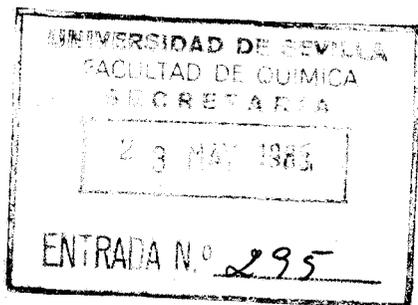


i 2M2907

T/1272

CARACTERIZACION DE LAS FRACCIONES QUE CONSTITUYEN LA MATERIA
ORGANICA DEL LIGNITO DE PUENTES DE GARCIA RODRIGUEZ

Memoria presentada para optar
al Grado de Doctor en Ciencias
Químicas por Fernando Cubero
García

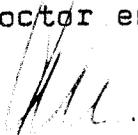


CARACTERIZACION DE LAS FRACCIONES QUE CONSTITUYEN LA MATERIA
ORGANICA DEL LIGNITO DE PUENTES DE GARCIA RODRIGUEZ

por

Fernando Cubero García

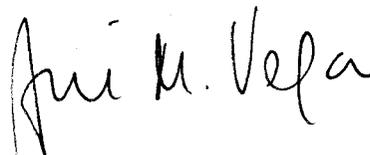
Memoria presentada para optar al
Grado de Doctor en Ciencias Químicas



Fdo.: Fernando Cubero Garcia
Licenciado en Ciencias Químicas

Visado en Sevilla, Mayo de 1985

El Catedrático Ponente



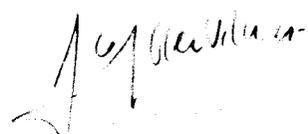
Fdo.: J.M. Vega Piqueres
Catedrático de Bioquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Sevilla

El Director



Fdo.: F. Martin Martínez
Profesor de Investigación
del C.S.I.C.

El Co-Director



Fdo.: F.J. González Vila
Colaborador Científico
del C.S.I.C.

PROFESOR DOCTOR D. JOSE MARTIN ARANDA, DIRECTOR DEL CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DEL CUERTO, DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

CERTIFICA: Que la Memoria de Investigación titulada "Características de las fracciones que constituyen la materia orgánica del lignito de Puentes de García Rodríguez", que presenta D. Fernando Cubero García para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada en la U.E.I. de Bioquímica y Microbiología de este Centro, bajo la dirección de los Dres. F. Martín Martínez y F.J. González Vila, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctoral.

Sevilla, 23 de Marzo de 1985

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Martín Aranda', written over a horizontal line.

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Al Prof. Dr. D. José María Vega Piqueres por su gentileza en actuar de Ponente de esta Tesis.

Al Prof. Dr. D. José Martín Aranda, Director del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, C.S.I.C., por las facilidades dadas para la realización del presente trabajo.

Al Prof. Dr. D. Francisco Martín Martínez, director de la línea de investigación en la que se encuentra este trabajo, que propuso el tema de esta Tesis, y sin cuya continua orientación y enseñanzas no se hubiera realizado la misma, Asimismo, al Dr. D. Francisco J. González Vila por su inestimable ayuda en la elaboración y discusión de los resultados. A ambos les agradezco su dirección, amistad y constante estímulo.

A los Dres. I. Carrizosa, de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla y H.-D. Lüdemann de la Universidad de Regensburg (Alemania) por la ayuda prestada en la realización de las medidas de IR, RSE y RMN

Al Dr. D. Gonzalo Almendros Martín por sus sugerencias y colaboración en la elaboración final de la Memoria y a Dña Trinidad Verdejo por su valiosa ayuda técnica durante el desarrollo de este estudio.

A todos los compañeros del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto que de una manera u otra contribuyeron a la realización de este trabajo.

A SOLE

INDICE

I.	INTRODUCCION	1
I.1	Origen y formación del carbón	2
I.2	Tipos de carbones	7
I.3	Lignitos	10
I.3.1	Materia orgánica del lignito	14
I.3.1.1	Bitúmenes	15
I.3.1.2	Sustancias húmicas	22
I.3.1.3	Querógeno	26
I.4	Modelos estructurales del carbón	30
II.	INTERES Y OBJETIVO DEL TRABAJO	34
III.	MATERIAL Y METODOS	37
III.1	Características generales del yacimiento y del lignito	37
III.2	Preparación de la muestra de lignito	40
III.3	Desmineralización de la muestra	40
III.4	Fraccionamiento de la materia orgánica del lignito	41
III.5	Estudio de bitúmenes	43
III.5.1	Estudio de ceras	45
III.5.2	Estudio de resinas	47
III.5.3	Estudio del asfalteno del bitúmen B-4	47
III.5.3.1	Pirólisis-cromatografía de gases- espectrometría de masas	48
III.6	Metilación con diazometano	48
III.7	Estudio de ácidos húmicos	49
III.7.1	Análisis por espectroscopía de RSE	51
III.7.2	Análisis por espectroscopía de RMN de C-13	52
III.7.3	Extractos con disolventes orgánicos de los ácidos húmicos	53
III.7.4	Degradación con persulfato potásico	53
III.7.5	Degradación con permanganato potá- sico	54
III.8	Estudio del querógeno	55

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1	Bitúmenes	57
IV.1.1	Análisis elemental	57
IV.1.2	Análisis por espectroscopía de IR	62
IV.1.3	Fraccionamiento de los bitúmenes	67
IV.1.3.1.	Ceras	69
IV.1.3.1.1	Saponificables	72
IV.1.3.1.2	Insaponificables	91
IV.1.3.2	Resinas	101
IV.1.4	Bitúmen-4	126
IV.1.4.1	Resina del bitúmen-4	126
IV.1.4.2	Asfalteno del bitúmen-4	127
IV.1.4.2.1	Pirólisis del asfalteno del bitúmen-4	129
IV.2	Acidos húmicos	137
IV.2.1	Análisis elemental	139
IV.2.2	Análisis por espectroscopía de IR	142
IV.2.3	Estudio por espectroscopía de RSE y RMN de C-13	152
IV.2.3.1	Espectroscopía de RSE	153
IV.2.3.2	Espectroscopía de RMN de C-13	160
IV.2.4	Estudio de los extractos con solventes orgánicos de los ácidos húmicos	168
IV.2.4.1	Extractos en hexano	170
IV.2.4.2	Extractos en benceno	181
IV.2.5	Estudio de los ácidos húmicos por métodos degradativos	190
IV.2.5.1	Degradación con persulfato potásico	191
IV.2.5.2	Degradación con permanganato potásico	197
IV.3	Querógeno	208
IV.3.1	Análisis elemental	209
IV.3.2	Análisis por espectroscopía de IR	212
IV.3.3	Degradación con persulfato potásico	214
IV.3.4	Degradación con permanganato potásico	218
IV.3.5	Pirólisis-cromatografía de gases espectrometría de masas	222

V.	CONCLUSIONES
VI.	BIBLIOGRAFIA

226

233

I. INTRODUCCION

Durante los últimos años se han realizado innumerables trabajos de GEOQUIMICA ORGANICA, disciplina científica que genéricamente se ocupa de estudiar el origen, evolución y distribución de compuestos bioquímicos en la geosfera, incluyendo medios contemporáneos, sedimentos recientes y antiguos, carbones, petróleos y otros geopolímeros afines ricos en materia orgánica.

La primera interrelación importante de la Química Orgánica con la Geología y las Ciencias de la Tierra se remonta a 1934, cuando el químico alemán Treibs aisló e identificó metaloporfirinas en crudos petrolíferos y pizarras. La naturaleza de tales pigmentos constituyó una evidencia de que el petróleo tiene principalmente un origen biológico y asimismo permitió establecer algunas condiciones físicas y ambientales que influyeron en su formación.

Los estudios geoquímico-orgánicos han contribuido a ampliar las posibilidades tecnológicas de algunos materiales y conocer la acción contaminante de otros, gracias particularmente al espectacular avance experimentado por los métodos de análisis y técnicas experimentales en las últimas décadas, hasta el punto que hoy día es una práctica rutinaria el conocer la composición estructural de la materia orgánica en materiales geopoliméricos.

Mientras que el estudio de los carbones de alto rango en carbono (bituminosos y antracíticos), ha merecido la atención de los geoquímicos orgánicos, no ha ocurrido lo mismo con los carbones de bajo rango como los lignitos pardos, que actualmente constituyen una gran riqueza energética (Kölling y

Schnur, 1982). Este es precisamente el objeto del presente trabajo , en el que se aborda el estudio del lignito de Puentes de García Rodríguez (PGR) (La Coruña) bajo el punto de vista geoquímico-orgánico , con el fin de conocer su composición y posible diagénesis y tratar de establecer el modelo estructural más acorde con estos datos .

I.1 ORIGEN Y FORMACION DEL CARBON

Los carbones son rocas de origen orgánico, resultantes de la descomposición lenta de grandes masas de materia vegetal. La presencia en los carbones actuales de fragmentos de tejidos leñosos , esporas y otros elementos vegetales que , aunque muy transformados , conservan las características originales , ha permitido, con la ayuda de estudios paleontológicos y radiométricos , determinar los vegetales que originalmente contribuyeron a la génesis del carbón , así como la época de formación del mismo. De esta forma se han datado carbones formados en épocas geológicas remotas como Cámbrico , Silúrico y Devónico (carbones bituminosos y antracíticos) y en otras más recientes como Terciario y Cuaternario (lignitos y carbones subbituminosos) aunque , en general , es difícil separar en el tiempo la formación de los distintos tipos de carbones y no es extraño encontrar carbones similares formados en diferentes períodos (Bovška, 1981) .

Es generalmente aceptada la continuidad en la formación del carbón, de tal forma que las diferencias entre los distintos tipos (turba, carbones pardos -lignitos-, carbones bituminosos y antracíticos) se deben al tiempo que han durado los procesos de carbonización , con los que la edad del carbón aumenta progresivamente, al igual que el contenido en carbono , la aroma-

ticidad y la condensación, disminuyendo paralelamente los contenidos en hidrógeno , oxígeno y grupos funcionales . Sin embargo , según MacKenzie (1928), cada especie carbonosa es el fin de un proceso diferente que , partiendo de la turba , origina turba vieja y antracita por una parte , y por otra carbones bituminosos o pardos dependiendo de la acción bacteriológica , del pH , del potencial redox y del lecho turboso . Así , en condiciones aerobias y ácidas , la turba inicial , mantiene un alto porcentaje de agua cuando es sepultada y si la roca madre es permeable , acaba transformándose en lignito con pérdida de gases (oxígeno y anhídrido carbónico) y agua . Sin embargo , si la roca madre es impermeable la descomposición es anaerobia y alcalina , formandose carbones bituminosos . Finalmente , la antracita , parece formarse por una prolongada turbificación con pérdida de metano y posterior transformación anaeróbica bajo lecho alcalino con pérdidas de oxígeno, anhídrido carbónico y agua.

En cualquier caso , sigue aceptándose la teoría clásica de formación del carbón , según la cual , las masas vegetales quedaron sumergidas , por fenómenos geológicos , en pantanos y lagunas que posteriormente se recubrieron por sedimentos . La acción conjunta de microorganismos anaerobios y de reacciones químicas sería responsable de la primera alteración de los restos vegetales en los primeros metros de profundidad Las deposiciones sucesivas de sedimentos , es decir , la progresión del enterramiento es lo que haría actuar los factores presión y temperatura que , en definitiva , conducen a la carbonización de los restos vegetales.

Desde un punto de vista bioquímico y geoquímico , Tissot y Bienner (1974) y Brooks (1978) , dividen en tres etapas distintas las alteraciones que sufren los residuos de materia vegetal hasta llegar a formar el carbón:

a) Diagénesis , etapa en la que se transforma la materia orgánica , física y químicamente , desde que comienza a enterrarse hasta que alcanza una profundidad próxima a los 100 metros , donde desaparece toda actividad microbiana . Los restos alterados se unen a la fracción inorgánica del suelo y comienzan a litificarse , formándose una incipiente roca sedimentaria . Brooks , (1978) , la subdivide en diagénesis inicial y diagénesis orgánica. En la primera se realizan los procesos de degradación microbiana anaeróbica , degradación química y polimerización , mientras que en la segunda predominan los procesos de reducción , decarboxilación , deshidratación , demetilación , deaminación y ciclación. Es durante esta fase cuando tiene lugar la turbificación , gobernada por el pH del medio , el potencial óxido-reducción , el acceso de aire , la actividad microbiana y la temperatura , (Sangster y Dale , 1961 ; Tschudy ,1969 ; Gray y Boucot ,1975; Curtis , 1978).

b) Carbonización , etapa a lo largo de la cual se transforma la materia orgánica alterada por diagénesis en carbones pardos , bituminosos y antracíticos. Está controlada por el aumento gradual de los factores temperatura , presión y tiempo. Es una fase fundamentalmente geoquímica , aunque en los comienzos de la misma no hay un umbral de separación de la diagénesis , de aquí que para muchos autores los primeros estadios de la carbonización sean una prolongación de la diagénesis , llamada diagénesis tardía , inmediatamente anterior a la fase puramente geoquímica , donde las alteraciones son principalmente epigénicas (Teischmüller ,1974) . Para Kuyl y Patijn (1961) y Skuta (1972) es en la etapa de diagénesis tardía cuando tiene lugar la formación de carbones

pardos , siendo en la fase puramente geoquímica , llamada por algunos autores de estado metamórfico (Kuyl y Patijn , 1961) , donde se completa la formación de carbones de alto rango en carbono .

A título orientativo de los componentes vegetales susceptibles de modificarse en las etapas diagenéticas y de carbonización , se recogen en la tabla I.1 las sustancias químicas que constituyen los tejidos vegetales . Algunas de ellas pueden encontrarse inalteradas en el carbón constituyendo los llamados "marcadores biológicos" (Eglinton , 1968) , ya que pueden informar de la naturaleza de las plantas originales y de las condiciones paleoambientales que existieron en el origen de la formación de sedimento .

c) Metamorfismo , etapa en la que , por efectos de elevadas presiones y temperaturas , los carbones se alteran en grafito en breves periodos de tiempo . De esta forma , entre los carbones antracíticos y el grafito existe una transición continua , determinada por la progresiva eliminación del oxígeno , del hidrógeno y de los otros componentes menores (nitrógeno y azufre) del conjunto molecular , que queda constituido sólo por láminas y mallas hexagonales , con átomos de carbono en los vértices , superpuestas en forma de retículo espacial (Hirsch , 1954) . No obstante , el grafito representa un salto cualitativo con relación a los carbones (Bovška , 1981) , pues además de los distintos niveles de presión y temperatura que intervienen en su formación (Francis , 1954 ; Hubacek et al. , 1962) hay otras características diferenciadoras como son , su estructura tridimensional regularizada y su carácter incombustible , que hacen que no sea un carbón fósil y que su etapa de formación esté muy lejos de la carbonización (Bovška , 1981)

Tabla I.1

Sustancias químicas existentes en los tejidos vegetales (Francis, 1954)

Parte de la planta	Sustancia químicas	Porcentaje (%) en materia seca
Tronco	Sacáridos(sólo celulosa)	45-65
	Lignina	20-45
	Proteínas	12-16
	Grasas + ceras	0.2-4.0
	Resinas	0.5-15.0
Corteza	Sacáridos	Trazas
	Lignina	20-50
	Proteínas	Ausentes
	Grasas + ceras excepto suberina	3.0-15.0
	Suberina	30-40
	Resinas	Ausentes
Cutículas, esporas y exinas	Sacáridos(sólo celulosa)	10-20
	Sacáridos(excepto celulosa)	5-15
	Lignina	Ausente
	Grasas + ceras(excepto cutina y esporopolenina)	10-40
	Cutina + esporopolenina.	25-75

I.2 TIPOS DE CARBONES

No hay un criterio general y universalizado que sirva de base para una clasificación de carbones. Tradicionalmente cada país ha adoptado una clasificación, utilizando como base las aplicaciones del carbón o bien su composición analítica (Seyler, 1938).

Actualmente los parámetros más utilizados para tipificar carbones desde un punto de vista tecnológico son el contenido en material volátil, el tipo de coque obtenido tras la determinación de material volátil y el poder calorífico (Van Krevelen, 1961).

Otros criterios empleados para clasificar carbones son los siguientes :

a) Por su naturaleza combustible, los carbones pertenecen al grupo general de los caustobiolitos (Potonié, 1910), rocas sedimentarias de depósitos sólidos, líquidos y/o gaseosos de origen orgánico. Los carbones se diferencian de otros caustobiolitos, tales como los hidrocarburos naturales, no sólo por su génesis sino también por su elevado contenido en oxígeno y por la presencia de sustancias húmicas (Bovška, 1981).

b) Por sus componentes microscópicos, llamados macerales, que se distinguen por microscopía, bien en sección delgada por transparencia, o bien en sección pulida por reflexión de luz. Los macerales tienen su origen en tejidos vegetales más o menos alterados en el proceso de carbonización.

En la tabla I.2 se muestra la nomenclatura utilizada en Europa y Estados Unidos en la clasificación de macerales (Van Krevelen, 1961).

Tabla I.2

Componentes petrológicos (macerales) existentes en los carbones según las nomenclaturas empleadas en Europa y Estados Unidos.

Agrupamiento en Europa.	Macerales o componentes		Agrupamiento de macerales en Estados Unidos
	Nominación Europea	Nominación americana	
Vitrinita	Telinita	Antraxylon megascópico ($> 500 \mu$ Antraxylon atrítico ($15-500 \mu$ sub-antraxylon ($3-15 \mu$))	Antraxylon
	Colinita	Materia húmica ($< 3 \mu$) Materia parda clara	
	Resinita	Resinas rojas	
	Cerinita	Resinas amarillas Cera amorfa	
Exinita	Sporinita	Esporas	Atritus transluciente
	Cutininita Suberinita	Cutículas Suberina	
	Alginita	Cuerpos de algas	
Inertinita	Micrinita masiva	Materia parda oscura	Atritus opaco
	Micrinita granular	Materia opaca amorfa Materia opaca granular	
	Esclerotinita	Materia fúngica fusinizada	
	Semi-fusinita	Semi-fusina oscura	Fusaina petrológica
	Fusinita	Fusaina atrítica ($< 500 \mu$) Fusaina megascópica	

En base a sus macerales , el carbón se puede clasificar en varias categorías : vitreno , carbón con un 95% de vitrinita ; clareno , carbón que contiene vitrinita y exinita ; durero , carbón que contiene micrinita y exinita y fuseno , carbón constituido por fusinita y semifusinita.

Otras denominaciones de los carbones , según sus componentes microscópicos son : carbón "cannel" (micrinita con muchas microesporas) , " pseudo-cannel" (generalmente constituido por micrinita y minerales) y carbón "boghead o torbanita(alginita y micrinita) .

c) Por la naturaleza de la materia original, los carbones se clasifican en tres categorías: húmicos , residuales y sapropélicos . Los carbones húmicos y residuales provienen de la transformación diagenética de masas vegetales comparables con la turba , que se han formado en ambientes sedimentarios de diverso origen . Los carbones húmicos reciben dicho nombre porque en su etapa de diagénesis inicial se formaron grandes cantidades de sustancias húmicas (Francis , 1961). Generalmente , estos carbones húmicos suelen contener en pequeñas proporciones sustancias provenientes de la modificación de la materia vegetal , dotadas de gran estabilidad química , tales como cutina , exina , suberina y resina que se designan con el nombre genérico de " liptinitas " .

Los carbones residuales, de igual origen que los húmicos se diferencian de éstos en el elevado porcentaje de materiales liptiníticos (más de un 90 %) , por lo que también se les denominan " carbones liptobiolíticos " .

Los carbones sapropélicos o carbones de algas , están constituidos total o parcialmente por materias provenientes de la transformación diagenética del sapropel, fango orgánico depositado en diversos ambientes sedimentarios , sobre todo lacustres . Generalmente , estos carbones no sólo se diferencian de los húmicos (con los que se encuentran interestratificados

en niveles continuos o lenticulares) por sus caracteres macroscópicos y microscópicos , sino también por su composición química .

d) Por el rango o grado de carbonización . Discriminando entre las diferentes etapas de carbonización , Havlena (1974) establece la clasificación que se muestra en la tabla I.3 .

En el sentido lignito → antracita , aumenta el llamado rango o grado de carbonización de los carbones , que está asociado a un aumento del porcentaje en carbono , paralelo a disminuciones en los porcentajes de hidrógeno , oxígeno y material volátil . Los contenidos en nitrógeno y azufre no varían linealmente con el grado de carbonización y oscilan entre 0.5 y 2% para el nitrógeno y 0.5 y 3% para el azufre . La tabla I.4 recoge la composición elemental , el contenido en agua y material volátil de carbones de distinto rango . En la misma se incluyen a efectos comparativos los datos correspondientes a madera y turba (Kölling y Schnur , 1982) .

De acuerdo con los diferentes criterios expuestos , el lignito utilizado en el presente trabajo podría considerarse como un caustobiolito , como un vitreno y como un carbón pardo .

I.3 LIGNITOS

Bajo esta denominación se incluyen una gran variedad de carbones formados en épocas posteriores al Carbonífero , intermedios entre la turba y los carbones bituminosos . Según la clasificación de Havlena (1974) se localizan entre los carbones pardos . Su color oscila según la antigüedad y las condiciones diagenéticas de formación de pardo a negro , siendo estos

Tabla I.3
Discriminación entre las etapas de carbonización (Havlena, 1974)

<u>Etapas</u>	C %	Volátiles %
<u>Etapa carbón pardo</u>		
Hemitipo (lignito)	68	-
Ortotipo (lignito y carbón pardo "massive")	68-73	58-50
Metatipo (carbón pardo "bright ")	73	50
<u>Etapa carbón bituminoso</u>		
Hemitipo (carbón subbituminoso)	74-82	42-36
Ortotipo (gas bituminoso y carbones grasos)	82-87	36-29
Metatipo (coque bituminoso y carbón antra- cítico)	87-92	24-10
<u>Etapa antracita</u>	92	10

Tabla I.4

Análisis elemental, contenido en agua y material volátil de madera, turba carbones de distinto rango.

	Agua(%)	Material volátil(%)	Carbono(%)	Hidrógeno(%)	Oxígeno(%)	Nitrógeno(%)	Azufre(%)
Madera	60-40	75-65	48-52	6.2-5.8	45-43	0.1-0.5	n.d.
Turba	92-80	80-70	49-60	8.0-5.0	45-28	4 - 1	1 - 0.1
Carbón lignítico blando	63-55	60-50	65-70	8.0-5.0	30-18	1.5-0.5	3-0.5
Carbón lignítico duro	40-30	50-47	70-73	8.0-5.0	25-16	1.5-0.5	3-0.5
Carbón graso	1.2-0.8	28-19	87.5-89	5.0-4.5	4.5-3.2	1.8-1.0	1.8-0.6
Antracita B	1	12-10	91	3.75	2.5	1.7-1.0	1.7-0.6
Antracita A	1	10	91.5	3.75	2.5	1.7-1.0	1.7-0.6

últimos , generalmente , más antiguos y con mayor proporción de carbono (Van Krevelen , 1961 ; Bovska ,1981).

Contienen, en general , gran porcentaje de humedad (20-40 %) , por lo que se desintegran al secarse al aire y son propicios , por tanto , a la combustión espontánea .

Son los carbones de menor poder calorífico (2000 a 5000 Kc/Kg) , debido a su bajo contenido en carbono y a su excesivo porcentaje de sustancias volátiles y cenizas (más del 45 %) , por lo que su empleo como combustible ha sido bastante limitado ,

En occidente , entre los años 60 al 73 el consumo de energía creció extraordinariamente a expensas , casi exclusivamente , del consumo de petróleo como fuente principal de la misma . Durante esos años quedó prácticamente estancada la producción mundial del carbón y del lignito en particular. La crisis energética ha ido disminuyendo la dependencia del petróleo , favoreciendo la investigación tecnológica de otras fuentes alternativas de energía . En este contexto el lignito ha recibido una mayor atención como combustible , pasando la producción mundial de 824 millones de Tm en 1973 a 933 millones de Tm en 1978 , con un aumento de 2.5% acumulativo anual . Este incremento está prácticamente localizado en la Europa del Este , donde se alcanza un 70 % de la producción mundial.

