancia del diterpano  $C_{23}$  en el fragmentograma de diterpanos tricíclicos, respecto a los diterpanos de similar número de átomos de carbono ( $C_{21}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ , etc.) es indicativa de la influencia de materia orgánica derivada de rocas madres carbonáticas, depositadas bajo condiciones fuertemente reductoras [48]. Esto es ratificado por relaciones entre los hopanos  $C_{29}$  y  $C_{30}$ , ligeramente superiores a la unidad [43], y por valores bajos de la relación Ts/(Ts+Tm) [49]. Se concluye que estos carbones han sido depositados en un ambiente sedimentario probablemente próximo-costero, con materia orgánica precursora principalmente de origen continental, pero con aportes de materiales orgánicos provenientes de organismos marinos calcáreos.

## Conclusiones

La desmineralización previa del carbón ejerce un efecto positivo sobre la extracción, independientemente de si se trata de un solvente convencional o uno de alta capacidad extractiva. A su vez, el ácido clorhídrico mostró mayor capacidad para mejorar la extracción que el ácido acético. Con el primer ácido, el rendimiento en bitumen fue de casi el doble, para cada uno de los solventes ( $CHCl_3$  y DMF).

La DMF presenta una capacidad extractiva casi 15 veces superior al cloroformo y el tratamiento ácido previo mejora el rendimiento hasta 44% (19 veces). La presencia del par electrónico solitario en el nitrógeno otorga una nucleofiliidad y basicidad a la DMF que, junto a sus valores de número aceptor y donador, explican su alta eficacia como solvente, respecto al cloroformo.

El tratamiento ácido previo no modifica sustancialmente la distribución de isoprenoides (Pri/Fit= 1,33 y 1,42 con cloroformo; 1,77 y 1,66 en DMF) ni otros biomarcadores como esteranos y hopanos en la fracción saturada extraída del carbón. Sin embargo, este tratamiento sí favorece una mayor extracción de  $n$ -alcanos ligeros ( $C_n < C_{20}$ ) respecto a los pesados, al menos en términos relativos. Los parámetros geoquímicos usuales no se ven afectados por el cambio de solvente.

La DMF surge como una opción apropiada en la extracción de componentes solubles empleados en geoquímica orgánica para carbones meteorizados, así como para el estudio de biomarcadores mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, a causa de su alto poder extractivo. El empleo de DMF, con o sin tratamiento de acidificación previa,

isoprenoides y biomarcadores cíclicos (esteranos y hopanos). Por tanto, aun cuando la distribución general de estos muestra ligeras diferencias, los resultados de este trabajo permiten proponer el uso de solventes más agresivos como la DMF en estudios e interpretaciones de geoquímica orgánica. Su mayor poder extractivo le confiere la posibilidad de ser empleado en carbones con muy bajo contenido de bitumen, e incluso en muestras parcialmente meteorizadas.

## Agradecimientos

Este trabajo fue totalmente financiado por FONACIT a través del proyecto de Grupo G-2005000438. Los autores deseamos agradecer a la Dra. Mariana Barbosa de Souza de la Universidad de Santa Cruz del Sur (Brasil) y a Inês Leal, estudiante de doctorado del Instituto de las Ciencias del Mar de Rimouski (Quebec, Canadá) por su colaboración en la revisión de la gramática y semántica de los resúmenes en portugués e inglés.

## Referencias

- [1] M. Martínez & M. Escobar, *Ciencia del Carbón*. Madrid: Ediciones AMV, 2016.
- [2] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babel & H. Wachowska, "Microporous activated carbons from ammoxidised anthracite and their capacitance behaviours" *Fuel*, vol. 86, pp. 1086–1092, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.006>.
- [3] D. Osborne & S. Gupta, "Industrial uses of coal" in *The coal handbook*. Woodhead Publishing Series, 2013, pp. 3–30.
- [4] A. Radenović, "Pyrolysis of coal" *J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 55, no. 7–8, pp. 311–319, 2006.
- [5] K. Miura, K. Mae, H. Shindo, R. Ashida & T. Ihara, "Extraction of low rank coals by coal derived oils at 350 °C for producing clean fuels" *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 36, no. 7, pp. 742–750, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.36.742>.
- [6] J. M. Stoffa, "The Dissolution and Swelling of Bituminous Coal in N-Methyl-Pyrrolidone", *Masters Abstracts International*, vol 45, no. 3, 2006.
- [7] K. Kim, H. Cho, S. Lee, M. Mun & D. Lee, "Coal and solvent properties and their correlation with extraction yield under mild conditions" *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 4, pp. 1–18, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0062-1>.
- [8] Z. Wang, H. Shui, D. Zhang & J. Gao, "A Comparison of FeS, FeS + S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction" *Fuel*, vol. 86, no. 5–6, pp. 835–842, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.018>.
- [9] H. Hu, J. Bai, S. Guo & G. Chen, "Coal liquefaction with in situ impregnated Fe<sub>2</sub>(MoS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bimetallic catalyst" *Fuel*, vol. 81, no. 11–12, pp. 1521–1524, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(02\)00073-x](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(02)00073-x).
- [10] S. Sagon, S. Ratanavaraha, P. Ngamprasertsith & S. Prasassarakich, "Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor" *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 3, pp. 201–207, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.007>.