En España , debido a las explotaciones de lignito pardo a cielo abierto de PGR , la producción nacional experimentó en 1979 un aumento anual del 40 % , siendo sólo de un 5.3 % el aumento de lignito negro en igual periodo .

Según los objetivos del Plan Energético Nacional (PEN) de 1979 , se pretende reducir al máximo nuestra dependencia del petróleo utilizando lignitos en lugar de fuel-oil en la reconversión progresiva de las centrales térmicas e industrias cementeras . La práctica totalidad de la producción nacional de

lignito se utiliza en centrales térmicas (2,342,000 Tm de lignito pardo y 2,641,000 Tm de lignito negro) , siendo pequeña la proporción de lignito negro empleado en industrias varias y usos domésticos (54,000 Tm) .

El progresivo empobrecimiento en materia orgánica de las tierras de labor por el uso continuado de abonos minerales en prácticas de cultivo intensivo en las que son escasas las restituciones de restos de cosechas , y por otros fenómenos de desertización , ha llevado a la necesidad de buscar materiales orgánicos de aporte , que restituyan o mantengan un nivel adecuado de humus. Dada la creciente escasez de los tradicionales abonos orgánicos de establo , y dado que el lignito es rico en materia humificada se ha ensayado su aplicación como fertilizante orgánico (Nigro et al., 1964 ; 1967; Gómez-Aranda et al. , 1963 , , y como materia prima para la obtención de productos de potencial interés agrícola (Moliner y Gavilán , 1980).

I.3.1 MATERIA ORGÁNICA DEL LIGNITO

La materia orgánica del lignito está constituida por sustancias provenientes del material vegetal que han sufrido poca o nula alteración diagenética , como resinas , ceras y ligninas , o bien por sustancias de nueva formación que , se han transformado durante las etapas diagenéticas (principalmente por vía microbiológica) quedando fuertemente retenidas por la materia mineral (Bovska , 1981).

En conjunto se trata de una mezcla compleja y heterogénea de compuestos simples y macromoléculas y, por tanto , su estudio global es complicado , por lo que es necesario su fraccionamiento en grupos estructuralmente afines , donde las aplicaciones de las técnicas analíticas ofrezcan resultados más satisfactorios , para posteriormente ensamblar las

diferentes informaciones estructurales y definir así la organización molecular de la materia orgánica global (Flaig, 1969 ; Kölling y Schnur , 1982).

Generalmente , la materia orgánica del lignito se suele fraccionar atendiendo a criterios de solubilidad en tres grupos ; BITÚMENES , ACIDOS HUMICOS y CARBON RESIDUAL O QUE- RÓGENO , cuyos antecedentes y características se exponen a continuación .

I.3.1.1 BITÚMENES

De forma general se definen como la mezcla de sustancias extraídas con disolventes orgánicos a partir de sedimentos recientes (marítimos , lacustres o fluyiales), de carbones , pizarras bituminosas , asfaltenos , petróleo , turbas y suelos (Robinson et al., 1965, Wollrab et al., 1963, Verheyen et al., 1981).

Su composición es muy heterogénea , influyendo en la misma no sólo la naturaleza del material de partida , sino también otros factores , tales como las características físicas de la muestra , las condiciones de extracción (presión , temperatura , sistema y tiempo de extracción) y la naturaleza del disolvente o mezclas de disolventes utilizados en la extracción. Por tanto , no es extrapolable un método de extracción a todo tipo de muestra , ni dentro de una misma muestra son comparables los bitúmenes extraídos en diferentes condiciones o con distintos disolventes .

Independientemente de las condiciones de extracción , el porcentaje de bitúmenes varía de un material a otro , como se observa en los datos de la tabla I.5 , en la que se muestran los valores correspondientes a diversos geopolímeros . Destaca el elevado porcentaje del carbón

Tabla I.5

Porcentajes de extracción de bitúmenes de diferentes
geopolímeros.

Muestra	Rendimiento(%)	Referencia
Suelos de orígenes diversos	0.5-10	Stevenson, 1966; Friendland, 1982
Turbas	5 -15	Kaganovich, 1958 ; Ekman y Ketola, 1981 .
Carbón liptobiolítico	30	Zalenka, 1974.
Carbón pardo(Bohemia)	9 -12	Wollrab et al., 1963.
Carbón pardo(Dnieper)	8 - 9	Ivanov ,1975
Carbón pardo(South-Ura- lian)	14 - 15	Ivanov ,1975
Lignito PGR	5 - 32	Gavilán et al., 1977
Lignito PGR	17	Martín ,1977
Pizarras bituminosas (Green River Shale)	1.1-1.6	Burlingame et al., 1969.

liptobiolítico (carbón residual) frente al que presentan , por ejemplo , las pizarras bituminosas.

Además de las características físicas de la muestra , tales como el tamaño óptimo de las partículas a extraer (Tihenberger y Vcelak, 1950) y el grado de humedad (Gavilán et al. 1977), hay que considerar de forma más detenida , por su interés en la discusión de este trabajo , la influencia de las condiciones de extracción y la naturaleza del disolvente.

La presión es una de las condiciones que puede influir no sólo en el rendimiento de extracción sino también en la composición del bitúmen . Al aumentar su valor se obtienen mayores porcentajes de extracción (Kreulen , 1952), pero existe el riesgo de la formación de artefactos , es decir productos diferentes a los realmente presentes en el carbón . Fuchs , 1952 , clasifica los bitúmenes del carbón según la presión de trabajo , en bitúmen A al extraído a presión normal ; bitúmen B , al extraído a presiones elevadas y bitumen C al extraído después de un pretratamiento con ácido clorhídrico.

Un aumento de temperatura favorece la dispersión de las partículas del carbón , permitiendo un mayor contacto partícula - disolvente y por tanto un mayor rendimiento de extracción . Una aplicación industrial de éste factor es la obtención a partir de lignitos de Bohemia de la cera montana (fracción bituminosa de carácter predominantemente alifático formada por ésteres y cantidades no significativas de cetonas , alcoholes y ácidos carboxílicos de cadena larga) realizada con benceno a temperaturas comprendidas en el intervalo 250-300°C y a presiones de cinco atmósferas (Barth, 1968). Por tanto, la temperatura y la presión son variables del proceso que determinan que el mismo sea puramente físico , si se realiza en condiciones suaves , o que simultáneamente se verifiquen transformaciones químicas si las condiciones son enérgi-

cas (Gavilán et al. ,1978). En general, el rendimiento aumenta lentamente en los intervalos de temperatura alejados del punto de ebullición del disolvente y alcanza en las proximidades del mismo la máxima pendiente . Algunos autores (Kreulen, 1952) afirman que el incremento del rendimiento con el aumento de la temperatura es debido al reblandecimiento del carbón,coincidiendo con una parcial peptización del gel carbón .

Los tipos de métodos de extracción también influyen en el rendimiento y naturaleza del material bituminoso . Así , del estudio comparativo realizado sobre la extracción en Soxhlet y el método de contacto directo se deduce que el ligero aumento en extracto conseguido en éste último no representa una ventaja a tener en cuenta (Gavilán et al. ,1977). Murphy (1969) encuentra que una hora de sonicación disolvente - querógeno de pizarra bituminosa equivale a 72 horas de empleo de Soxhlet . Estos resultados no son generalizables a todos los sedimentos , pués el bitumen se encuentra atrapado con fuerzas diferentes a la roca matriz. Así , con el lignito de Arenas del Rey se ha encontrado (González-Vila 1985), que una hora de sonicación equivale a 17 horas de extracción en Soxhlet.

El tiempo de extracción afecta al rendimiento durante las primeras horas , lo hace escasamente desde las 10 a 20 horas hasta las 40 horas aproximadamente y permanece luego casi invariable (Gavilán et al. ,1977).

Para muchos autores (Kreulen ,1952 ; Van Krevelen,1961) la naturaleza del disolvente es decisiva en la constitución y rendimiento del bitumen. Las características principales de un disolvente son : su poder de disolución y su selectividad (Treybal ,1963). Ambas propiedades dependen de las fuerzas que se originan entre soluto y disolvente , que a su vez están relacionadas con el punto de ebullición , constante dieléctrica , viscosidad del disolvente y tensión superficial .

Para explicar la actuación de los disolventes en la extracción de bitúmenes del carbón se recurre a modelos físicos. Según el modelo del carbón como organosol (Kreulen ,1952 ; Van Krevelen ,1961) , éste está constituido de un núcleo micelar oleófilo rodeado por una capa protectora oleofílica y otra capa dispersa en el medio aceitoso . El núcleo micelar serían los ácidos húmicos , la capa protectora oleofílica el bitumen y en el medio aceitoso existirían moléculas disueltas de carbón , que pueden servir de segunda capa protectora del núcleo micelar . Entre el núcleo micelar y las capas protectoras hay una íntima coherencia que explica que estos dos grupos de sustancias sean de difícil separación por agentes extractantes . Estos organosoles , en presencia de los disolventes orgánicos , pierden estabilidad al unirse gradualmente el cuerpo protector con el medio dispersante , que se separaría del núcleo micelar. La estabilidad del organosol se controla por la tensión interfacial entre la capa oleofílica y el líquido extractante . Según la regla de Antonow, (1907), la tensión interfacial entre dos líquidos es aproximadamente igual a la diferencia entre las tensiones superficiales individuales con respecto al aire .

Así :

$$t_{1-2} = t_1 - t_2$$

donde :

t_{1-2} : tensión interfacial

t_1 : tensión superficial de la capa oleofílica respecto del aire.

t_2 : tensión superficial del disolvente respecto del aire.

Suponiendo t_1 constante , la tensión en la interfase está controlada por t_2 . Cuando t_2 tenga un valor crítico mínimo , la tensión interfacial es grande y el organosol poco estable

flocula . Por contra , cuando t_2 sea elevado , la tensión interfacial es pequeña y el organosol es estable , permaneciendo disperso y facilitando la extracción (Kreulen , 1952) .

Este modelo no sólo justifica el elevado rendimiento de extracción de disolventes de alta tensión superficial , sino también el que estos extractos contengan un elevado porcentaje de núcleo micelar , dada la imposibilidad de separar por extracción la capa protectora del ácido húmico . Aunque la regla empírica de Antonow tiene muchas limitaciones y ha sido actualizada a la luz de nuevos conocimientos , sobre la físico-química de superficie (Adamson , 1976) , es sin duda adecuada para explicar la extracción de bitúmenes de un carbón , sí éste tiene las características físicas que le supone el modelo de Kreulen (1952).

Dryden (1951) , indica que no sólo las propiedades físicas del disolvente son las responsables de la peptización del carbón , pues las propiedades químicas pueden jugar un papel decisivo en la extracción del mismo . Especialmente la capacidad del disolvente (aquellos que poseen heteroátomos en su molécula) de actuar como donador de electrones , le permite formar , probablemente , un "complejo" con la parte oleofílica que protege al núcleo micelar , facilitando de esta forma la obtención de elevados rendimientos de extracción .

Por tanto , admitiendo el modelo de organosol para el carbón y teniendo en cuenta las propiedades físicas y químicas de los disolventes , el empleo de éstos en la extracción de bitúmenes debería limitarse a aquellos que permiten la obtención de un rendimiento aceptable y representativo de muestras no contaminadas de ácidos húmicos procedentes del núcleo micelar . Este doble compromiso puede lograrse con disolventes de baja capacidad de donación de electrones , bajo punto de ebullición y baja tensión superficial.

Como ya se dijo , las muestras bituminosas presentan gran complejidad , por lo que su estudio requiere un fraccionamiento en grupos químicamente más homogéneos. Son muchos los protocolos de fraccionamientos propuestos , pero generalmente los bitúmenes de carbones pardos se suelen fraccionar en tres grupos : CERAS , RESINAS y ASFALTENOS (Wollrab et al., 1963)

Las resinas están formadas por una mezcla de compuestos con alguna o nula modificación estructural con respecto a sus precursores , las resinas naturales . Se han encontrado terpenoides derivados del ácido abiético (Hosking , 1929; Skrigan , 1965 ; Ghigi y Fabri , 1965 ; Streibl y Herout, 1969) y esteroides como el sitosterol (Belkevich et al., 1963; Streibl y Herout, 1969).

Las ceras están constituidas por ésteres de ácidos y alcoholes de elevado número de átomos de carbono . Los ácidos tienen un rango de C(12) a C(35) con preferencia de los C(24) , C(26) y C(28) (Wollrab et al., 1963; Streibl y Herout ,1969). Estas sustancias al igual que las resinas están poco alteradas , conservando las características de sus precursores . La presencia tanto en las fracciones resinas como ceras de compuestos de características estructurales muy similares a las originales le confieren una importancia fundamental como " marcadores biológicos " (Johns et al., 1966 ; Eglinton ,1969 ; Bartle et al. ,1975 ; Simoneit ,1978).

Junto a las ceras y resinas se identifican otros compuestos típicamente lipídicos que proceden de la contribución de algas , hongos y bacterias afectados de forma activa o pasiva durante la diagénesis (Cason et al., 1965; Leo y Parker, 1966; Johns et al., 1966; Eglinton et al., 1966; Parker et al., 1967; Burlingame et al., 1968; Oró et al., 1965; Jurg y Eisma, 1964; Brook, 1974; Brook et al., 1978; Simoneit et al.,

1979; Chafee et al., 1981; Moucawi et al., 1981.

Entre esos compuestos cabe citar ácidos grasos en el rango C(12) a C(24) (Pederson y Lam., 1979, Ivanov, 1975; Emmet, 1977; Chafee et al., 1981; hidrocarburos saturados en el rango C(12) a C(32) (Ouchi e Imuta, 1963; Brooks, 1974 Allan y Douglas, 1977), cetonas (Given y Peova, 1960) y olefinas (Spence y Vahrman, 1963; Streibl y Sorm, 1966.

La fracción asfáltica no es muy abundante en los bitúmenes de carbones pardos pero sí en otros geopolímeros y en el petróleo. Está formado por polímeros heterogéneos, en los que existen anillos aromáticos condensados, puenteados entre sí por cadenas alifáticas (Yen, 1974; MacKay et al., 1977), variando la relación material alifático/aromático con el origen y las técnicas empleadas en la separación.

I.3.1.2 SUSTANCIAS HÚMICAS

El término sustancias húmicas (S.H.) se emplea propiamente para definir la materia orgánica del suelo que se extrae en medio alcalino. En base a criterios de solubilidad las S.H. se subdividen en tres clases: ÁCIDOS FULVICOS (AF) solubles en ácidos y álcalis, ÁCIDOS HÚMICOS (AH) solubles en álcalis e insolubles en ácidos y HUMINAS insolubles en ácidos y álcalis. Por extensión, estos términos se aplican a extractos alcalinos de substratos orgánicos de orígenes muy diversos, tales como sedimentos, carbones y compost, así como de aguas naturales marinas y continentales.

Dependiendo de su origen, las S.H. varían en sus características físicoquímicas y composición estructural, pero en todos los casos pueden considerarse como mezclas heterogéneas

de macromoléculas distribuidas al azar en las tres dimensiones que presentan en conjunto un carácter ácido e hidrofílico . Su formación y estructura son aún desconocidas y han sido objeto de numerosos estudios (Gjessing, 1976 ; Schnitzer y Khan, 1977 y Stevenson, 1982).

Muchas han sido las estructuras modelo propuestas para AH de suelos (Dragunov, 1948 ; Flaig ,1969 ; Felbeck, 1969). Entre las más recientes cabe citar las siguientes:

Haworth (1971), sugiere que los AH están constituidos por un complejo núcleo aromático, de tipo polinuclear cíclico y unidos al mismo se encuentran proteínas , polisacáridos , fenoles y metales.

Wershaw et al., (1977) , proponen un modelo estructural formado por una jerarquía de elementos estructurales . El nivel más bajo de esta jerarquía sería el formado por grupos de ácidos fenólicos , quinoideos y bencenocarboxílicos unidos entre sí covalentemente formando partículas pequeñas . Estas partículas (de similar estructura quinónica) estarían unidas por enlaces débiles , formando "agregados homogéneos" . A su vez , estos agregados se unirían para formar la macromolécula.

Los AH de carbones han sido poco estudiados a diferencia de los AH de otros orígenes . Como la formación del lignito es diferente a la de los suelos es acertado pensar que la composición estructural de los respectivos AH sea diferente . De acuerdo con Ishiwatari , (1974) el término AH sólo sería aceptable desde el punto de vista analítico , pero no desde el punto de vista genético.

Para los geoquímicos , los AH son geopolímeros relativamente estables solubles en álcalis , que representan una

fase primaria en la degradación y conversión de los materiales orgánicos (Flaig ,1966 ; Huc y Durand ,1977 ; Tissot y Welte , 1978 ; Volborth ,1979). Se admite que la composición estructural de los AH refleja la naturaleza de los materiales de partida y las condiciones ambientales de deposición, que dieron lugar a sedimentos recientes (Hatcher et al. ,1980), antiguos (Jackson ,1973) y lignitos (Verheyen et al., 1982).

La solubilidad en álcalis de la macromolécula húmica se debe a que en su superficie existe una alta proporción de grupos funcionales oxigenados , de los cuales los centros acídicos , grupos carboxílicos y fenólicos , son los más importantes . Debido a su alto contenido en oxígeno , los AH desaparecen rápidamente a medida que progresa la alteración geoquímica de los sedimentos en que están presentes (Tissot y Welte ,1978).

En el caso de los carbones ,el porcentaje de AH disminuye con el grado de carbonización hasta el punto de que los lignitos contienen un elevado porcentaje mientras que en los carbones bituminosos y antracíticos se encuentran ausentes por definición (Bovska ,1981).

Existen dos hipótesis contrapuestas sobre la evolución, de los AH en el proceso de carbonización . Hatcher et al. , (1981) , opinan que las macromoléculas húmicas se rompen , por diversos mecanismos, en moléculas solubles más pequeñas , mientras Van Krevelen (1961) y Whitehurst (1978) , indican que las sustancias húmicas pierden gradualmente grupos funcionales aumentando su aromaticidad mediante reacciones de condensación llegando a incorporarse eventualmente al querógeno .

Debido a la complejidad estructural que presentan los AH de cualquier origen , su estudio se ha abordado bajo las técnicas más diversas , adoptadas por lo general de la metodología aplicada a biopolímeros y geopolímeros orgánicos ,

tales como lignina , proteínas , polisacáridos , carbones , etc.

Convencionalmente las técnicas empleadas se dividen en no destructivas y destructivas . Las primeras presentan las ventajas de la poca cantidad de muestra necesaria , la ausencia de manipulaciones previas y sobre todo , la posibilidad de contemplar la macromolécula como un todo . A este grupo pertenecen la microscopía electrónica y las técnicas espectroscópicas , que se han aplicado a los AH en todo el intervalo de frecuencias del espectro electromagnético , desde la difracción de rayos X a las microondas . Sin embargo , los resultados obtenidos no han sido satisfactorios desde el punto de vista estructural , debido en unos casos a la enorme polidispersidad de las muestras y en otros a la falta de resolución y sensibilidad de las técnicas . El primer problema puede resolverse trabajando con muestras menos polidispersas obtenidas mediante fraccionamientos físicos , por cromatografía de alta o baja resolución sobre geles , o con muestras purificadas mediante extracciones con disolventes orgánicos del material no estrictamente húmico . La segunda dificultad sólo puede superarse con avances instrumentales que hagan más resolutivas las técnicas clásicas .

En las técnicas destructivas están basados la mayor parte de los modelos estructurales propuestos , debido a que con ellas se obtienen teóricamente unidades estructurales. Los avances experimentados en el empleo de esta metodología se deben fundamentalmente al progreso alcanzado en la instrumentación analítica utilizada en la resolución de las mezclas de productos de degradación (cromatografía de gases con columnas capilares y cromatografía líquida de alta resolución) y en la identificación de componentes individuales (espectrometría de masas) .

I.3.1.3 QUERÓGENO

El término querógeno al igual que el bitumen se presta a cierta confusión , aunque tradicionalmente se ha designado así a la materia orgánica de rocas sedimentarias de origen fluvial , lacustre o marino insoluble en disolventes orgánicos.

Stuermer et al.(1978) extienden el concepto de querógeno (llamándole protoquerógeno) al material orgánico de sedimentos recientes insoluble en disolventes orgánicos , ácidos y bases . En este caso el concepto de querógeno queda limitado al conjunto de sustancias orgánicas fuertemente retenidas por la matriz mineral y cuya separación solo puede realizarse por procedimientos drásticos . Por otra parte Verheyen y Johns, (1981), introducen la denominación pseudoquerógeno para referirse al material insoluble en disolventes orgánicos de lignitos australianos .

En cualquier caso, el término querógeno ha sido empleado en el estudio de sedimentos recientes y antiguos (Robinson et al, 1963 ; Burlingame y Simoneit , 1968, 1971 ; Tissot y Bienner, 1974 ; Young y Yeng , 1977 ; Stuermer et al., 1978; Simoneit et al., 1980, 1981) y ha sido extendido recientemente a la fracción orgánica de carbones. Así, Hayatsu et al., 1981, aislan y caracterizan de un lignito de Wyoming un querógeno equiparable analíticamente al de sedimentos, aunque no estructuralmente (al igual que ocurre con la extensión del término de sustancias húmicas, propiamente reservado a la materia orgánica del suelo) dada la divergencia en origen y formación entre ambos tipos de depósitos orgánicos.

Se conoce poco de la formación y diagénesis de los querógenos. Nissebaum y Kaplan (1972) , afirman que las S.H. son los materiales de partida de los querógenos encontrados en sedimentos recientes . Igualmente , Stuermer et al., (1978), interpretando datos de la composición elemental , indican que durante la diagénesis inicial , con predominio de la actividad biológica oxidativa , los biopolímeros de la materia orgánica se convierten en S.H. Posteriormente , durante la diagénesis tardía y orgánica , las S.H. se transforman en querógeno por pérdida de grupos funcionales y reacciones de condensación y polimerización. En el diagrama de Van Krevelen (figura I.1), atendiendo a los distintos orígenes de la materia orgánica, se muestran las posibles rutas evolutivas de los querógenos .

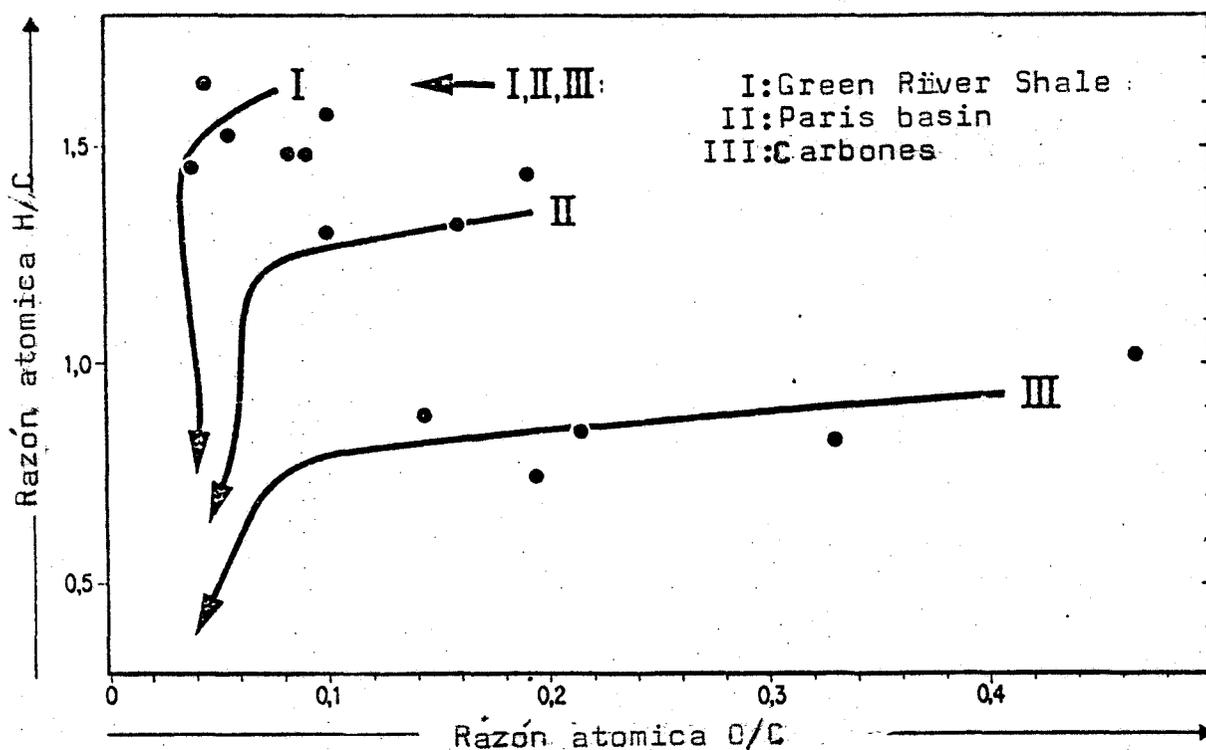


Fig. I.1 Posible rutas evolutivas de diferentes querógenos.

El estudio del querógeno no sólo es importante porque permite conocer la estructura del material orgánico fuertemente retenido por la matriz mineral, sino porque dicho material, por su carácter insoluble es poco propenso a emigraciones y poco susceptible a contaminaciones (Van de Meent et al., 1980), constituyendo en sí un marcador del ecosistema que existió en el origen del carbón.

La resolución de su estructura química es un problema no resuelto dada su inaccesibilidad. Una de las medidas que pueden suministrar información es el análisis elemental, en los que generalmente destaca (dentro de un amplio rango) el bajo contenido en oxígeno, lo que sugiere la poca presencia de grupos funcionales oxigenados, siendo éste un hecho común en querógenos procedentes de sedimentos de variada procedencia. Tissot et al., (1974) y Hayatsu et al., (1982) clasifican los querógenos en tres grupos según las razones atómicas H/C y O/C, estableciendo así la influencia de la materia orgánica original en la formación de los mismos.

Otros métodos utilizados en el análisis estructural de querógenos se basan en el empleo de técnicas no degradativas (Robin y Rouxhet, 1976; Stuermer et al., 1969; Djuricic et al., 1971; Simoneit y Burlingame, 1973; Young y Yeng, 1977;

En función de los resultados de degradaciones oxidativas, Tissot y Bienner (1974) clasifican los querógenos en dos grupos:

- a) Querógenos de algas, con un elevado contenido en ácidos α, ω -dicarboxílicos, n-ácidos grasos y ácidos isoprenoides.
- b) Querógenos húmicos, derivados de las plantas superiores, que contienen un predominio de ácidos aromáticos carboxílicos.

A partir de datos similares , diversos autores han sugerido un carácter alifático para los querógenos de origen marino , y aromático para los de origen terrestre (Ishiwatari , 1969 ; Rashid y King , 1970 ; Durand-Souron et al., 1982) .

Dadas las características de los querógenos , se han empleado también con bastante frecuencia las degradaciones térmicas (Maters et al., 1977 ; Larter y Douglas , 1978 ; Van de Meent et al., 1980 ; Simoneit et al., 1981 ; Durand-Souron et al., 1982. La rápida expansión del uso de la pirólisis (Py) se ha debido principalmente al desarrollo de las técnicas en microescala de pirólisis-flash . Uno de los problemas de esta técnica que no ha sido aún resuelto es el escaso conocimiento de los mecanismos por los cuales transcurre la formación de los productos de pirólisis a partir de la macromolécula original (Posthumus y Nibbering, 1977a ; De Jongh , 1977 ; Van de Meent et al., 1980) .

La multiplicidad de diseños de pirolizadores ha conducido a una falta de normalización de las condiciones de trabajo y, como consecuencia , una pobre concordancia de resultados . Los pirolizadores se clasifican en instantáneos y continuos , siendo los primeros los empleados en la pirólisis flash, y presentan más ventajas que los segundos, aunque la mayor parte de las veces la utilización de uno u otro viene condicionada por la disponibilidad de un modelo determinado. No obstante, dado que los pirogramas obtenidos por Py-CG o Py-EM son suficientemente reproducibles y específicos , esta técnica permite caracterizar y clasificar la materia orgánica no volátil de biopolímeros y geopolímeros de diversos orígenes (Van de Meent , 1980) .

I.4 MODELOS ESTRUCTURALES DEL CARBON

El concepto de estructura única o de una estructura repetitiva no es viable en los carbones dada su extensa heterogeneidad. Sin embargo, el hecho de que sean heterogéneos como grupo, y mezclas individualmente, no impide que pueda atribuírsele globalmente una estructura macromolecular.

Para determinar dicha estructura se han utilizado técnicas muy diversas aplicadas tanto al carbón original como a constituyentes extraídos del mismo, o bien a productos procedentes de degradaciones químicas o térmicas con las que se pretende identificar las unidades estructurales que componen el carbón.

A partir de los diferentes datos obtenidos se han propuesto varias aproximaciones a la verdadera estructura del carbón.

Según el llamado modelo Riley, moléculas polinucleares aromáticas planas se agregan para formar un sistema laminar estratificado, ("turbostratic lamellar model"), en el que los átomos de carbono presentan un ordenamiento bi-dimensional, situándose planarmente en los ejes de hexágonos no conectados entre sí inmerso en un gel desordenado coloidal compuesto de radicales y grupos con átomos de carbono polimerizados linealmente (Blayden et al., 1944; Van Krevelen y Schuyer, 1957). A medida que aumenta el grado de carbonización los hexágonos de carbono se aproximan y adoptan posiciones paralelas que conducen a una periodicidad en dirección vertical, aunque sin alcanzar la estructura tridimensional propia del grafito (Hirsch, 1954).

Según la revisión de Azcel et al. (1976) los modelos

que actualmente mejor pueden representar la estructura orgánica del carbón son los siguientes :

a) Modelo alifático/poliamantano , propuesto por Chakrabartty y Berkowitz , 1976 en base a estudios de degradación de carbones con hipoclorito sódico . Los bajos valores de aromaticidad obtenidos en dichos estudios (Chakrabartty y Kretschmer , 1972 , 1976) llevan a sugerir que la estructura esquelética predominante en los carbones está compuesta de configuraciones de tricicloalcanos puenteados entre sí (50 %) , existiendo además alcanos lineales (10%) y anillos bencénicos sustituidos por grupos C-H (26-30 %) . Se han propuesto configuraciones hipotéticas de poliamantano válidas para carbones de alto rango (76-90 %) , admitiendo que las unidades de poliamantano aumentan en tamaño con el rango del carbón y que los carbones bencenoides ocuparían la periferia , tendiendo a aromatizarse al pasar de la etapa de carbón bituminoso a la etapa de carbón antracítico .

Este modelo no responde a los resultados obtenidos en licuefacción de carbones y sustancias modelos (Azcel et al., 1979) , pero uno similar basado en la existencia de estructuras extendidas de cicloalcanos y en general de estructuras alifáticas policondensadas , ha recibido apoyo de diversos autores (Whitehurst , 1978 ; Mayo y Kirshen, 1978a 1979) .

b) Modelo aromático/hidroaromático , que supone una estructura esquelética consistente en agregados de núcleos aromáticos condensados conectados entre sí por uniones hidroaromáticas con un pequeño número de uniones heteroatómicas . Given (1960) ; Pitt (1979) ; Wyss (1977) , se apoyan en estudios de rayos X . (Hirsch , 1954 ; Scaroni et al., 1978) en los análisis físicos constitucionales de Van

Krevelen (1961) , y en particular en admitir que un elevado porcentaje del C se encuentra en anillos aromáticos , como de hecho , han probado diversos autores , al menos en carbones de alto rango , por métodos físicos (Retcofsky y Vander Hart , 1978) y degradativos (Hayatsu et al., 1982) ; Gartsman et al., 1979).

Dentro de este tipo de modelo , uno que explica tanto parámetros físicos estructurales como análisis elemental y valores de aromaticidad , como comportamiento químico , es el llamado "modelo Wisser" (Sternberg , 1975) , el cual modifica el de estructura hidroaromática, introduciendo enlaces relativamente débiles entre las unidades aromáticas, responsables de la degradación rápida del carbón en fragmentos solubles más pequeños .

En general, el modelo hidroaromático parece ser correcto para la mayoría de los carbones y, en particular, explica perfectamente los resultados del método de degradación oxidativa con ácido trifluoroacético de Deno et al., (1980).

c) Modelo de tamiz molecular , que considera al carbón constituido por moléculas relativamente ligeras , ricas en hidrógeno (Aczel et al., 1976) . Dicha matriz puede consistir en una malla macromolecular reticulada en las tres dimensiones (Larsen y Koval , 1978) a la que están unidas las moléculas atrapadas por enlaces con propiedades donadoras-aceptoras , para explicar los resultados obtenidos por Marzec et al. (1979) en estudios de extracción de carbones bituminosos con disolventes a temperatura ambiente.

Los diferentes modelos propuestos se refieren generalmente a carbones de elevado rango . Para los lignitos , el modelo físico propuesto en 1952 por Kreulen al tratar de explicar la influencia del disolvente en la extracción de bitúmenes (página 19) sigue siendo aceptado , aunque sería conveniente revisar su validez a la luz de técnicas moder-

nas . En este sentido , Camier et al. , 1979 , en base a estudios degradativos y posteriores análisis del tamaño de las partículas resultantes por sedimentación y ultracentrifugación , sugieren que , físicamente , en la estructura de los lignitos se distinguen como fases separadas , regiones ricas en carbono formadas por reacciones de condensación y polimerización , en forma de varillas, que se engloban junto con restos vegetales y polen en un gel amorfo constituido por moléculas de ácidos húmicos hinchadas de agua.

II. INTERES Y OBJETIVO DEL TRABAJO

Los dos materiales orgánicos más importantes de la Tierra , al menos desde el punto de vista económico , son el carbón y el petróleo . Durante muchos años las investigaciones realizadas sobre dichos materiales han estado consecuentemente presididas por intereses exclusivamente técnicos y económicos . Esta situación ha ido cambiando desde hace aproximadamente dos décadas al crecer el interés de los estudios geoquímicos orgánicos sobre todo tipo de depósitos . Dichos estudios incluyen dentro de su campo de influencias , interesando a químicos orgánicos , geólogos y biólogos , objetivos tan dispares como atractivos , entre los que cabe citar : a) la localización de depósitos de combustibles fósiles , b) el control de la polución del medio , c) la problemática del origen de la vida , d) la prospección de meteoritos y muestras extraterrestres y e) la detección y evaluación cuantitativa de sustancias de interés para la industria química .

El presente trabajo de tesis doctoral , se planteó como objetivo concreto la caracterización geoquímico-orgánica del lignito pardo de Puentes de Garcia Rodríguez , abordando en profundidad y por separado el estudio de los diversos tipos de materiales orgánicos existentes en el mismo .

Este tipo de estudios apenas cuentan con tradición en nuestro país, debido básicamente al retraso en la implantación de las técnicas analíticas que se precisan . En particular , los antecedentes bibliográficos sobre el material elegido en este trabajo son muy escasos y apenas relacionados con el aspecto anteriormente citado . Así , entre los

estudios realizados con el lignito de Puentes de García Rodríguez , aparte de los de tipo técnico realizados de cara a su explotación , de gran importancia económica hoy día, se pueden incluir los resultados de su evaluación como potencial abono orgánico (Dorado et al., 1977 ; Martín y Saíz , 1978 ; Moliner y Gavilán , 1980) , así como diversos trabajos sobre la caracterización de algunas de sus fracciones orgánicas (Martín , 1975 ; Martín y Saíz , 1978 ; Gavilán et al., 1978 ; Juan et al., 1980 ; Moliner et al., 1982) .

Trás una amplia revisión de la metodología aplicada a sedimentos y carbones , se eligió el protocolo de fraccionamiento que se detalla en el siguiente apartado (página 42) para la obtención de las fracciones de bitúmenes , ácidos húmicos y querógeno.

El interés del estudio de los bitúmenes o geolípidos estriba en la presencia entre los mismos de los llamados "marcadores biológicos " , cuya identificación permitirá establecer la evolución de los biopolímeros que contribuyeron a la formación en origen del sedimento . Con el fin de soslayar en lo posible la gran complejidad química de los bitúmenes , se extraerán éstos secuencialmente , esperando de la especificidad de cada disolvente el enriquecimiento de las diversas fracciones en componentes afines . Al mismo tiempo se pretende analizar el comportamiento del substrato a la acción progresiva de disolventes orgánicos .

Los ácidos húmicos constituyen en este carbón la fracción orgánica mayoritaria y el interés de su estudio deriva no sólo de la influencia de estos compuestos en importantes

procesos geológicos (complejación , transporte y deposición de metales y minerales) , sino también de su capacidad para retener componentes hidrofóbicos con diferentes fuerzas de unión . El estudio de este geopolímero se plantea consecuentemente , considerándolo en sí como un marcador biológico y determinando la naturaleza del material atrapado en el mismo , en previsión de su importancia a la hora de establecer el historial diagenético del sedimento .

Por último , se planteó estudiar exhaustivamente el querógeno por ser la forma orgánica endógena más fuertemente retenida a la matriz mineral y por tanto mejor preservada de contaminaciones , lo que le confiere gran valor como representante de las condiciones del ecosistema que influyeron en el origen del sedimento .

III. MATERIAL Y METODOS

III.1. CARACTERISTICAS GENERALES DEL YACIMIENTO Y DEL LIGNITO

El yacimiento de lignito de Puentes de García Rodríguez, propiedad de la Empresa Nacional de Electricidad , S.A. , es actualmente una de las reservas energéticas más importantes de España. Sus características geológicas han sido objeto de una detallada publicación (Manera-Bassa et al., 1979) en la que se analizan tanto los materiales terciarios y cuaternarios internos de la cuenca , como los paleozoicos externos que la delimitan.

Para definir las características generales del material empleado en este estudio se describen a continuación los aspectos más importantes de la mina y del lignito que de ella se extrae (Cabal y Bacelar , 1982) .

La mina de Puentes de García Rodríguez se encuentra situada an NW de esta población, distante 70 Km de la Coruña , 35 Km de El Ferrol y 60 Km de Lugo , como se observa en el plano de situación del yacimiento de la figura III.1 .

El yacimiento tiene una longitud aproximada de 6 Km y una anchura de 2.5 Km . Por su origen , distribución espacial del carbón , tectónica y condiciones hidrológicas es completamente distinto a los modelos centroeuropeos y mediterráneos conocidos .

Las reservas explotables actuales del yacimiento están cifradas en 320 millones de Tm de carbón y su producción (aproximadamente de 12 millones de Tm/año) es consumida integramente en la Central térmica de 1400 MW instalada en las proximidades del yacimiento.

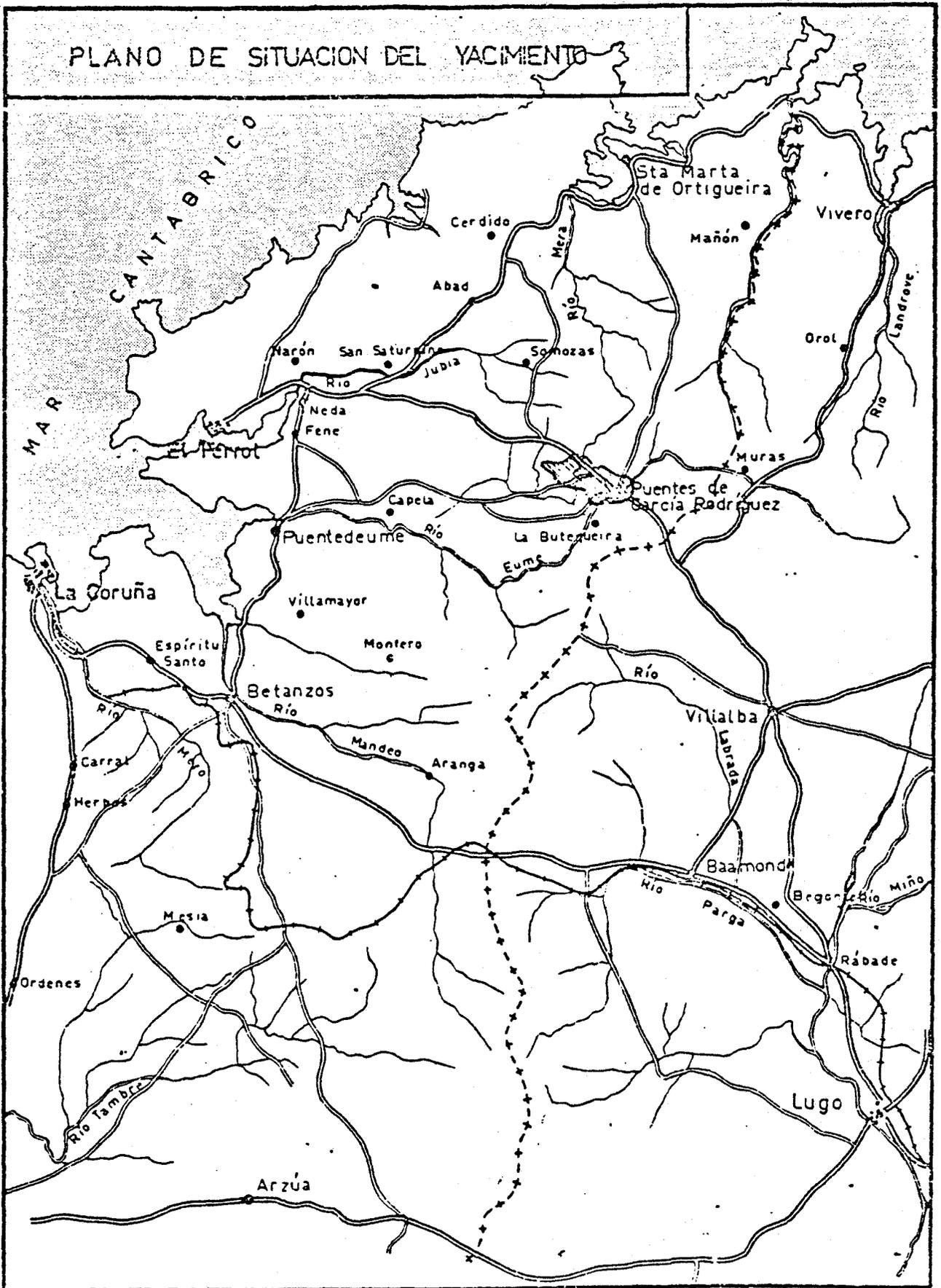


Fig.,III.1 .-Plano de situación del yacimiento

El lignito que se explota en este yacimiento a cielo abierto es el único de tipo pardo que se explota actualmente en España y su consumo desde la puesta en marcha de las instalaciones de Puentes de García Rodríguez en 1976 ha aumentado considerablemente (35% acumulativo anual) .

Los datos del análisis inmediato y elemental del lignito se presentan en la tabla III.1.

Tabla III.1,

Análisis inmediato y elemental del lignito de PGR sobre muestra bruta

Humedad	45 %
Cenizas	21.8 %
Volátiles	19.5 %
Carbono fijo	13.7 %
Rango de poder calorífico	2081-1720 Kcal/Kg
Carbono	20.9 %
Hidrógeno	1.9 %
Nitrógeno	0.3 %
Oxígeno	7.5 %
Azufre	2.5 %

La fracción detrítica mineral que acompaña al material extraído de la mina está constituido esencialmente por cuarzo, excepto en algunas fracciones en las que el contenido en carbonatos puede ser igual o mayor al del cuarzo. Aparecen además

trazas de estauroлита, rutilo , pirita y goetita.

La fracción arcillosa está constituida fundamentalmente por cuarzo , caolinita e illita , también conteniendo porcentajes bajos en montmorillonita .

La edad del lignito de PGR no está claramente determinada debido a la casi total ausencia de fauna fósil representativa y a que los estudios de la flora sólo se han realizado en algunos tramos del yacimiento . Los estudios paleológicos realizados por Medus (1965) concuerdan en considerarlo como una formación del Mioceno Superior-Plioceno-tránsito al Cuaternario (Pleistoceno).

III.2. PREPARACION DE LA MUESTRA DE LIGNITO

La muestra de lignito se molió en un mortero y se pasó a través de un tamiz de 0.1 mm de malla, suficiente para asegurar la homogeneidad de la muestra, aumentar la superficie de contacto y el rendimiento de las extracciones.

III.3 DESMINERALIZACIÓN DE LA MUESTRA

Para eliminar carbonatos y romper las estructuras arcillosas , el lignito se trató con una disolución 1 N de la mezcla ácido clorhídrico:fluorhídrico (1:1) en un vaso de plástico , agitándose con un agitador magnético durante 72 horas . Seguidamente , tras centrifugar , se lavó el precipitado repetidamente con agua para eliminar la mayor parte de cloruros y fluoruros , dializándose posteriormente la muestra frente a agua destilada hasta desaparición total de los aniones citados en las aguas de diálisis . Por último , la muestra de lignito se liofilizó . Todos los estudios del presente trabajo se realizaron sobre esta muestra de lignito

desmineralizado .

III.4 FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL LIGNITO

La materia orgánica del lignito se fraccionó secuencialmente en bitúmenes (B) , ácidos húmicos (AH) y querógeno según el esquema de la figura III.2 .

Los disolventes orgánicos para la separación de bitúmenes se eligieron en razón a los bajos valores de sus constantes físicas más significativas (punto de ebullición , constante dieléctrica , tensión superficial , viscosidad , etc.) , para hacer lo más suave posible las condiciones de extracción .

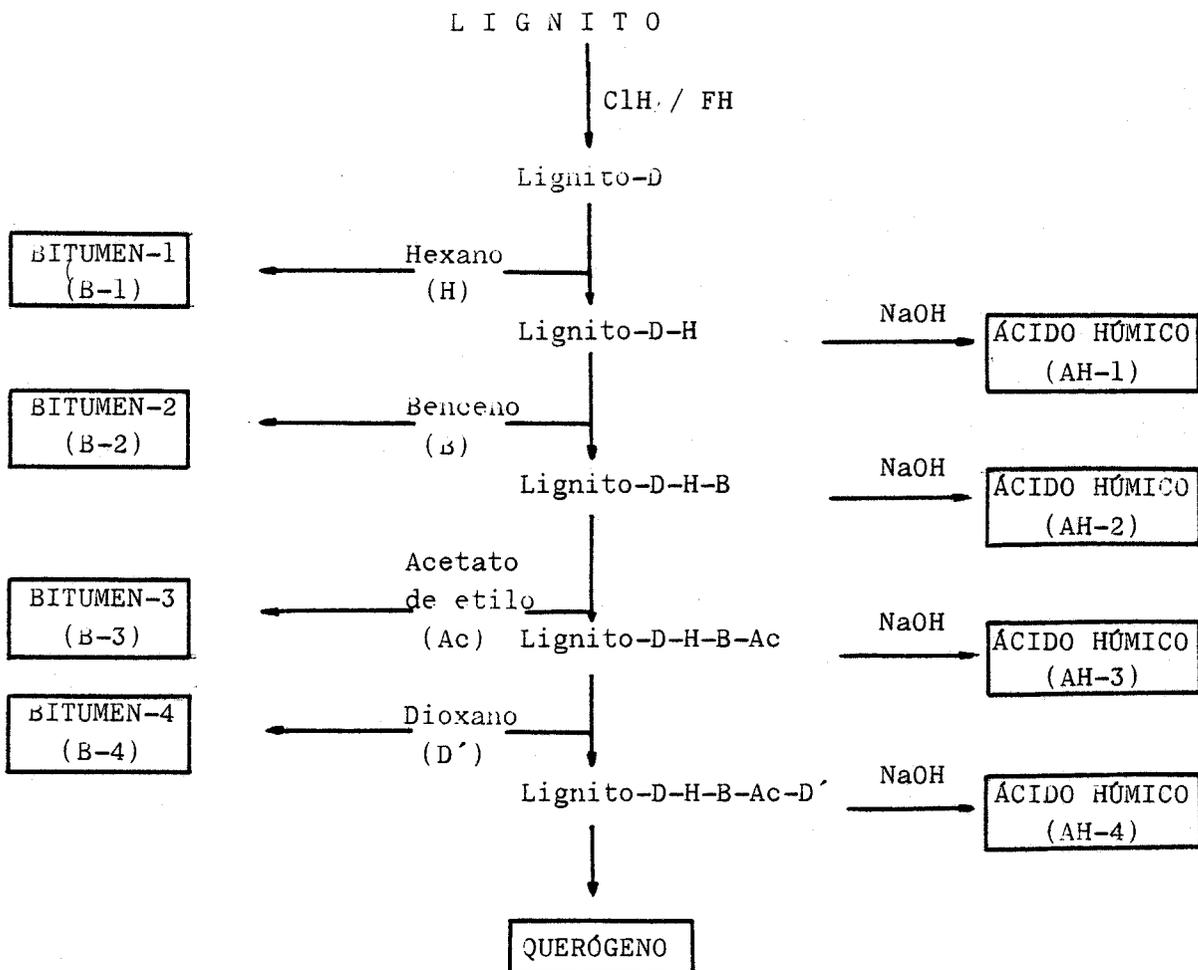
El lignito se extrajo en un equipo Soxhlet de 100 cc de capacidad con hexano durante 75 horas según la relación 90 cc de disolvente/1 gr. de lignito , procediéndose cada 24 horas a la renovación del disolvente , los extractos en hexano se evaporaron a sequedad , obteniéndose el BITUMEN-1 (B-1) .