- [11] K. C. Xie, "Coal depolymerization and liquefaction," in *Structure and Reactivity of Coal*, Berlin: Springer, 2015, pp. 243–268.
- [12] Y. Xin-Yue, W. Xian-Yong, L. Zhan-Ku, C. Yi, Z. Zhi-Min, M. Feng-Yun & L. Jing-Mei "Comparison of three methods for extracting Liuhuanggou bituminous coal" *Fuel*, vol. 210, pp. 290–297, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.071>.
- [13] Y. Xin-Yue, W. Xian-Yong, L. Zhan-Ku, Z. Dong-Dong & Z. Zhi-Min, "Two-step depolymerization of Zhaotong lignite in ethanol" *Fuel*, vol. 196, pp. 391–397, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.085>.
- [14] N. Mesci, A. Senelt, T. Togrul & A. Olcay, "Effect of Acid Treatment on Volumetric Swelling" *Turkish J. Chem.*, vol. 25, pp. 397–403, 2001.
- [15] Y. Li, R. Michels, L. Mansuy, S. Fleck & P. Faure, "Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction - application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal" *Fuel*, vol. 81, no. 6, pp. 747–755, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00192-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00192-2).
- [16] S. Liu, W. Zhou, F. Tang, B. Guo, Y. Zhang & R. Yin, "Pretreatment of coal by ionic liquids towards coal electrolysis liquefaction" *Fuel*, vol. 160, pp. 495–501, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.005>.
- [17] Ö. Sönmez, Ö. Yıldız, M. Ö. Çakır, B. Gözmen & E. S. Gira, "Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP" *Fuel*, vol. 212, pp. 12–18, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.017>.
- [18] A. C. Sheth, C. Sastry, Y. D. Yeboah, Y. Xu & P. Agarwal, "Catalytic gasification of coal using eutectic salts: recovery, regeneration, and recycle of spent eutectic catalysts" *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 53, pp. 451–460, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2003.10466179>.
- [19] M. Martínez, G. Garbán, A. Gamboa & R. Rodríguez, "Efecto del rango sobre la depolimerización del carbón asistida por solventes: Revisión de los modelos moleculares" in *Memorias del VII Congreso Venezolano de Química*, 2007.
- [20] A. Gamboa, M. Martínez, G. Garbán, C. Álvarez & N. Rodríguez, "Efecto del tratamiento ácido sobre la despolimerización del carbón de Naricual con solventes no convencionales" *GEOS*, vol. 44, pp. 121–125, 2013.
- [21] M. Martínez, G. Garbán, A. Gamboa, and R. Rodríguez, "Conversión de Carbón a Productos Líquidos mediante Despolimerización Asistida por Solventes: una Revisión de los Fundamentos y Avances en la Región" *Rev. Científica y Tecnológica UPSE*, vol. IV, no. 1, pp. 39–46, 2017. DOI: <https://doi.org/10.26423/rctu.v4i1.240>.
- [22] A. C. Gamboa, M. Martínez, G. Garbán, I. Esteves, M. Escobar, K. Quintero *et al.*, "Effect of solvent structure and amine addition on the depolymerization of a subbituminous Venezuelan coal" *Fuel*, vol. 235, no. 235, pp. 908–912, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.095>.
- [23] B. M. Didyk, B. R. T. Simoneit, S. C. Brassell & G. Eglington, "Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation," *Nature*, vol. 272, pp. 216–222, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1038/272216a0>.
- [24] M. Stefanova, D. R. Oros, A. Otto & B. R. T. Simoneit, "Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria" *Org. Geochem.*, vol. 33, no. 9, pp. 1079–1091, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00084-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00084-0).
- [25] J. Brocks & R. Summons, "Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life" in *Biogeochemistry. Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 2003, pp. 63–115.
- [26] A. Bechtel, R. Gratzner, R. F. Sachsenhofer, J. Gusterhuber, A. Lücke & W. Püttmann, "Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic" *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 262, no. 3–4, pp. 166–175, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.005>.
- [27] M. Blumenberg, P. Weniger, J. Kus, G. Scheeder, K. Piepjohn, M. Zindler *et al.* "Geochemistry of a middle Devonian cannel coal (Munindalen) in comparison with Carboniferous coals from Svalbard" *Arktos*, vol. 4, no. 1, p. 4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41063-018-0038-y>.
- [28] M. Escobar, T. Juliao, R. E. Márquez, G. Carruyo & M. Martínez, "Organic geochemical evaluation of the lower coal seams of the Paso Diablo mine, Guasare Basin: potential petroleum source rocks" *Rev. Tec. Fac. Ing. Univ. del Zulia*, vol. 38, pp. 139–149, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567030903330728>.
- [29] R. M. Haberer, K. Mangelsdorf, H. Wilkes & B. Horsfield, "Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada)" *Org. Geochem.*, vol. 37, no. 5, pp. 519–538, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.01.004>.
- [30] D. Apostolova, A. Bechtel, K. Markova & I. Kostova, "Biomarkers composition and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) characteristic of Bulgarian coals with different rank and origin" *Comptes rendus l'Académie Bulg. des Sci.*, vol. 70, no. 2, pp. 243–252, 2017.
- [31] Q. Li, Y. Ju, P. Chen, Y. Sun, M. Wang, X. Li *et al.* "Biomarker Study of Depositional Paleoenvironments and Organic Matter Inputs for Permian Coalbearing Strata in the Huaibei Coalfield, East China," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 4, pp. 3567–3577, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02602>.
- [32] S. Wang, Y. Tang, H. Schobert, Y. Jiang, Z. Yang & X. Zhang, "Petrologic and organic geochemical characteristics of Late Permian bark coal in Mingshan coalmine, Southern China" *Mar. Pet. Geol.*, vol. 93, pp. 205–217, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.03.014>.
- [33] D. van Krevelen, *Coal: Typology - Chemistry - Physics - Constitution*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- [34] I. G. C. Dryden, "Extraction of Bright Coals by Anhydrous Ethylene Diamine" *Nature*, vol. 162, pp. 959–960, 1948.
- [35] N. Kashimura, T. Takanohashi & I. Saito, "Upgrading the solvent used for the thermal extraction of sub-bituminous coal" *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2063–2066, 2006. DI: <https://doi.org/10.1021/ef0601014>.
- [36] S. Pande & D. K. Sharma, "Ethylenediamine-Assisted Solvent Extraction of Coal in N -Methyl-2-pyrrolidone: Synergistic Effect of Ethylenediamine on Extraction of Coal in N -Methyl-2-pyrrolidone" *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 1, pp. 194–204, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef9902395>.
- [37] K. Kidena, S. Murata & M. Nomura, "A newly proposed view on coal