El lignito residual , eliminando el hexano mediante secado a vacío , se dividió en dos porciones . Una , se extrajo en un Soxhlet con benceno en iguales condiciones a la extracción con hexano , obteniéndose de esta forma el BITUMEN-2 (B-2) .

De manera similar se extrajeron los BITUMENES-3 y 4 (B-3 y B-4) , utilizándose acetato de etilo y dioxano respectivamente .

Los AH brutos se extrajeron de las otras porciones de lignito , tras la separación en cada caso , de los distintos bitúmenes , según el procedimiento siguiente :

Las muestras de lignito se agitaron en frasco de vidrio



Muestras estudiadas :

Fig., III.2 Esquema de separación de bitúmenes, ácidos húmicos y querógeno.

bajo atmósfera de nitrógeno durante 16-18 horas con una solución de hidróxido sódico 0.5 N . Al cabo de este tiempo la fracción soluble en hidróxido sódico se separó por centrifugación del resto del lignito no extraído . Este proceso se repitió hasta que el extracto en hidróxido era débilmente coloreado . Todos los extractos en hidróxido sódico , se acidificaron con ácido sulfúrico 2 N hasta pH 1 , para obtener los distintos AH , y se conservaron a baja temperatura para preservarlos del crecimiento de hongos . No se observó coloración alguna en la solución sobrenadante tras acidificación , lo que indicó una total ausencia de ácidos fúlvicos .

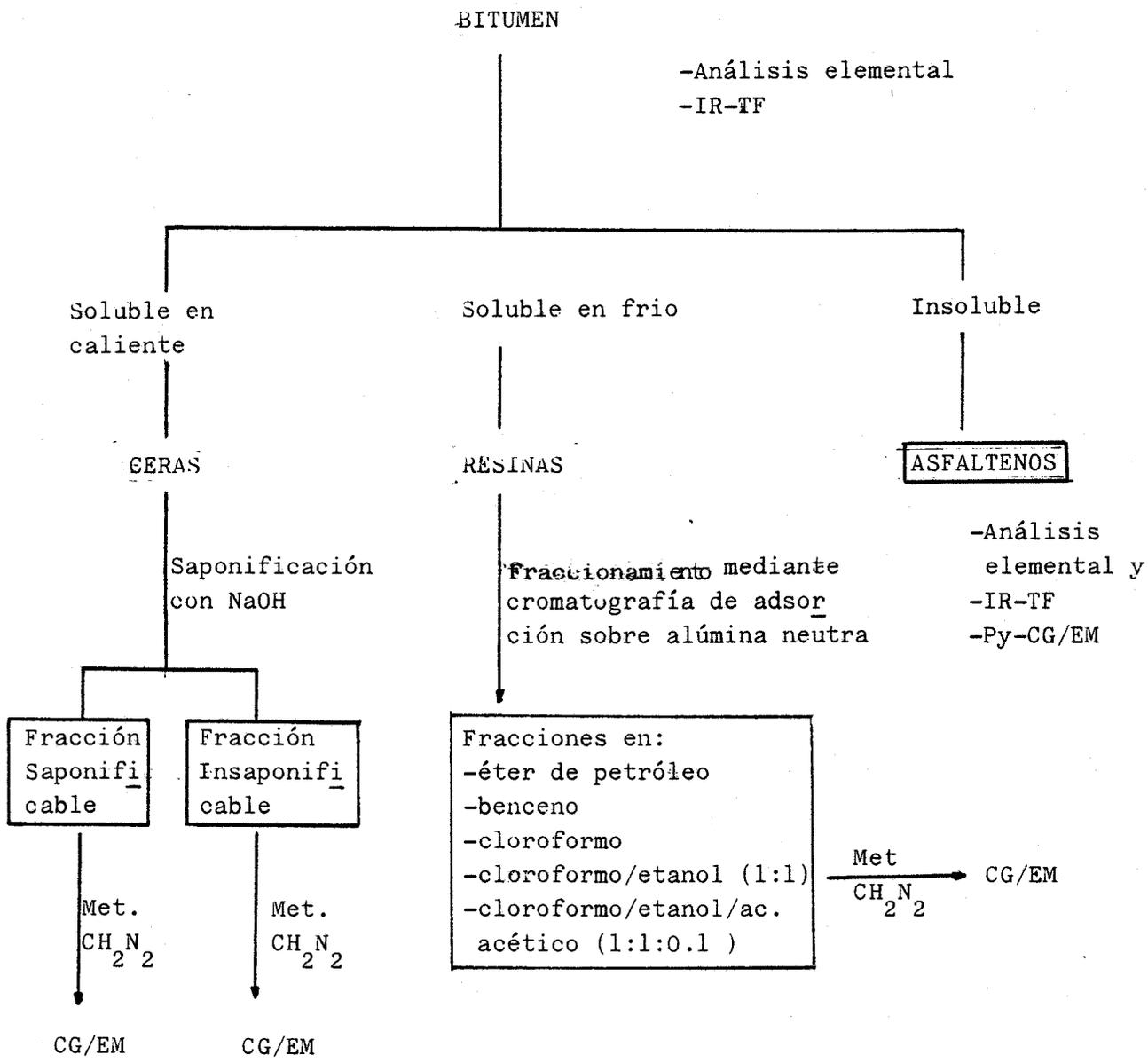
Finalmente , tras la obtención del último AH , el residuo se dializó y liofilizó , obteniéndose el QUERÓGENO.

Todos los disolventes orgánicos utilizados , así como el agua empleada en las disoluciones de hidróxido sódico para la extracción de ácidos húmicos fueron bidestilados sobre material de vidrio .

III.5 ESTUDIO DE BITÚMENES

En el esquema de la figura III.3 , se muestra el protocolo de fraccionamiento y los métodos analíticos empleados en el estudio de los bitúmenes .

El análisis elemental se realizó a partir de 0.6 mg de muestra desecada en estufa de vacío durante 12 horas mediante un microanalizador Hewlett Packard 185 CHN . El oxígeno se estimó por diferencia respecto al total , libre de cenizas , determinadas mediante combustión a 700°C , durante 7 horas . De igual manera se determinaron los análisis elementales de todas las muestras del presente trabajo .



Muestras estudiadas :

Fig., III.3 Fraccionamiento de bitúmenes

El análisis por espectroscopía de infrarrojos (IR), se realizó mediante la técnica de pastilla de bromuro potásico (1 mg de muestra por 100 mg de bromuro potásico) en un espectrómetro de IR-TF marca Nicolet modelo 5DX E . Cada espectro corresponde a la acumulación de 100 interferogramas procesados por el ordenador del equipo .

Igual técnica y equipo se emplearon para el registro de los restantes espectros de IR del presente trabajo .

El método de fraccionamiento utilizado fué una modificación del aplicado en el estudio de la cera montana de un lignito de Bohemia por Wollrad *et al.*, (1963).

Cada bitumen (150 mg) se hirvió a reflujo con 150 ml de isopropanol durante 1 hora y a la temperatura de 82 °C . El material insoluble en caliente se separó por filtración constituyendo la fracción ASFALTENOS . El material soluble en isopropanol se dejó enfriar , precipitando la fracción CERA , quedando en disolución la fracción RESINA.

Trás la separación por centrifugación de ambas fracciones se procedió a la purificación de la fracción cérea . Para ello , se redisolvió varias veces en isopropanol caliente , dejándose enfriar hasta que el sobrenadante presentaba un ligero color amarillento , secándose posteriormente a vacío .

III.5.1. ESTUDIO DE CERAS

Esta fracción está constituida fundamentalmente por ésteres de ácidos y alcoholes grasos de alto peso molecular por lo que es necesaria la saponificación para su estudio . El método de saponificación empleado fue el aplicado por Nagy y Bigz (1963) en la fracción de lípidos de sedimentos antiguos.

50 mg de cera se disolvieron en benceno y se calentaron a reflujo con un exceso de solución hidroalcohólica (3:2) de hidróxido potásico 1 N durante 2 horas , con agitación permanente y a la temperatura de 60°C . Una vez enfriada la mezcla se separaron en un embudo de decantación las dos subfracciones obtenidas , la jabonosa , soluble en disolución hidroalcohólica , constituida por el material SAPONIFICABLE y la bencénica que contiene las sustancias INSAPONIFICABLES .

La solución hidroalcohólica se lavó repetidas veces con benceno para eliminar contaminaciones de la otra subfracción y se acidificó posteriormente con una solución de ácido clorhídrico 1 N . La solución acidificada se extrajo con acetato de etilo durante 24 horas en un extractor líquido-líquido . Al extracto se le añadió sulfato sódico para eliminar el agua , se filtró , y se evaporó a sequedad en un rotavapor . Este procedimiento se adoptó en todos los extractos que se analizaron por GC-EM a lo largo del trabajo . La subfracción bencénica se evaporó a sequedad en un rotavapor , extrayéndose en frío repetidas veces con éter etílico hasta que los extractos no dieron color .

Ambas subfracciones se metilaron con diazometano y se estudiaron por cromatografía de gases - espectrometría de masas (CG-EM) en un equipo Hewlett-Packard , modelo 5992 , dotado de una unidad de computerización para el almacenaje y procesamiento de datos . La separación fue realizada usando una columna capilar de sílice fundida de 25 m de longitud y 0.2 mm de diámetro interno , impregnada con OV-1 . La temperatura del horno se programó de 100 a 270°C , a la velocidad de 6°C/min. Como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1-2 ml/min. Las condiciones del espectrómetro de masas fueron : umbral de detección de

pico cromatográfico : 1000 cuentas ; velocidad de barrido 690 uma/sec. ; voltaje del multiplicador de electrones : 1400-1600 eV. ; voltaje de ionización 70 eV y rango de masas 40-800 .

La identificación de los diferentes componentes individuales se realizó por comparación de sus fragmentogramas con los de compuestos puros almacenados en las librerías del ordenador o tabuladas (EPA/NIH Mass Spectral Data Base) por monotorización del ión simple (MIS) en el caso de series de compuestos homólogos , y , en algunos casos , por comparación de tiempos de retención cromatográficos con sustancias patrones .

III.5.2 ESTUDIO DE RESINAS

Como muestra el esquema de separación de bitúmenes , la fracción resina se dividió en cinco subfracciones , mediante cromatografía de adsorción en columna (40 x 2 cm) de alúmina neutra activada a 120°C durante 24 horas y empleando secuencialmente los siguientes eluyentes : éter de petróleo , benceno , cloroformo , cloroformo:etanol (1:1) y cloroformo:etanol:ácido acético (1:1:0.1) . Las distintas subfracciones se evaporaron a sequedad , se metilaron con diazometano , a excepción de la de éter de petróleo , y se analizaron por CG-EM en condiciones similares a las descritas anteriormente .

III.5.3 ESTUDIO DEL ASFALTENO DEL BITUMEN B-4

Este material se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía de IR y degradación térmica según indica el esquema de la figura III.3.

III.5.3.1 PIRÓLISIS-CROMATOGRAFÍA DE GASES- ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La pirólisis-cromatografía de gases -espectrometría de masas (Py-CG-EM) se realizó del modo siguiente :

2 mg de muestra se colocaron en un tubo de cuarzo (2 x 20 mm) y se pirolizaron a 700 °C alcanzando la temperatura final a un gradiente de 20°C/mseg. . Los productos de pi-rólisis se introdujeron mediante helio a un flujo de 25 ml/min. en una columna de acero inoxidable (2 x 2000 mm) rellena con Chromosorb 80-100 mesh impregnada con un 3% de la fase FFAP .

Los compuestos separados en la columna se introdujeron vía "jet" en un espectrómetro de masas marca AEI modelo MS-30 , operando éste a un voltaje de ionización de 70 eV y una resolución de 100 amu . Los espectros fueron registra dos en papel ultravioleta y mediante computador marca Digi tal , modelo DS-30 .

Los productos de pirólisis se identificaron por compa-ración de sus espectros de masas con espectros de referencia de librerías y en algunos casos por comparación mediante el tiempo de retención con patrones introducidos en el cro-matógrafo . La presencia de dos o más compuestos en un pico cromatográfico no presenta problemas de identificación , da da la diferencia entre sus espectros de masas .

III.6 METILACION CON DIAZOMETANO

A lo largo de este trabajo se aplicó repetidas veces

la metilación de muestras , particularmente como técnica de derivatización previa a la separación e identificación por cromatografía de gases-espectrometría de masas de , mezclas de compuestos . En todos los casos se utilizaron soluciones etéreas de diazometano , cuya preparación se realizó del siguiente modo :

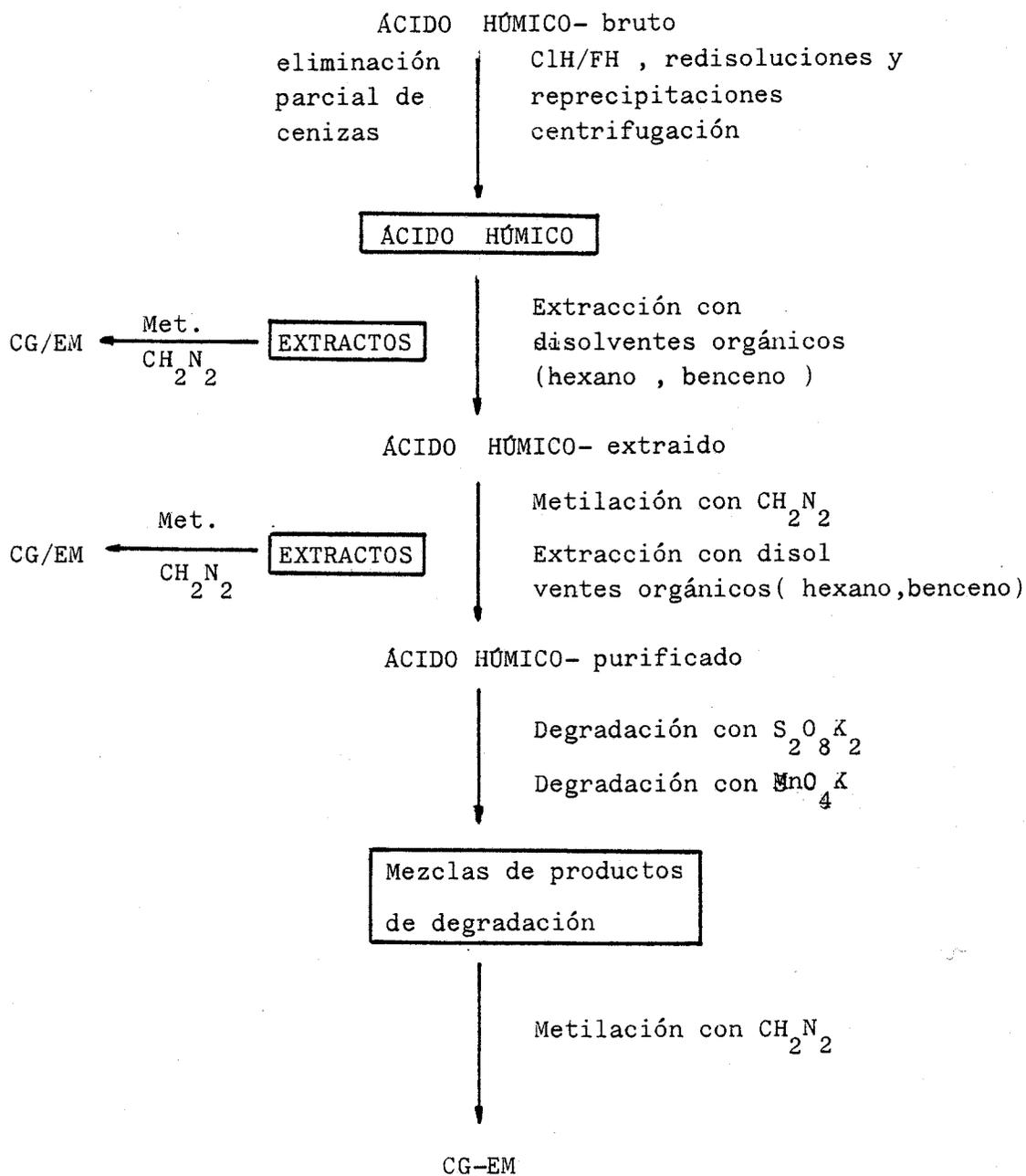
25 ml de etanol (96 %) se añadieron a una solución de hidróxido potásico en agua (5 gr/ 8 ml) en un matraz de destilación de 100 ml , provisto de un embudo y un refrigerante . El refrigerante se conectó a un Erlenmeyer sumergido en baño de hielo y que contenía 20 a 30 ml de éter . El matraz con la solución alcalina se calentó a 65 °C , y por medio del embudo se añadió una solución de 21.5 gr. de metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida (DIAZALD) en aproximadamente 130 ml de éter durante unos 25 minutos. La velocidad de destilación fué aproximadamente igual a la velocidad de adición . A continuación se añadieron lentamente otros 20 ml de éter , completándose la destilación hasta que el éter que destilaba era incoloro . El destilado etéreo total contenía unos 3 gr. de diazometano .

Para la metilación , las muestras se suspendieron en metanol y se añadieron 5 ml de la solución etérea de diazometano . Después de 12 horas de contacto , se dejó evaporar el exceso de diazometano al aire y al residuo se le volvió a añadir diazometano , repitiéndose la operación varias veces . Finalmente , el metanol se eliminó a vacío en un rotavapor .

III.7 ESTUDIO DE ÁCIDOS HÚMICOS

En el esquema de la figura III.4 , se muestran los tratamientos y técnicas empleadas en el estudio de los AH.

Con el fin de rebajar al máximo el contenido en cenizas



Muestras estudiadas :

Fig., III.4 Esquema de tratamiento y técnicas del estudio de los ácidos húmicos.

y de material no húmico , los diferentes AH se trataron con la mezcla ácida clorhídrico:fluorhídrico 1 N (1:1) y se sometieron a sucesivas redisoluciones y reprecipitaciones . Trás cada redisolución , los extractos se centrifugaron a 15.000 rpm . Por último los precipitados se dializaron hasta eliminación de aniones y se secaron mediante liofilización . Trás la eliminación de cenizas , los AH (AH-1 a AH-4) se caracterizaron en primer lugar siguiendo métodos de microanálisis y técnicas espectroscópicas no destructivas , algunas de las cuales (análisis elemental e IR) ya han sido descritas .

III.7.1 ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RSE

Muestras del lignito y de los AH finamente molidas y cuidadosamente secadas se dispusieron en tubos standard para RSE (de 3 mm de diámetro interior) hasta una altura de 4 cm y se cerraron al fuego , determinándose el peso de muestra por diferencia de pesada .

Los espectros de RSE fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian E-3 equipado con cavidad dual , empleando una frecuencia de mudulación de 100 KHz y con una frecuencia nominal de operación (microondas) de 9.5 a 9.7 GHz .

Las concentraciones de spin fueron estimadas por comparación de intensidades espectrales con la originada por una mezcla diluida de 1,1-difenil-2-picrilhidracilo (DPPH) en cloruro potásico (3.9×10^{15} spines/ cm) . La separación entre picos en la derivada de la señal se toma como ancho de linea . Los factores de división espectroscópica (valores-g) , se calcularon a partir de los valores del campo magnético al cuál la resonancia ocurre para la muestra

(H_1) y para un standard (H_2) de valor -g conocido (g-DPPH = 2.0037 ± 0.0002 ; Wutz y Bolton , 1972) , mediante la relación :

$$\frac{H_2}{H_1} = \frac{g \text{ muestra}}{g \text{ standard}}$$

III.7.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RMN DE C-13

Para el análisis por RMN de C-13 se prepararon disoluciones de las diferentes muestras , disolviendo 200 mg en 3 ml de hidróxido sódico 0.5 N , en tubos estandard de 12 mm de diámetro interno . Disoluciones más concentradas poseen viscosidades muy elevadas que hacen decrecer notablemente la resolución espectral . Los espectros de alta resolución fueron registrados en un espectrómetro Varian X-L-100-15 FT operando a 25.2 MHz para C-13 . Los acoplamientos protón-carbono fueron eliminados por desacoplamientos protónicos de banda ancha . Se eligieron un ancho de barrido de 10 KHz y un tiempo de adquisición de 0.2 seg. sin retraso en el pulso . Los espectros que se muestran son el resultado de la acumulación 300.000 transientes . La resolución de los espectros es de ± 10 Hz. (aproximadamente 0.5 ppm).

El espectrómetro se referenció a un lock externo de F-19 (control heteronuclear de campo / frecuencia) .

Los valores de desplazamiento químico de los carbonos están dados en la escala TMS (tetrametilsilano) , referidos a un capilar interno coaxial de TMS . No se intentaron corregir los efectos de susceptibilidad magnética.

III.7.3 EXTRACCIONES DE ACIDOS HUMICOS CON DISOL- VENTES ORGANICOS.

Con el fin de disponer de muestras de AH lo más purificadas posible donde estudiar la naturaleza de sus estructuras más íntimas mediante métodos destructivos de análisis , aquellos se extrajeron secuencialmente con hexano y benceno antes y después de ser metilados con diazometano , como se muestra en el esquema de la figura III.4

Las extracciones se realizaron en Soxhlet durante 100 horas , en la relación de 90 cc de disolvente por gramo de AH .

Los diferentes extractos se llevaron a sequedad , se metilaron con diazometano y se analizaron por CG-EM , en iguales condiciones a las anteriormente expuestas .

III.7.4 DEGRADACIÓN CON PERSULFATO POTÁSICO

La oxidación de las muestras con persulfato potásico se realizó según una modificación del método descrito por Martín et al.(1981) .

200 mg de AH se colocaron en una bomba de digestión de teflón con 25 ml de agua destilada y 50 ml de una disolución de persulfato potásico al 5 % . La mezcla se calentó con agitación permanente a 140 °C durante 2 horas . Transcurrido el tiempo señalado y enfriada la mezcla a temperatura ambiente , se separó el residuo por centrifugación y el líquido se extrajo con acetato de etilo en un extractor líquido - líquido durante 72 horas . El extracto se evaporó a sequedad y se metiló con exceso de disolución etérea de diazometano.

Los productos de oxidación metilados , se analizaron por CG-EM . En este caso la separación se realizó usando una columna capilar de sílice fundida de 25 metros de longitud y 0.2 mm de diámetro interior , impregnada con SP-2100. La temperatura del horno se programó de 100 a 270 °C , a una razón de 6 °C / min. , con un flujo de helio de 2 ml/min. El efluente cromatográfico se pasó vía " jet " al espectrómetro de masas , operando éste a un voltaje de ionización de 70 eV.

III.7.5 DEGRADACION CON PERMANGANATO POTÁSICO

La oxidación con permanganto potásico de las muestras se realizó del siguiente modo :

200 mg de AH se disolvieron en una disolución de carbonato sódico al 2.5 % , a la que se añadieron en agitación permanente , a una temperatura de 90 °C y bajo atmósfera de nitrógeno , 20 ml de disolución de permanganato potásico al 5 % durante un periodo de 4 horas . Al cabo de este tiempo de oxidación la mezcla se dejó enfriar y se acidificó con ácido clorhídrico 2 N , eliminándose el residuo de dióxido de manganeso con bisulfito sódico . La disolución final de color amarillento se extrajo con acetato de etilo , en un extractor líquido - líquido durante 24 horas . El extracto de acetato de etilo se evaporó a sequedad , se metiló con diazometano y se purificó mediante cromatografía de adsorción en alúmina neutra (activada a 120 °C durante 24 horas) usando como eluyente la mezcla tolueno: acetato de etilo (3:1) . La fracción eluida se llevó a sequedad y se analizó por CG-EM en las condiciones descritas anteriormente.

III.8 ESTUDIO DEL QUEROGENO

La muestra de querógeno se lavó con agua destilada reiteradas veces hasta que los lavados dieron pH neutro, con el fin de eliminar los restos de hidróxido sódico utilizados en la extracción del último AH de la serie, eliminando los restos de agua por liofilización.

Este material se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía de IR y métodos degradativos tanto oxidativos como térmicos, según el esquema de la figura III.5.

La metodología de cada una de estas técnicas ha sido expuesta anteriormente.

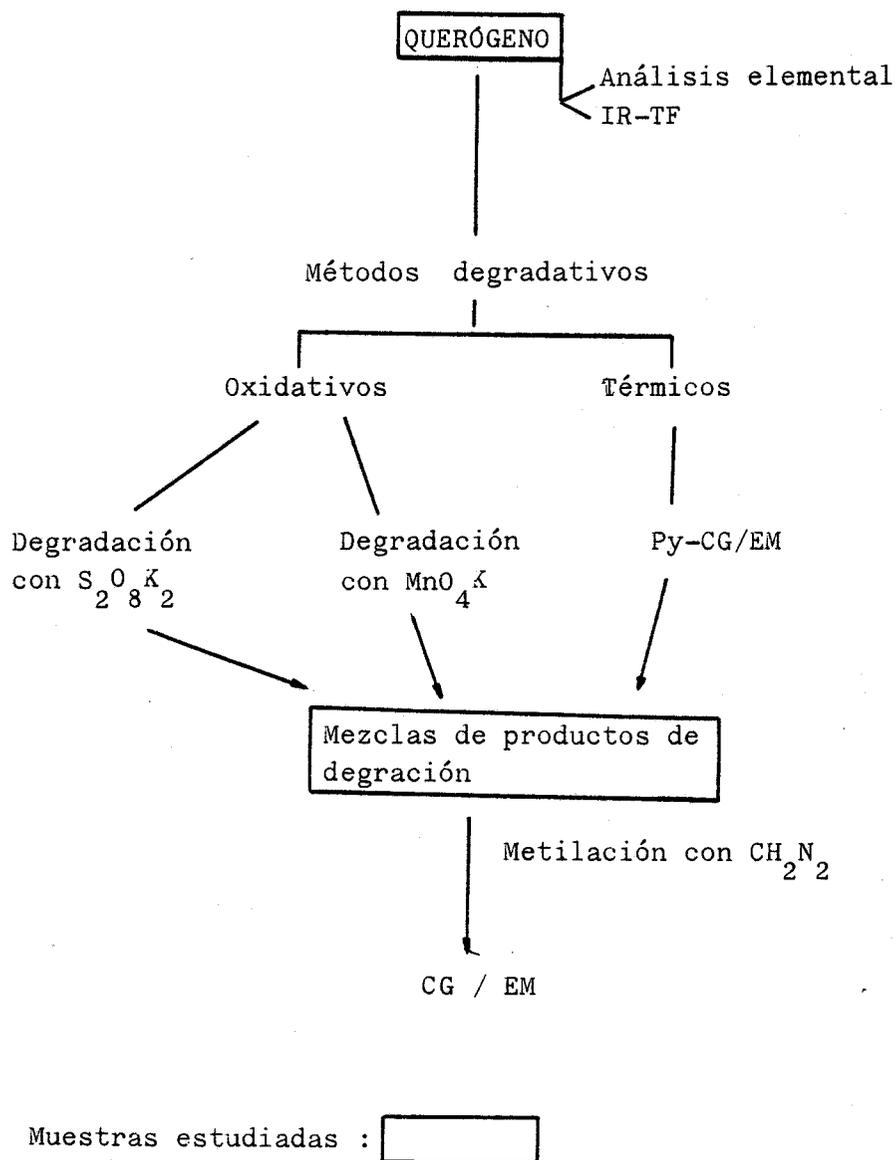


Fig., III.5 Esquema de técnicas empleadas en el estudio del querógeno.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 ESTUDIO DE BITÚMENES

Como anteriormente se ha expuesto , se denomina genéricamente bitumen al material extraible con solventes orgánicos de todo tipo de substratos orgánicos (suelos , sedimentos, turbas , carbones , etc.). Se trata, pues, de un término puramente operativo y no genético, ya que su composición , compleja y heterogénea , varía no sólo con el material de partida, sino con las condiciones de extracción (página 15).

En el presente trabajo la extracción del bitumen se realizó de manera secuencial con una serie de disolventes, cuyas características , así como los sucesivos rendimientos de extracción se muestran en la tabla IV.1 . Del análisis de estos datos resalta ante todo que el empleo en forma secuencial de disolventes de polaridad baja a media y características físicas suaves , extrae globalmente un porcentaje de bitúmenes (28.20 %) muy superior al encontrado por otros autores al extraer este mismo lignito con disolventes individuales más drásticos o mezclas de disolventes . Así , Martín (1975), extrae con la mezcla benceno/metanol , usualmente **empleada** en la desbituminización de materiales sedimentarios un 17 %, y del conjunto de disolventes empleados por Gavilán et al. (1977) tan sólo el porcentaje extraído con etilendiamina (32%) supera al rendimiento de la secuencia . Los notables porcentajes de extracción con etilendiamina y piridina (25 %) se deben al fuerte poder donador de electrones que tienen las moléculas de estos disolventes y, sobre todo , a la reacción alcalina de los mismos , responsable , sin duda , de la coex-

Tabla IV.1.

Constantes físicas de los disolventes empleados en la extracción de los bitúmenes y rendimientos obtenidos con cada uno de ellos

Disolvente	Punto de ebullición (p.e.) (°C) a 25°C	(1) Constante dieléctrica (p.e.)	(2) Fuerza polar (debyes)	(3) Viscosidad en p.e. (centipoise)	(1) Tensión superf. dy/cm (25°C)	(3) Tensión superf. en donación de electrones	(4) Capacidad de aceptación de electrones	(4) Extracto %		
Hexano	68.95	1.89	0.08	0.00	0.20	18.30	13.29	0.00	1.80 (B-1)	
Benceno	80.10	2.27	0.00	0.32	0.31	28.80	21.20	0.10	8.20	2.10 (B-2)
Acetato de etilo	77.06	6.02	1.78	17.29	0.27	23.90	17.29	1.80	17.10	12.00 (B-3)
Dioxano	101.00	2.21	00.00	0.56	0.44	35.00	22.19	1.30	14.80	12.30 (B-4)

(1) Handbook de Química y Física; Ed.54 , 1973-74

(2) Parámetro empírico del grado de polaridad del disolvente(Aldrich Associates , 1982)

(3) Roselló,1984

(4) Marcec et al.,1979

(5) Porcentajes referidos al material que va quedando tras eliminar los sucesivos bitúmenes

tracción de material no bituminoso . El elevado rendimiento con tetralina (17.3 %) se debe a su actuación como hidrogenante del lignito . Además , estos disolventes mencionados y otros similares poseen puntos de ebullición elevados , por lo que pueden dar lugar a reacciones secundarias (con el riesgo de formación de artefactos) durante el proceso de extracción en Soxhlet y en el proceso de su eliminación para el estudio posterior del material extraído .

Según los porcentajes de extracción , los cuatro bitúmenes pueden dividirse en dos grupos : por un lado los extraídos con disolventes no polares (B-1 y B-2) , que suponen cada uno sólo un 2% de extracto , y por otro lado, B-3 y B-4 , extraídos con disolventes de polaridad media , que se acercan al 12% . Como se observa en la tabla IV.1 , estas diferencias no están correlacionadas positivamente con las constantes físicas de los disolventes , particularmente las constantes dieléctrica y tensión superficial, en contraposición a lo encontrado por Kreulen (1952) , y Dryden (1951) . Por tanto , podría asegurarse , en principio , que el modelo organosol propuesto por Kreulen para el carbón no explica los resultados que se han obtenido en la extracción de bitúmenes . En cambio, los agrupamientos de rendimientos de bitúmenes coinciden con los que pueden hacerse con los cuatro disolventes por sus propiedades aceptoras y donadoras de electrones , lo que permite sugerir que el modelo de tamiz molecular de Aczel et al. (1976) , es válido para explicar el comportamiento de este lignito frente a la extracción con disolventes .

Los mayores rendimientos con acetato de etilo y dioxano podrían explicarse por coextracción con los mismos de proporciones bajas de material aromático , no bituminoso por definición . Dicho material podría provenir de :

a) Fracciones húmicas de bajo peso molecular , intimamente ligadas a la capa bituminosa extraída , y que a medida que se eliminan capas protectoras de bitúmenes quedan más desprotegidas , siendo más fácil su extracción .

b) Lignina , sin duda presente en la materia orgánica de la que derivó el lignito , y que puede permanecer más o menos alterada entre el material bituminoso (Manskaya et al., 1975), siendo extraída por acetato de etilo y dioxano , buenos disolventes de la lignina (Sarkanen y Ludwig, 1971) .

La respuesta a estas alternativas , no necesariamente excluyentes entre sí , requiere un estudio más profundo de los dos bitúmenes señalados, como el realizado en esta trabajo.

IV.1.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

En la tabla IV.2 , se muestran los datos de análisis elemental de los cuatro bitúmenes .

Tabla IV.2

Análisis elemental de bitúmenes

Muestra	C%	H%	O%	N%	H/C	O/C
B-1	85.70	12.39	1.64	0.28	1.73	0.01
B-2	80.42	11.69	7.70	0.19	1.74	0.07
B-3	49.70	6.52	43.19	0.59	1.57	0.65
B-4	55.54	6.02	37.51	0.68	1.35	0.51

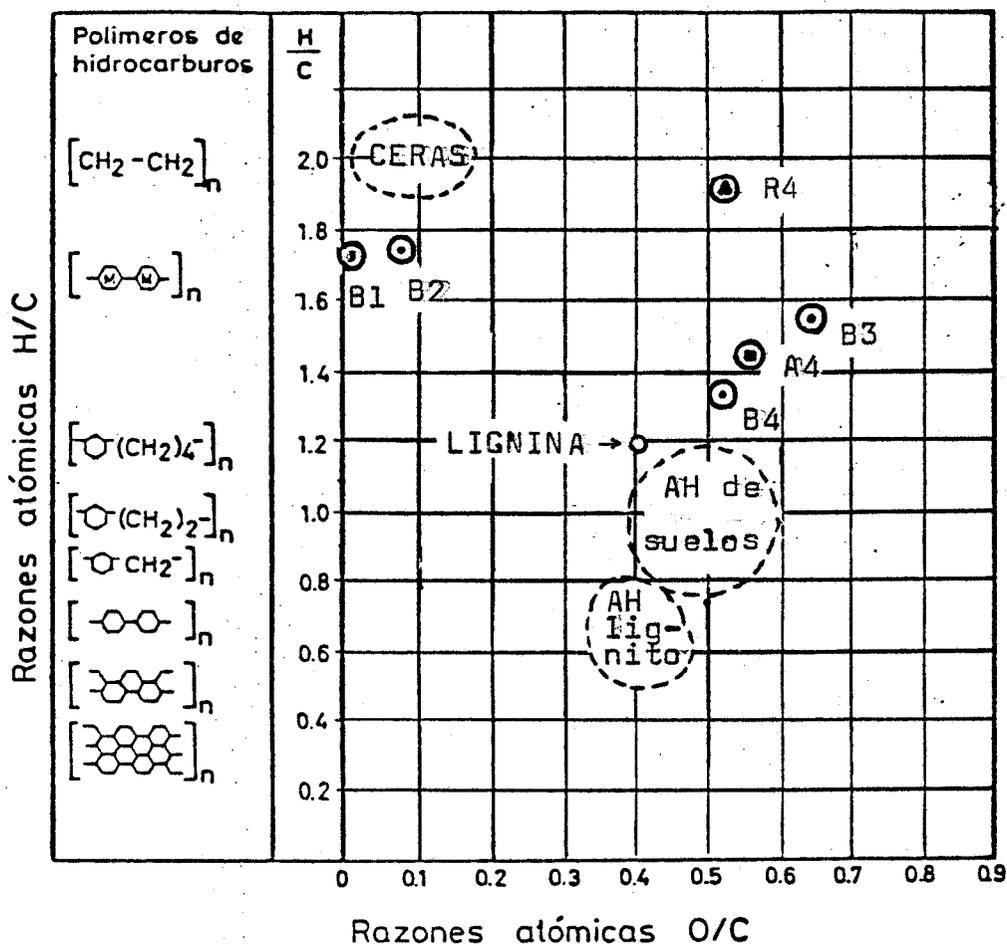


Fig., IV.1 Localización de los cuatro bitúmenes y sustancias afines en el diagrama de Van Krevelen.

Se observa que los porcentajes en carbono e hidrógeno de B-1 y B-2 son notablemente superiores a los de B-3 y B-4. La discusión de estos valores puede hacerse según el diagrama de Van Krevelen de la figura IV.1, en la que se representan las razones atómicas H/C y O/C de los bitúmenes aislados, así como otras sustancias afines a efectos comparativos. Puede observarse como B-1 y B-2 se localizan muy próximos a las ceras, lo que hace suponer que las sustancias que constituyen dichos bitúmenes tienen un marcado carácter alifático, mientras B-3 y B-4, se localizan en la proximidad de las sustancias húmicas, lo que indica que en ambos puede ser notable el porcentaje de material húmico coextraído.

No obstante conviene hacer la salvedad de que los datos de análisis elemental sólo pueden interpretarse de manera muy genérica dada la complejidad de estos materiales. De acuerdo con Hayes y Swift (1978), con estos datos no deben sacarse conclusiones de tipo estructural, aunque en este caso, la diferencia de los bitúmenes en dos grupos es manifiesta.

IV.1.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

En la figura IV.2 se muestran los espectros de IR-TF de los cuatro bitúmenes (B-1 a B-4). Las bandas de absorción presentes en cada uno de ellos y sus asignaciones correspondientes se recogen en la tabla IV.3.

Bandas de absorción en la región 3440-3200 cm⁻¹

En los IR de B-3 y B-4 se observa a 3440 cm⁻¹ respectivamente un ligero hombro y una ancha banda, que se asignan a grupos hidroxilos asociados intermolecularmente.

La mayor intensidad en el espectro del B-4 se debe probablemente a la coextracción con este bitumen de material húmico de bajo peso molecular rico en grupos OH , fenólicos y carboxílicos , implicados en enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno .

En el espectro del B-3 se observa una fuerte banda a 3250 cm^{-1} , asignada a hidroxilos asociados tipo quelato $\text{C=O}\dots\text{OH}$. Esta banda y la existente en este bitúmen a 1712 cm^{-1} indican la existencia en el mismo de grupos OH puenteados intermolecularmente con grupos carboxilos (Stevenson y Goh , 1971 ; Senesi et al. , 1983) . El mayor contenido en oxígeno de estos bitúmenes confirmaría lo anteriormente expuesto .

Bandas de absorción en la región $2980\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$

La banda a 2980 cm^{-1} , asignada a vibraciones asimétricas de enlaces C-H en grupos $-\text{CH}_3$, sólo se observa débilmente en el espectro del B-1 . Tanto en éste como en los espectros del B-2 y B-3 la absorción de mayor intensidad corresponde a las vibraciones asimétricas de C-H en grupos $-\text{CH}_2-$ a 2945 cm^{-1} , siguiéndole en intensidad la banda a 2857 cm^{-1} asignada a vibraciones simétricas de C-H en grupos CH_2 y CH_3 . Estas dos bandas aparecen considerablemente reducidas en el espectro del B-4 , lo que indica que el contenido en material alifático de este bitúmen es muy inferior al de los otros tres .

Bandas de absorción en la región $1730\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$

Los espectros de B-1 y B-2 presentan en este intervalo dos bandas típicas de ceras (Jambu et al. , 1970) , una a 1730 cm^{-1} , asignada a vibraciones C=O de ésteres , y otra de menor intensidad a 1705 cm^{-1} que se atribuye

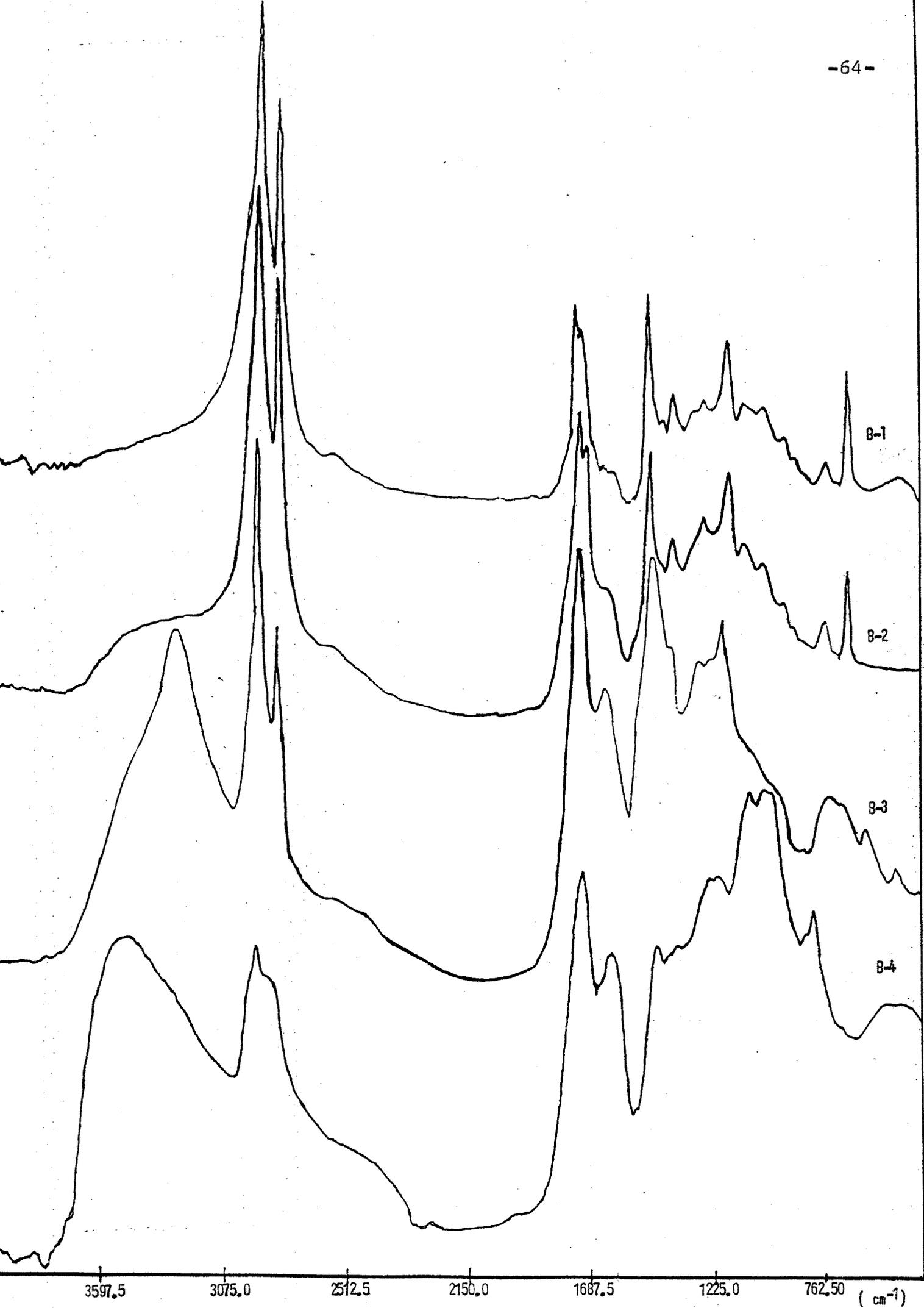


Fig., IV.2 Espectros de IR de los bitúmenes

Tabla IV.3

Presencia de bandas de IR en los cuatro bitúmenes y asignaciones de las mismas

	B-1	B-2	B-3	B-4	Asignaciones(1)
3440	-	-	+ hf	+ f	3440-3250 : grupos hidroxilos asociados entre sí o a grupos C=O intermolecularmente
3250	-	-	+ f	-	
2980	+ h	-	-	-	2980-2857 : vibraciones asimétricas y simétricas de enlaces C-H en grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$
2945	+ f	+ f	+ f	(+) d	
2857	+ f	+ f	+ m	+ h	
1730	+ m	+ m	-	-	1730-1700 : vibraciones C=O de ésteres , de carboxilos libres- o ligados intermolecularmente en ácidos alifáticos y de cetonas alifáticas.
1712	-	-	+ m	-	
1705	+ d	+ d	-	+ f	
1635	+ hd	-	+ m	+ m	1640-1580 : vibraciones de tensión C=C de alquenos y vibraciones de esqueleto aromático en el plano.
1590	+ hd	+hd	-	-	
1450	+ f	-+ f	+ f	+ d	deformación asimétrica de C-H en $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$
1370	+ m	+ m	+ hd	+ d	deformación simétrica de C-H en $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$
1260	+ d	+ d	+ d	-	a) deformaciones de enlaces OH
1180	+ m	+ m	+ m	-	b) vibraciones de tensión de enlaces O-C
1130	-	-	-	+ d	c) vibraciones esqueléticas secundarias de grupos alifáticos.
1095	+ d	+d	-	-	
1030	+ d	+d	-	+ d	d) deformaciones C-H fuera del plano de compuestos insaturados o anillos aromáticos.
955	+ d	+d	-	-	
805	+ d	+d	-	-	
760	-	-	-	+ m	
725	+ f	+f	-	-	

(+): presencia d: débil
 f : fuerte h: hombro
 m : media

(1) Referencias: Jambu et al., 1970; Stevenson y Goh, 1971
 Senesi et al., 1983 ; Bellamy, 1980.

fundamentalmente a grupos carboxílicos de ácidos alifáticos con posible contribución de cetonas alifáticas .

En el espectro del B-3 estas dos bandas se solapan en una a 1712 cm^{-1} como reflejo probablemente del predominio de ácidos sobre ésteres en esta muestra , de acuerdo , como veremos más adelante , con el bajo porcentaje en ceras (ésteres químicamente) que presenta este bitumen . En el B-4 esta banda se desplaza a 1705 cm^{-1} , lo que indica la exclusiva presencia de ácidos alifáticos no ligados intermolecularmente por puentes de hidrógeno .