molecular structure integrating two concepts: Two phase and uniphase models” *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 4, pp. 424–433, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.11.005>.

- [38] A. Marzec, M. Juzwa, K. Betlej & M. Sobkowiak, “Bituminous coal extraction in terms of electron donor and acceptor interactions in the solvent-coal system” *Fuel Process. Technol.*, vol. 2, pp. 35–44, 1979. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(79\)90029-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(79)90029-8).
- [39] V. Gutmann, “Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents” *Electrochim. Acta*, vol. 21, p. 659, 1976. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85034-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85034-7).
- [40] A. Marzec, “Towards an Understanding of the Coal Structure: a Review” *Fuel Process. Technol.*, vol. 77–78, pp. 25–32, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00045-0).
- [41] B. P. Tissot & D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Ed. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1984.
- [42] A. Golovko, A., A. Kontorovich, G.S. Pevneva & E. Fursenko, “Composition and distribution of alkylnaphthalenes in West Siberian oils” *Russian Geology and Geophysics*, vol. 55, pp. 737–744, 2014.
- [43] H. L. ten Haven, J. W. de Leeuw, J. S. Sinninghe Damsté, P. A. Schenck, S. E. Palmer & J. E. Zumberge, “Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments” in *Lacustrine Petroleum Source Rocks: Special Publication, vol. 40.*, F. A. and T. M. Kelts K., Ed. Blackwell, Geological Society, 1988, pp. 123–130. DOI: <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.11>.
- [44] G. Phillipi, “On the depth, time and mechanism of petroleum generation” *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, pp. 1021–1049, 1965. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90101-8).
- [45] R. V. Tyson & T. H. Pearson, “Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview” *Geol. Soc., London, Spec. Pub.*, vol. 58, pp. 1–24, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01>.
- [46] W. K. Seifert & J. M. Moldowan, “Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, no. 1, pp. 77–95, 1978. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3).
- [47] O. Macsotay, “Formación Naricual: un yacimiento carbonífero de origen turbidítico proximal del Mioceno de Venezuela oriental” *Bol. Geol., Minis. Energ. y Min.*, vol. 13, no. 24, pp. 263–300, 1978.
- [48] J. G. Palacas, “Carbonate rocks as sources of petroleum. Geological and chemical characteristics and oil-source correlations” in *Proceeding of the 11th World Petroleum Congress, vol. 12*, 1983, pp. 31–33.
- [49] J. Rullkötter, B. Spiro & A. Nissenbaum, “Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49, pp. 1357–1370, 1985. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90286-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90286-8).

**Article citation:**

A. Gamboa, M. Martínez, G. Garbán, M. Escobar, I. Esteves, E. Lorenzo. “Identificación de biomarcadores saturados en un carbón bituminoso tratado con ácido y un solvente no convencional” *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 48, no. 1, pp. 35-42, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n1.73675>