Bandas de absorción en la región $1640-1580\text{ cm}^{-1}$

Comúnmente se asignan las absorciones en esta región a vibraciones de anillos aromáticos . En los espectros del B-1 y B-2 sólo se observan pequeños hombros debidos probablemente a la presencia de olefinas en estos bitúmenes , como después se confirmará . B-3 y B-4 muestran en cambio una banda bien definida a 1635 cm^{-1} atribuible a la contribución de estructuras aromáticas presentes en los materiales húmicos que se coextraen con estos bitúmenes .

Otras bandas ($1500-700\text{ cm}^{-1}$)

En los espectros de B-1 y B-2 se observan claramente tres bandas a 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 725 cm^{-1} que se asignan respectivamente a deformaciones asimétricas y simétricas de C-H en CH_2 y CH_3 y a vibraciones del esqueleto $-(\text{CH}_2)_n-$ en cadenas alifáticas con $n > 4$. Estas absorciones están asociadas a las bandas fuertes de grupos alifáticos anteriormente mencionadas y disminuyen notablemente en intensidad o incluso desaparecen en los espectros de B-3 y B-4 como consecuencia del marcado menor carácter alifático de estos bitúmenes . Las bandas a 1260 , 1180 y

las comprendidas entre 955 y 1100 cm^{-1} se deben a deformaciones de enlaces O-H, tensiones C-O y vibraciones esqueléticas secundarias de grupos alifáticos (Senesi et al. , 1983) , e igualmente están asociadas a otras absorciones ya mencionadas . Todas ellas se muestran , por lo general , mejor definidas en los espectros de B-1 y B-2 que en los de B-3 y B-4 .

Por último , las bandas a 805 cm^{-1} (B-1 , B-2) y 760 cm^{-1} (B-4) se han asignado a deformaciones C-H fuera del plano de compuestos insaturados o de anillos aromáticos (Bellamy , 1980).

IV.1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS BITÚMENES

Los resultados de la distribución de cada uno de los bitúmenes en ceras , resinas y asfaltenos , según el método de Wollrab et al., (1963) , se muestran en la tabla IV.4.

Tabla IV.4

Porcentajes de ceras , resinas y asfaltenos

<u>Bitumen</u>	<u>Ceras</u>	<u>Resinas</u>	<u>Asfaltenos</u>
B-1	64.0	35.0	0.0
B-2	48.0	43.0	8.0
B-3	6.0	79.0	12.0
B-4	0.0	33.0	65.0

Las ceras disminuyen del B-1 al B-4 , debido a que en la secuencia de disolventes empleada , los primeros extraen selectivamente , aunque no exclusivamente , estos materiales . Los porcentajes de resinas y asfaltenos aumentan paralelamente del B-1 al B-3 . El B-4 , presenta un comportamiento muy diferente a los demás , debido probablemente al poder depolimerizante del dioxano (Francis , 1961) , y por tanto , a su capacidad para solubilizar materiales originalmente poliméricos que integrarían el elevado porcentaje en asfaltenos del bitumen B-4 y además, debido a que el dioxano actúa ya sobre un material fuertemente desbituminizado .

Las porciones de resinas y ceras de los bitúmenes B-1 y B-2 están dentro de los límites encontrados para otros tipos de bitúmenes , lo que no ocurre con los B-3 y B-4 . Así , bitúmenes procedentes de turbas contienen 63-73 % de ceras y 25 % de resinas ; las ceras montanas 50-80 % de ceras , 15-30 % de resinas y 20 % de asfaltenos ; y los bitúmenes de un lignito inglés 73-83 % de ceras y 40 % de resinas (Wollrab et al., 1963 ; Cawley y King, 1945). Aunque con porcentajes relativamente bajos en ceras , los B-1 y B-2 pueden considerarse bitúmenes típicos . No ocurre igualmente con los bitúmenes B-3 y B-4 , que presentan muy bajos contenidos en ceras y como se ha indicado anteriormente , están muy enriquecidos en fracciones húmicas de bajo peso molecular .

El elevado porcentaje de resinas en B-3 , se debe a que durante la separación de las mismas , las fracciones húmicas de bajo peso molecular se solubilizan en isopropanol frío , aumentando de esta forma su rendimiento .

Así , se confirma que los métodos de fraccionamiento de bitúmenes basados exclusivamente en diferencias de

solubilidad , no permiten una separación estricta entre las diferentes fracciones , por lo que , de acuerdo con Ivanov et al. (1973) , no debe sorprender que aparezcan sustancias propias de una fracción en las demás .

A continuación , se estudian por separado las distintas fracciones , aunque el B-4 , caracterizado por la ausencia de ceras y un exceso de asfaltenos , será estudiado de manera independiente .

IV.1.3.1 ESTUDIO DE CERAS

Como muestra la tabla IV.5 el reparto en subfracciones saponificable e insaponificable es muy similar en las tres ceras .

Tabla IV.5

Porcentajes de saponificables e insaponificables

Ceras	Saponificables(%)	Insaponificables(%)
Cera-1	68.0	30.0
Cera-2	65.0	34.0
Cera-3	66.0	33.0

Los respectivos porcentajes de material saponificable están sobreestimados , ya que en los mismos se incluyen proporciones variables de material polimérico que permanece insoluble en la interfase saponificable - insaponificable . Para evitar la presencia de dicho material es necesario emplear condiciones drásticas de saponificación , que se prefirieron evitar en este trabajo . El espectro de IR del material polimérico referido (figura , IV.3B) reveló que el mismo estaba constituido por una mezcla de sales de ácidos grasos de elevado peso molecular (figura IV.3,A) . Según Karrer, (1950) , es frecuente la formación de material insoluble polimérico en la saponificación de lípidos complejos, particularmente como consecuencia de la acidificación que precede a la extracción del material saponificable con disolventes orgánicos .

El análisis cualitativo de las ceras se ha enfocado preferentemente al aislamiento e identificación de los llamados "marcadores biológicos" . Tales sustancias, de alta estabilidad química , poseen estructuras específicas que pueden ser correlacionadas con precursores biogénicos , siendo imposible su síntesis por procesos abióticos (Johns et al., 1966 ; Simoneit y Stuermer , 1982). Compuestos tales como n-alcanos , isoalcanos , anteisoalcanos , alcanos isoprenoides , ácidos grasos , porfirinas , diterpenos, etc., son buenos "marcadores biológicos" dada su permanencia a lo largo de la diagénesis (Bartle et al., 1975).

En este trabajo , junto a la identificación de típicos "marcadores biológicos" , se han detectado otros compuestos que se discutirán conjuntamente.

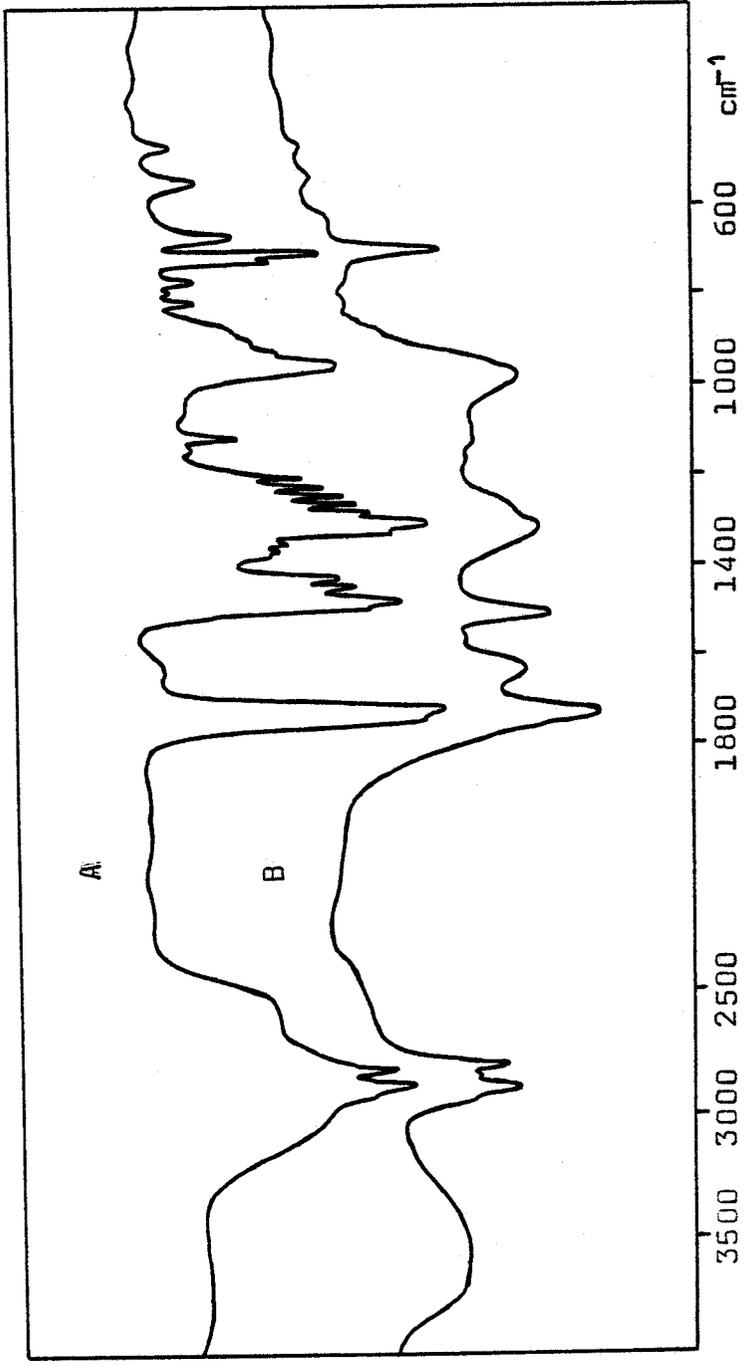


Fig., IV.3 Espectros IR de (A) mezclas de ácidos grasos de elevado peso molecular y (B) fracción aislada en la interfase saponificable-insaponificable de las ceras.

IV.1.3.1.1 SAPONIFICABLES

En las subfracciones saponificables de los tres bitúmenes , se identificaron practicamente los mismos tipos de componentes , aunque con diferencias cuantitativas . El cromatograma de la figura IV.4 , correspondiente a la subfracción de saponificable del B-1 , representa típicamente la complejidad de la mezcla de componentes en estas subfracciones . Por su naturaleza química , estos componentes se agrupan en series de ácidos grasos lineales, ramificados e insaturados y en una serie de ácidos α,ω -dicarboxílicos . Seguidamente se discuten por separado cada una de las series .

Ácidos grasos saturados de cadena normal

En los histogramas de la figura IV.5 , se presentan las distribuciones relativas en peso de ácidos grasos saturados de cadena normal de las distintas ceras del lignito , incluyendo en cada uno de ellos el IPC correspondiente . IPC , son las siglas del llamado "índice preferencial de carbono", que se utiliza comúnmente para caracterizar la naturaleza del material vegetal original y el grado de evolución diagenética que éste ha sufrido . Se consideran dos tipos de IPC , el referido a hidrocarburos y el de ácidos grasos . El calculo de IPC para hidrocarburos se realiza según la expresión de Cooper y Bray (1963) :

$$IPC_H = \frac{2 \times \sum \text{impares } C(21) - C(31)}{\sum \text{impares } C(20) - C(30) + \sum \text{pares } C(22) - C(32)}$$

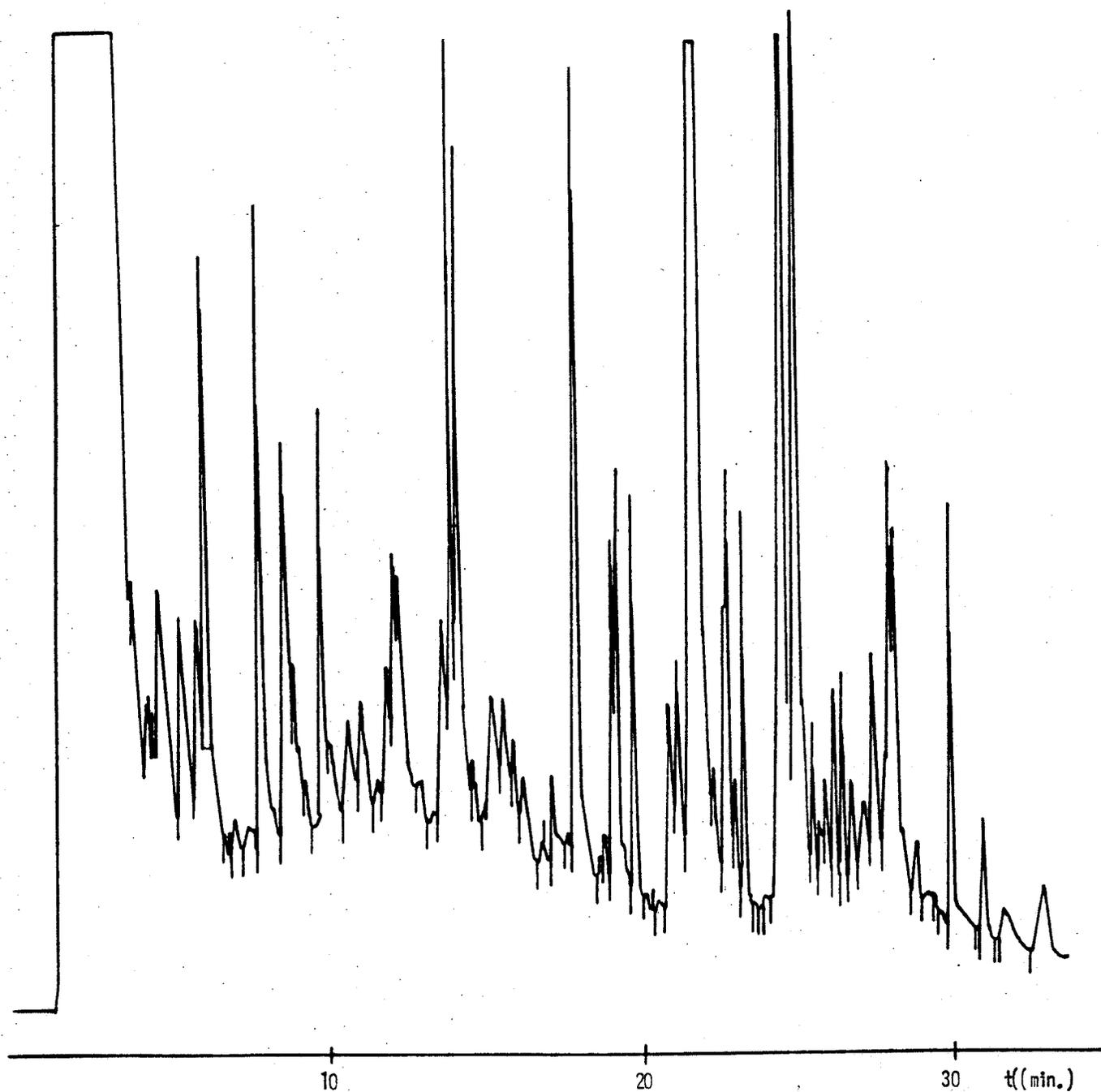


Fig., IV.4 Cromatograma de la subfracción saponificable de la cera de B-1.

El calculo de IPC para ácidos grasos , se realiza según la expresión de Kvenvolden (1966) :

$$IPC_{AG} = \frac{2 \times \sum \text{pares } C(16) - C(28)}{\sum \text{impares } C(15) - C(27) + \sum \text{pares } C(17) - C(29)}$$

La concentración de cada componente individual se calcula , tanto para alcanos como para ácidos grasos , por medida de altura o triangulación del pico cromatográfico.

En los tres bitúmenes , el rango de ácidos grasos es de C(12) a C(30) . Cuantitativamente , la concentración de estos compuestos disminuye desde la cera del B-1 a la cera del B-3. Para la confección de los histogramas , en éste y todos los demás casos del trabajo , se tomó como 100 % el máximo pico de cada cromatograma y , dentro de cada cromatograma todos los demás se refirieron a éste . Esto no implica evidentemente que la abundancia real de los picos máximos sea la misma en los distintos cromatogramas . Las diferencias cuantitativas que se refieren a lo largo del trabajo han sido apreciados en la cuantificación de extractos o en la comparación de cromatogramas normalizados.

En el histograma de los n-ácidos de la cera del B-1 se observa una distribución bimodal ; la primera , del C(12) al C(20) , con predominio del C(16) , y la otra , del C(20) al C(30) , con la presencia de máximos entre los ácidos C(26) y C(28) .

El histograma de n-ácidos en la cera del B-2 , también presenta una distribución bimodal , la primera , entre el C(12) y C(20) , con el máximo en el ácido C(16) y la segunda , entre el C(20) y C(28) , con máximo en el ácido C(24).

Por último , el histograma de n-ácidos de la cera del

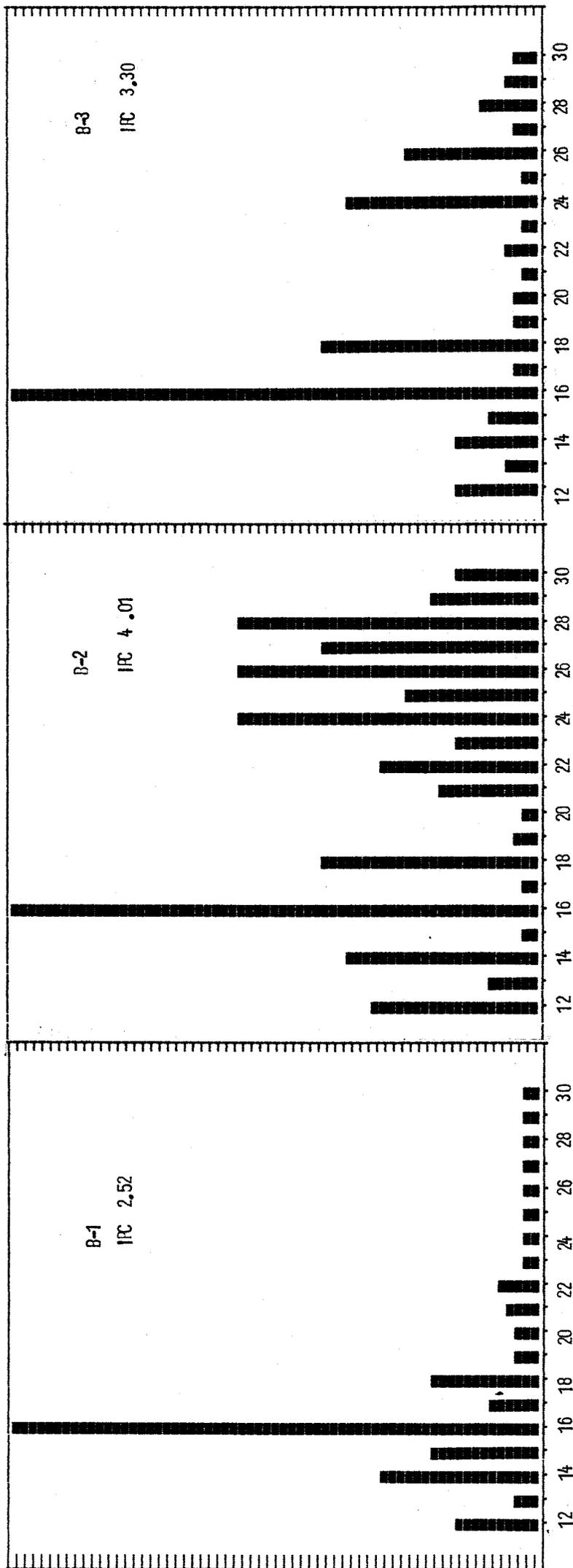


Fig., IV.5 Distribución relativa de ácidos grasos de cadena normal de las ceras de bitúmenes B-1, B-2 y B-3

B-3 , presenta un solo máximo en el ácido C(16) , disminuyendo notablemente la concentración de los ácidos de elevado número de átomos de carbono.

Debido a su interés como "marcadores biológicos" , la presencia de ácidos grasos saturados ha sido muy estudiada en fracciones lipídicas de materiales de procedencia diversa . Así , por citar algunos ejemplos , Siefert (1975) estudia dichos ácidos en los petróleos , Cooper y Bray (1963) , Kvenvolden (1966) , Douglas et al., (1970) y Simoneit y Stuermer (1982) , en los sedimentos ; Morris y Culkin (1976) , Johns et al., (1977) en los organismos vivos y Brook y Smith (1967) , Emmet (1977) y Pederson y Lan (1970) en los carbones. No obstante, la información bibliográfica sobre los ácidos grasos contenidos en los carbones pardos es escasa, salvo los estudios de Chafee et al., (1981) en los carbones pardos australianos y los realizados por Ivanov et al., (1975) en carbones búlgaros.

Con el fin de facilitar la comparación entre las distribuciones de ácidos grasos en los bitúmenes del lignito de PGR con los encontrados en bitúmenes o fracciones lipídicas de origen diverso, se recogen en la tabla IV.6, los rangos de átomos de carbono, el máximo de la serie y el IPC de los n-ácidos grasos aislados a partir de diferentes materiales.

Las agrupaciones bimodales que presentan los ácidos grasos de las ceras no son frecuentes , aunque también han sido encontradas en carbones pardos australianos (Chaffee et al ., 1981) , que tienen igualmente un rango similar al que se encuentra en el lignito . Este tipo de distribución , indica un doble origen de los ácidos grasos del lignito de PGR , los del rango C(12) al C(22) , sugieren la participación de organismos vivos , como algas , microorganismos , etc. (Parker et al ., 1967 ; Oró et al ., 1965) , mientras los homólogos superiores , de rango , C(22) al C(31) ,

Tabla IV.6

Rango e IPC de ácidos grasos encontrados en diferentes materiales

Materiales	Rango de átomos de Carbono	Máximos	IPC	Referencia
Fracción lipídica de material vegetal	C(20)-C(34)	C(30)	16	Eglinton et al., 1962
Lípidos bacterianos	C(14)-C(18)	C(16)	-	Parker y Leo., 1965
Lípidos de algas	C(12)-C(24)	C(16)	-	Parker et al., 1967
Fracción lipídica de un suelo podsólico	C(20)-C(34)	C(24)	-	Fustec-Mathon et al., 1977
Lípidos de sedimentos lacustres	C(9) -C(24)	C(16)	-	Leo, 1966
Bitúmenes de sedimentos recientes	C(12)-C(22)	C(16)	6.8	Philip et al., 1978
Bitúmenes de sedimentos antiguos	C(12)-C(31)	C(16)	1.0-3.9	Robinson, 1966
Bitúmenes de un lignito búlgaro	C(14)-C(32)	C(24)-C(26)-C(28)		Ivanov et al., 1973
Ceras de los bitúmenes B-1;B-2;B-3	C(12)-C(30)	C(16)	2.5-4.0	

indicarían la influencia de las plantas superiores (Eglinton et al., 1962). Los valores de IPC para los ácidos grasos de estas ceras están comprendidos entre los asignados a los sedimentos antiguos (próximos a la unidad) y los correspondientes a sedimentos recientes (de 6 a 11), algo inferiores a los lípidos de plantas superiores (alrededor de 16) . Por esta razón , al igual que afirman Chafee et al., (1981) para los carbones pardos australianos , el lignito de PGR podría considerarse un sedimento en su primera o intermedia etapa diagenética .

Ácidos dicarboxílicos

Los ácidos α, ω -dicarboxílicos son raros en la naturaleza . Hilditch (1956) encuentra los diácidos C(20) y C(21) en las ceras que recubren y protegen los frutos y las hojas. Eglinton et al., (1962) , identifican en la cutina y ceras de algunas plantas superiores , diácidos de cadena moderadamente larga. Douglas et al., (1966) aislan ácidos α, ω -dicarboxílicos en el rango C(8) a C(22) de una Torbanita del Carbonífero , siendo el ácido C(13) el predominante . Haugh et al., (1967) , los identifican en pizarras bituminosas en concentraciones y rango similares a los mencionados para la Torbanita. Fustec-Mathon et al., (1977) , encuentran en la fracción ácida del bitumen de un podzol , ácidos α, ω -dicarboxílicos en el rango C(20) a C(30).

Mientras que los espectros de masas de los ácidos grasos anteriormente discutidos presentan fragmentos típicos a m/e 74, 87, M^+ , por lo que su identificación no presentó problemas, en el caso de los distintos tipos de ácidos dicarboxílicos se utilizaron sustancias patrones. Los homólogos infe-

riores presentan fragmentogramas con picos base de m/e variable y notable abundancia del ión a m/e-31 , mientras que a partir del homólogo C(13) es característico el pico base a m/e-98.

En los histogramas de la figura IV.7 , se muestran las distribuciones de los ácidos α,ω -dicarboxílicos identificados en las ceras del lignito . Se observa , que el rango es de C(9) a C(16) , siendo los C(9) y C(11) los que están en mayor proporción . Es de destacar que la cera del bitumen B-3 no contenía tales ácidos .

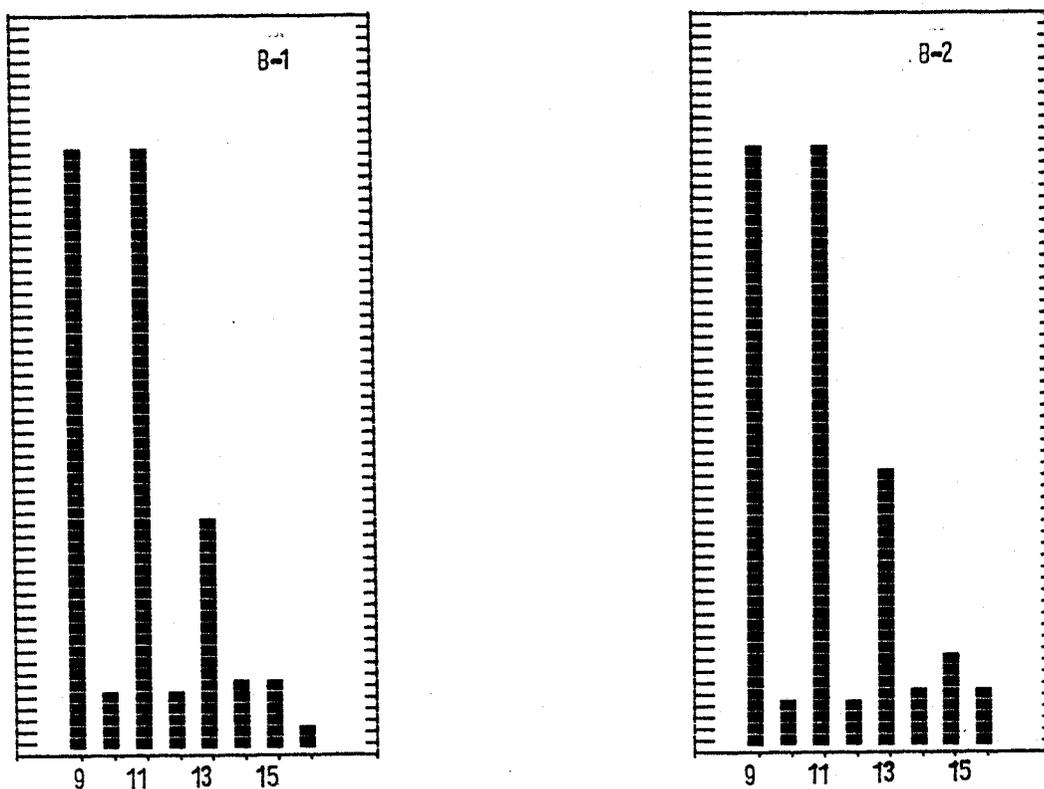


Fig., IV.7 Distribución de ácidos α,ω -dicarboxílicos

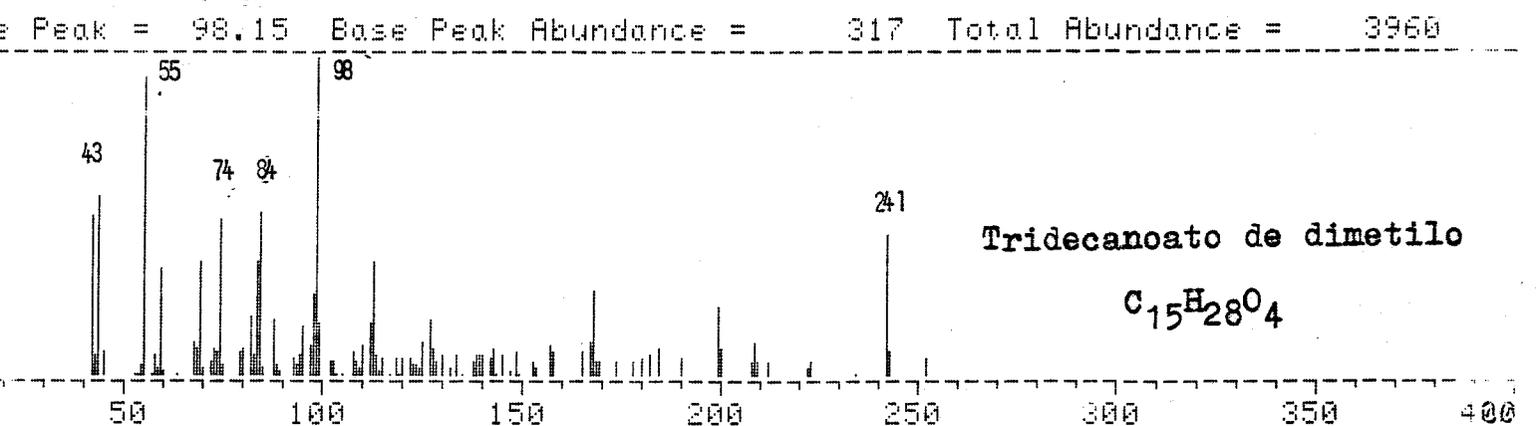
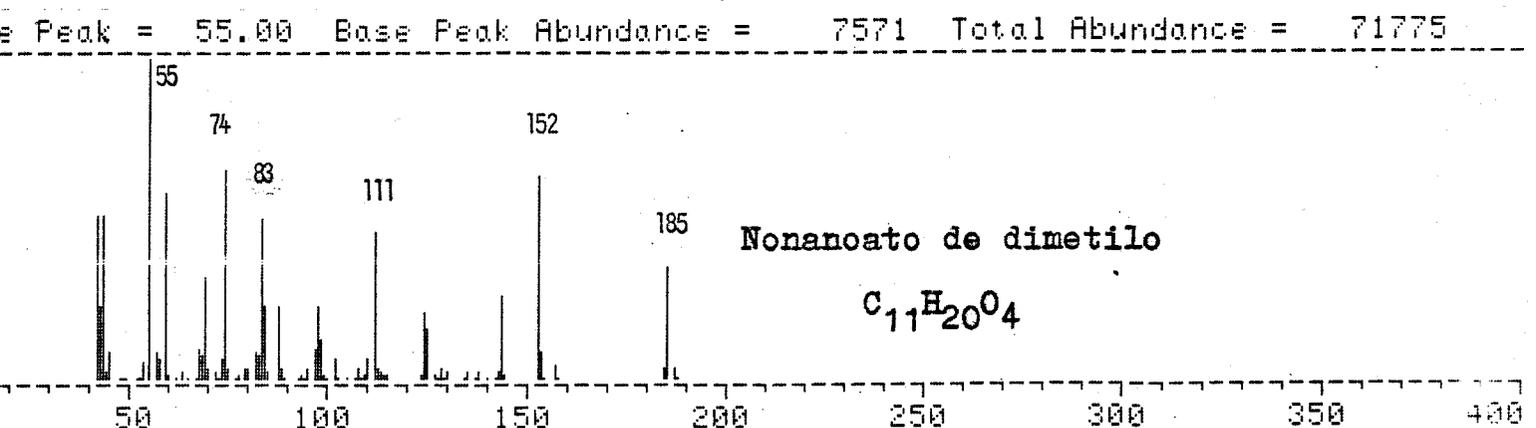
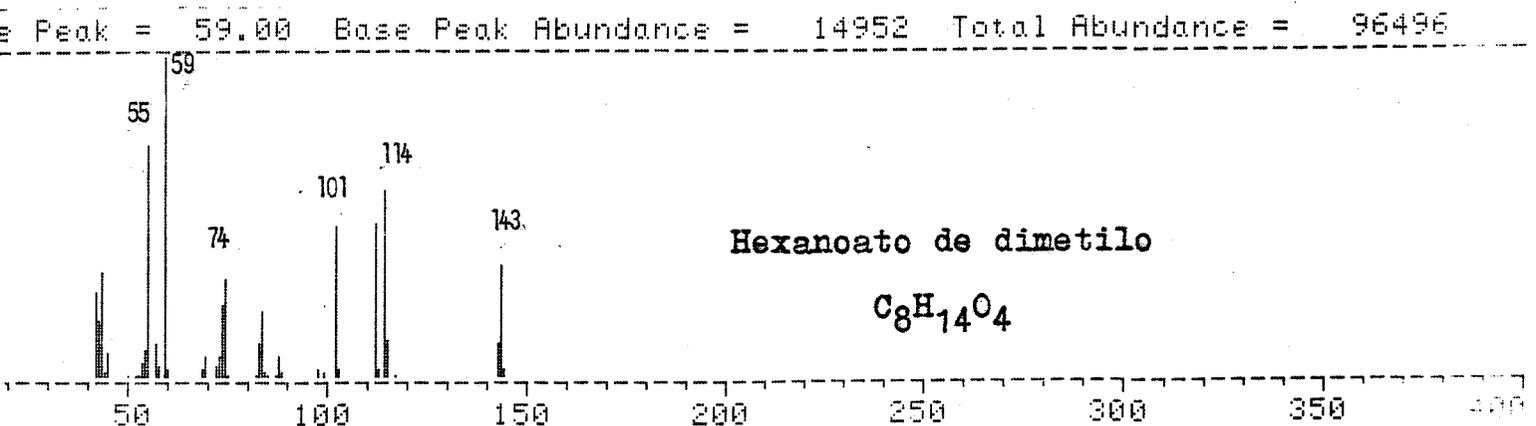
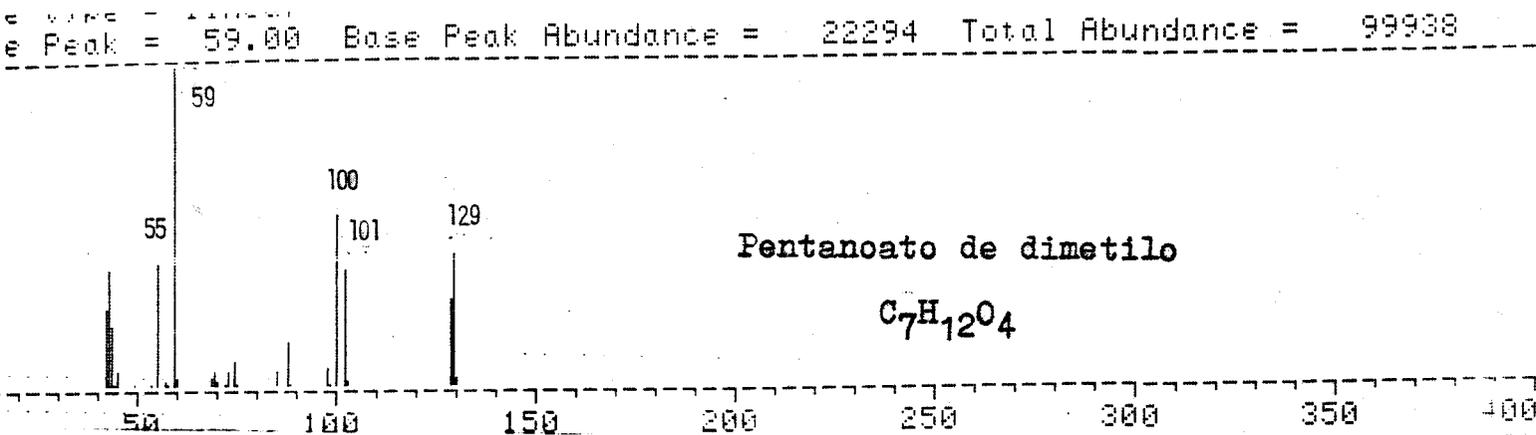


Fig. IV-6 Espectros de masas de algunos metil-ésteres de ácidos ~~dicarboxílicos~~ dicarboxílicos alifáticos

El origen de estos diácidos puede ser muy variado. Así, Kester y Foster (1963) y Hau et al., (1967) , sugieren que su presencia es debida a oxidaciones microbianas , pues es conocido que determinadas bacterias oxidan los hidrocarburos y monoácidos , convirtiéndolos en diácidos. La identificación por Eglinton (1968) de los α,ω -hidroxiácidos C(20) a C(28) en la suberina y cutina de algunas plantas superiores , en proporción similar a los encontrados en los sedimentos lacustres , le lleva a sugerir que los ácidos dicarboxílicos proceden por oxidación de los α,ω -hidroxiácidos. El estudio por Philp et al., (1978) de los ácidos α,ω -dicarboxílicos en las capas bajas de los sedimentos de la Laguna Guerrero, les lleva a identificar ácidos dicarboxílicos en el rango C(8) a C(16) con preponderancia de éste último. Teniendo presente que estos sedimentos proceden de depósitos de algas cianofíceas, es de suponer que los ácidos dicarboxílicos de bajo rango pueden originarse por degradaciones microbianas de los ácidos grasos presentes en las algas.

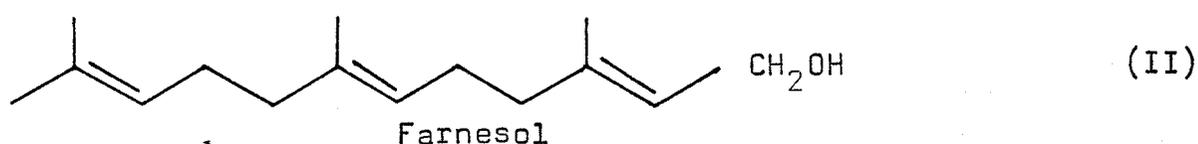
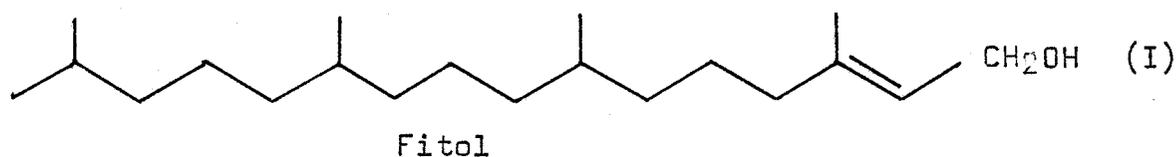
Según lo expuesto anteriormente , la presencia de los diácidos en las ceras del lignito de PGR , se deben a oxidaciones bacterianas de los hidroxiácidos de las plantas superiores , o bien , pueden originarse por degradaciones de los ácidos grasos de las algas , acumuladas durante la formación del lignito . Además de estas hipótesis no debe descartarse su formación a partir de la rotura oxidativa de ácidos monoinsaturados (Kester y Foster , 1963), también aislados como componentes de las ceras

Ácidos ramificados

En general , la presencia de ácidos ramificados en la

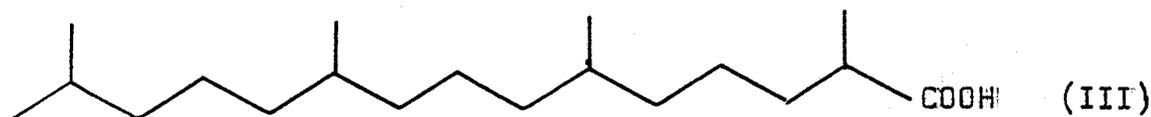
naturaleza no es rara . Aunque Parker et al., (1967) y Leo (1966) no detectaron su presencia en las algas y en el fitoplancton , los ácidos grasos ramificados con configuraciones iso y anteiso son constituyentes comunes de los lípidos, particularmente en los de microorganismos .

Desde un punto de vista diagenético , los ácidos ramificados que pueden ser por sus características estructurales "marcadores biológicos" son los iso y anteiso , mencionados anteriormente , y los del tipo isoprenoide , que conservan una estructura similar al fitol(I) , alcohol de 20 átomos de carbono que se encuentra esterificado en la molécula de clorofila de las plantas superiores , o en otros organismos fotosintetizadores , como algas y bacterias . Un alcohol de tipo isoprenoide, similar al fitol, es el farnesol (II) de 15 átomos de carbono, que sustituyen al alcohol anterior en la molécula de clorofila de determinados organismos.

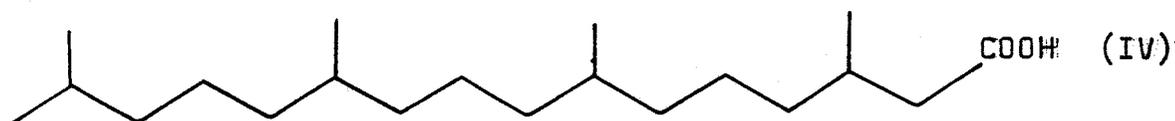


Kaneda (1963) y Erwin, (1973), encuentran gran cantidad de ácidos iso y anteiso en las fracciones lipídicas de las bacterias y protozoos . Igualmente , Leo y Parker (1966) identifican la serie iso y anteiso en el rango C(14) a C(18) en sedimentos antiguos , sugiriendo como fuente de los mismos, los lípidos bacterianos . De igual manera, Eglinton et al., (1966) identifican ácidos isoprénicos del rango C(14) a C(21),

con excepción del C(18) y con preponderancia de los ácidos norfitánico (III) y fitánico (IV).



Ácido norfitánico



Ácido fitánico

Granthan y Douglas (1975) , encuentran en la Gilsonita , sedimento de la Cuenca Uinta (Utah , USA) , formado por la acumulación de algas , polen , ceras de esporas y células bacterianas , los ácidos iso y anteiso del C(13) al C(18). Philp et al., (1978) , identifican en los sedimentos de Laguna Guerrero , los ácidos iso y anteiso C(14) y C(15) , junto con el ácido isoprenoide C(17) .

Existen pocos datos bibliográficos sobre la presencia de ácidos ramificados en los carbones . Siefert (1975) y Chafee et al., (1974) , encuentran en lignitos australianos los ácidos iso-C(17), iso-C(15), anteiso-C(15), iso-C(17) y anteiso-C(17).

En los saponificables de las ceras del lignito PGR , se han identificado ácidos ramificados con 15 , 17 y 19 átomos de carbono , aumentando el contenido total de los mismos desde la cera del B-1 a la del B-3 .

Los espectros de masas de los ésteres metílicos de ácidos grasos normales , iso y anteiso son muy similares . Como la estructura no puede deducirse consecuentemente por mínimas diferencias en la intensidad de los iones fragmentados , se ha adoptado el criterio de identificarlos

por diferencias de tiempo de retención cromatográfico.

En la cera del B-1 , se han encontrado los ácidos ramificados C(17) y C(19) . El ácido C(17) presenta un fragmentograma (figura , IV.7) con picos en m/e : 88 , 101 , 157 , 55 , 43 , 41 284 , que corresponde a una ramificación en la posición 2-metil (Ryhage y Stenhagen , 1963), aunque

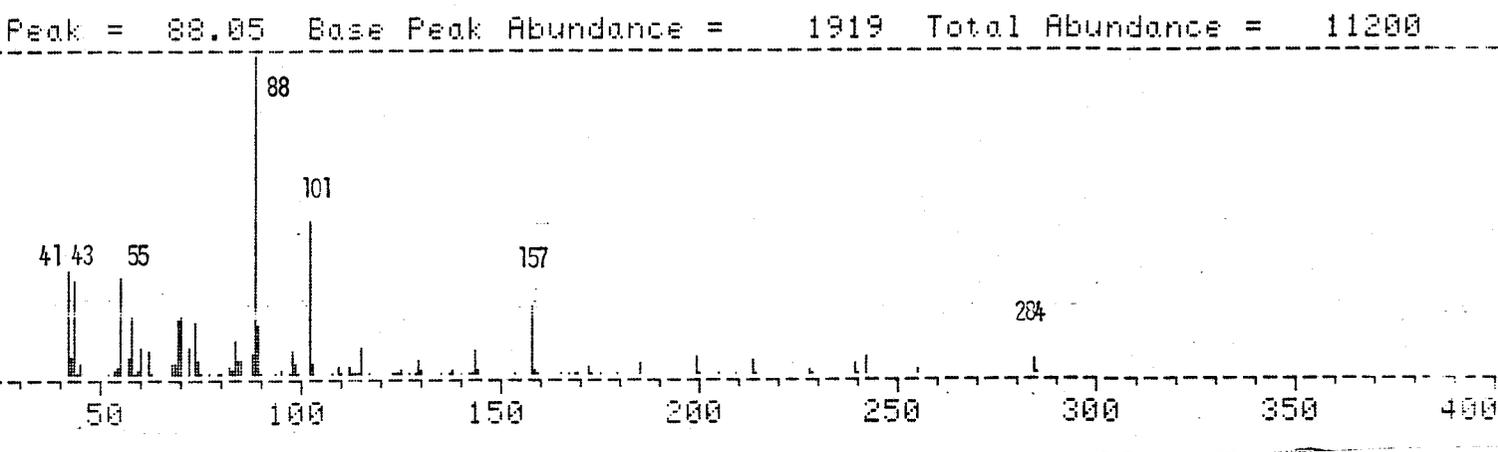
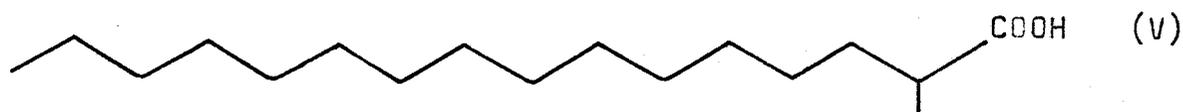
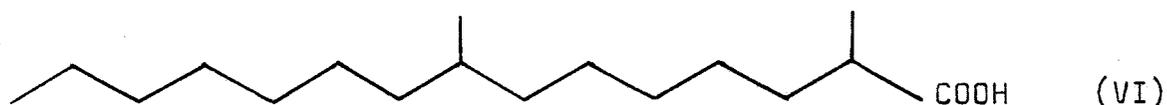


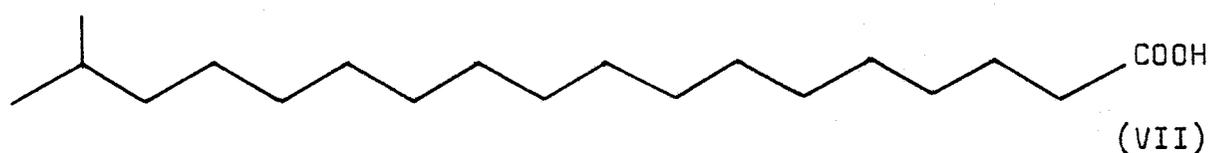
Fig., IV.7. Espectro de masas del ácido ramificado C(17)

no puede descartarse una posible segunda ramificación en la posición 8-metil (Stenhagen , 1968) como sugiere la elevada abundancia del fragmento m/e 157 . Por tanto , podría tener las estructuras (V) ó (VI) .

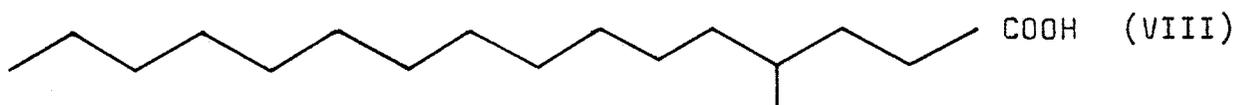




El ácido ramificado C(19) , presenta una fragmentación similar a la de los ácidos de cadena normal (m/e: 74 , 87 ...) , pero su tiempo de retención , inferior al que tiene el n-C(19) , coincide con el iso-C(19) (VII) (Stenhagen , 1968) .



En la cera del B-2 , se encuentran dos ácidos ramificados con 17 átomos de carbono y uno con 19 átomos de carbono . De los dos ácidos ramificados C(17) , uno es del tipo 2-metil , y el otro tiene una fragmentación con picos a m/e: 87 , 74 , 43 , 57 , 284 (figura IV.9) , característica de un ácido que tiene una ramificación en la posición 4-metil (VIII) (Ryhage y Stenhagen , 1963) .



El ácido ramificado (19) tiene una estructura molecular similar a la definida anteriormente en la cera del B-1.

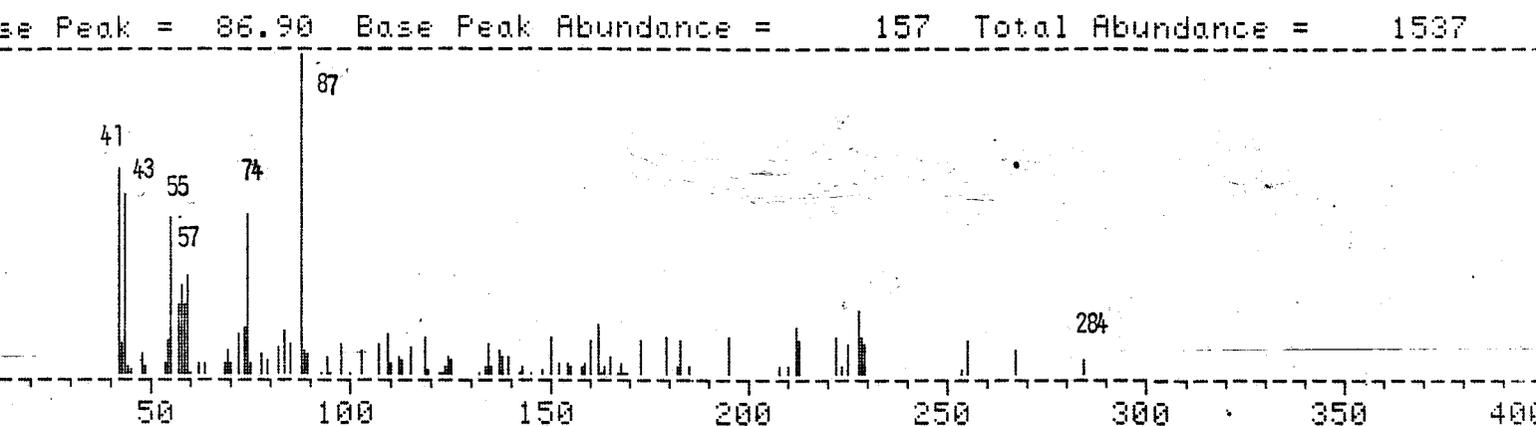
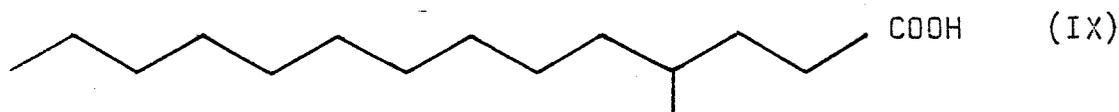
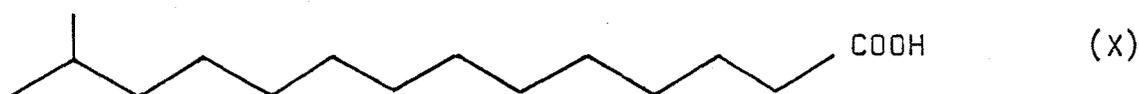


Fig. IV.9 Espectro de masas del ácido ramificado C(17)

En la cera de B-3 , se han encontrado dos ácidos ramificados C(15), dos ácidos ramificados C(17) y uno C(19) . De los dos ácidos ramificados C(15) , uno tiene una fragmentación m/e: 87 , 74 , 101 , ...256 , que puede corresponder a un ácido con al menos una ramificación en la posición 4-metil (IX) . El otro ácido ramificado C(15) es del tipo "iso" (X), aunque pudiera tener , por la fragmentación mostrada , otras ramificaciones en la cadena . Los dos ácidos ramificados C(17) y C(19) tienen características idénticas a los definidos anteriormente en la cera del B-1.





En resumen , las ceras del lignito contienen dos tipos de ácidos ramificados , los de tipo iso y los que poseen ramificaciones en las posiciones 2-metil y 4-metil . Es posible que estos ácidos posean además de las ramificaciones mencionadas , otras ramificaciones en la cadena , propias quizás de la distribución típica isoprenoidea . En este caso , su origen diagenético se encontraría en la molécula del fitol, como sugieren Philp et al., (1978).

En definitiva , la presencia de ácidos ramificados en las ceras puede explicarse de dos formas. Por un lado los ácidos ramificados iso serían representativos de la acción de las bacterias en el sedimento (Simoneit et al., 1979 ; Kates et al., 1965) y , por otro los que tienen ramificaciones a lo largo de la cadena procederían del fitol, alcohol que se forma por hidrólisis de la clorofila bajo condiciones ácidas o enzimáticas (Treibs, 1934) y que posteriormente sufriría una reducción catalítica para dar lugar al dihidrofitol (XI) (figura IV.10) , aislado por Sever y Parker (1969) de algas , sedimentos recientes y sedimentos antiguos . Finalmente , el dihidrofitol se oxidaría, convirtiéndose en ácido fitánico (XII) , el cual por vías oxidativas , favorecidas por el aumento de temperatura y presión de la etapa diagenética tardía , previa a la carbonización , originaría ácidos grasos ramificados de tipo isoprenoide , con un número de átomos de carbono inferior a 20.

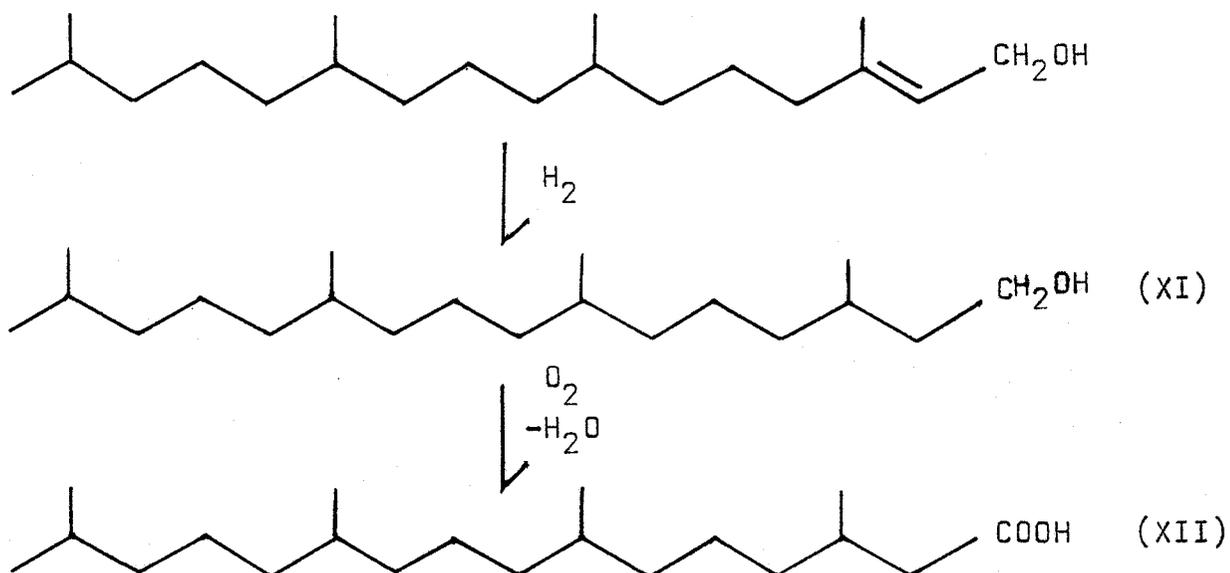


Fig., IV.10 .-Ruta de formación del ácido fitánico

La presencia de ácidos ramificados isoprenoides en los sedimentos , también se ha explicado a partir de compuestos diferentes al fitol. Así, Douglas et al., (1966), indican que la presencia de los ácidos isoprenoides en las pizarras en las pizarras bituminosas de Green River , puede estar relacionada con las llamadas menaquinonas , compuestos identificados en las bacterias , que presentan cadenas insaturadas de C(20) a C(45) átomos de carbonos . Cason (1965) explica la presencia de ácidos ramificados en el petróleo , sugiriendo para ellos un posible origen en las alteraciones diagenéticas de los carotenoides de los cloroplastos de las plantas superiores , bacterias , algas y hongos .

Ácidos monoinsaturados

Los ácidos mono y poli-insaturados , son componentes abundantes de los organismos vivos (Eglinton y Hamilton, 1967 ; Jeffries, 1972 ; Johnson y Calder , 1973) . De todos los ácidos monoinsaturados los más abundantes son los C(14:1) , C(16:1) y C(18:1) . Parker y Leo (1965) y Parker et al (1967) identifican los tres ácidos en el fitoplancton, en bacterias y en algas . En otros organismos el rango se amplía de C(16) a C(24) , como es el caso de los acuáticos , o bien , en ceras y aceites de semillas en los que el rango varía de C(10) a C(34) . Ácidos insaturados también se han identificado en otros medios , como suelos , sedimentos y carbones . Khainskii (1964) , comprueba la presencia de los ácidos oléico y eláidico en la materia orgánica del suelo . Philp et al. (1978) , encuentran los ácidos C(16:1) , C(18:1) , C(18:2) y C(18:3) en la capa superficial de sedimentos de Laguna Guerrero , disminuyendo su contenido con la profundidad del sedimento . Leo (1966) , detecta los ácidos C(16:1) y C(18:1) en los sedimentos de pizarras bituminosas . Igualmente, Burlingame et al., (1968), identifican del C(5:1) al C(18:1) en un bitúmen extraído de la formación Green River . Chaffee et al. (1981) , detectan los ácidos C(16:1) y C(18:1) en los carbones pardos australianos .

En los histogramas de la figura IV.11 , se presentan las distribuciones de ácidos monoinsaturados encontrados en las ceras de los B-1 , B-2 y B-3 .

En los tres casos , se han identificado los ácidos C(14:1) , C(16:1) y C(18:1) , siendo la cera del B-3 la que presenta una ligera mayor abundancia de los mismos .

La procedencia de los ácidos monoinsaturados , es difícil de determinar , pues no son buenos " marcadores

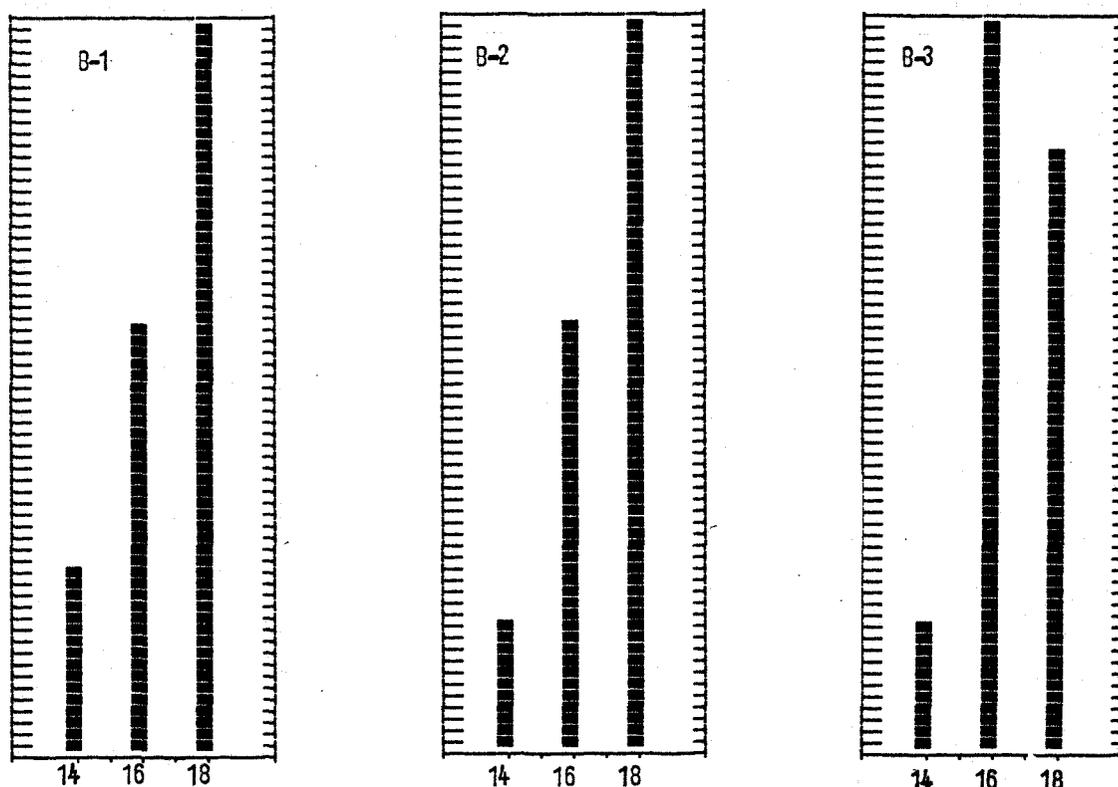


Fig.,IV.11 Distribución de ácidos monoinsaturados en las ceras de los bitúmenes B-1, B-2 y B-3 .

biológicos", dada su extraordinaria susceptibilidad para la degradación y el amplio espectro de organismos que los contienen .

No obstante , no deja de ser sorprendente la persistencia de los ácidos monoinsaturados en los sedimentos en general y en los carbones en particular , ya que estos compuestos suelen ser fuente , vía hidrogenativa o de alteración metabólica , de muchos de los ácidos grasos de cadena normal , identificados en los sedimentos . La disminución de estos ácidos insaturados con la profundidad del sedimento , es quizás , la forma más evidente de alteración diagenética (Leo y Parker ,1966 ; Brown et al., 1972 ; Nissenbaum y Kaplan , 1972) . Rhead et al.,(1971) demuestran que el ácido C(18:1) marcado , inyectado en un sedimento de estuario , se degrada rápidamente (11 días) , recogién dose

sólo el 12 % del mismo entre los ácidos y alcoholes grasos aislados . Según esta experiencia sería difícil sostener la hipótesis de que los ácidos grasos monoinsaturados se transforman durante la diagénesis , por vía hidrogenativa , en sus correspondientes ácidos saturados . Dada la rapidez con que se transforman los ácidos grasos insaturados , su presencia en sedimentos , como las pizarras bituminosas de Green River (Siefert , 1975) , los vegetales fósiles de Nyssa Fissilis (Hohn y Meinschein, 1977) y los bitúmenes de carbones pardos australianos (Chafee et al., 1981) , sugiere que las condiciones diagenéticas no han sido lo suficientemente importantes como para alterar totalmente el contenido de ácidos grasos monoinsaturados. Igualmente la presencia de estos ácidos grasos en las ceras del lignito , puede significar que en éste existe un material en etapa de diagénesis inicial o intermedia, es decir , poco alterado diagenéticamente , como anteriormente se sugirió.

IV.1.3.1.2 INSAPONIFICABLES

Las fracciones insaponificables de las ceras están constituidas por una serie de compuestos insolubles en la fase hidro-alcohólica de la saponificación , siendo extraídos con éter etílico tras acidificación de dicha fase . Entre las sustancias más características que integran estas fracciones hay que destacar a los hidrocarburos saturados de cadena lineal , parafinas , que por su estructura molecular son buenos "marcadores biológicos" . Acompañando a estos compuestos , se encuentran alcoholes alifáticos de alto peso molecular , cetonas , cicloalcanos y otros . El cromatograma de la figura IV.12 puede considerarse típico de las fracciones insaponificables .

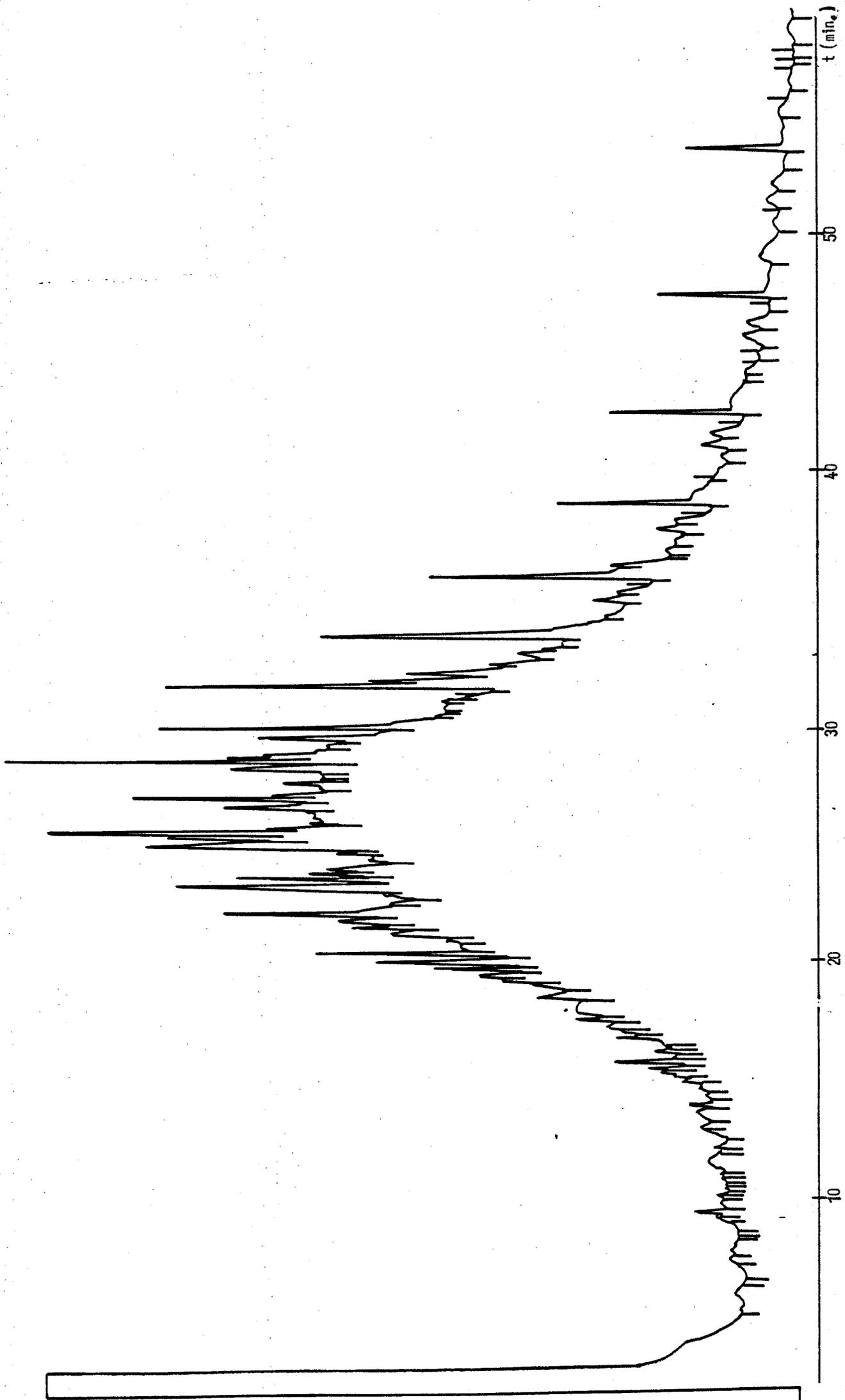


Fig., IV.12 Cromatograma de la subfracción insaponificable de la cera del bitumen B-2.

En este trabajo no se ha abordado el estudio de la serie de alcoholes alifáticos de alto peso molecular por su escaso interés como "marcadores biológicos" y además, por las diferentes dificultades experimentales que su investigación plantea (Wollrab et al., 1963).

Hidrocarburos saturados de cadena normal (n-alcanos)

Es muy frecuente el estudio de estos compuestos en organismos y muestras geológicas, por lo que existen sobre los mismos una amplia bibliografía.

En los organismos vivos existe generalmente una preponderancia de n-alcanos con número impar de átomos de carbono, y por tanto, la distribución de los mismos tiene un IPC muy elevado. Eglinton et al., (1962), analizando la fracción lipídica de plantas superiores, identifican una serie de hidrocarburos saturados de cadena normal en el rango n-C(23) a n-C(36), con los n-C(29), n-C(31) y n-C(33) como preferentes, alcanzando un IPC de 13.5. Clark (1967), estudiando lípidos de algas, aísla e identifica una serie de n-alcanos en el rango n-C(13) a n-C(19), con un IPC elevado. Clark y Blumer (1967), ponen de manifiesto que la cuantificación de los hidrocarburos de cadena lineal tiene un gran valor taxonómico. Así, un predominio del n-C(17) en las parafinas de las algas, indica una mayor contribución de las algas cianofíceas, mientras que una abundancia del hidrocarburo n-C(15), indica una mayor influencia de las algas pardas. En la fracción cética de los microorganismos, el rango de hidrocarburos lineales identificados es de n-C(18) a n-C(33), con una preferencia para los n-C(25), n-C(29) y n-C(33) (Clark, 1966). En la fracción neutra del bitumen de un

podzol , el rango de las parafinas es de n-C(20) a n-C(33), con una preferencia para los hidrocarburos n-C(27), n-C(31) y n-C(33) y un IPC de 8.95 (Fustec-Mathon et al., 1977) .

En composts producidos a partir de residuos sólidos urbanos, se encontró un rango de n-alcenos de n-C(12) a n-C(32), con predominancia del n-C(27) y valores de IPC próximos a la unidad (González-Vila et al., 1982).

En sedimentos recientes, el rango de hidrocarburos identificados depende de la profundidad del sedimento. Así , en la capa superior de un sedimento lacustre , el rango es de n-C(17) a n-C(35) , con preferencia del hidrocarburo n-C(17) y un IPC de 16.3 , mientras que en una capa más inferior el rango es de n-C(20) a n-C(33) , con el hidrocarburo n-C(27) como prominente y un IPC de 3.6 (Philp et al , 1978).

En general, el rango encontrado por Robinson et al., (1965) para los sedimentos antiguos es de n-C(16) a n-C(34) , siendo los hidrocarburos de elevado peso molecular los más abundantes y con valores de IPC comprendidos entre 1.43 y 1.25.

Al igual que en los sedimentos, en los carbones también se han estudiado series de hidrocarburos de cadena lineal con en fin de determinar la fuente original de los materiales depositados . Es frecuente encontrar datos bibliográficos referentes a la presencia de hidrocarburos en carbones subbituminosos . Por el contrario , el estudio de estos compuestos en los carbones pardos ha merecido menor atención . Allan y Douglas (1977) , analizando vitrinitas y esporinitas de carbones subbituminosos , encuentran n-alcenos en el rango n-C(17) a n-C(32) , con predominio de los comprendidos entre n-C(17) y n-C(21) , alcanzando valores de IPC entre 1.56 y 1.07 . Brooks y Smith (1967), estudiando los bitúmenes de carbones pardos australianos , identifican una serie de hidrocarburos en el rango n-C(21) a n-C(32) , con valores de IPC de 3.5 .

En los histogramas de la figura IV.13 , se muestran las distribuciones cuantitativas de los hidrocarburos alifáticos de cadena normal encontradas en las ceras de los bitúmenes del lignito de PGR . La concentración total de los mismos disminuye desde la cera del B-1 a la cera del B-3.

En las tres ceras , el rango de n-alcenos identificados es el mismo , de n-C(18) a n-C(31) , pero existen algunas diferencias entre ellas en cuanto a la distribución cuantitativas de los mismos y los valores de IPC . Así , mientras en B-1 y B-2 el orden de preferencia de los homólogos más abundantes es $n-C(23) > n-C(21) > n-C(25)$, en la cera del B-3 el orden es $n-C(23) > n-C(24)$.

El rango de n-alcenos en las ceras del lignito de PGR, con predominio de homólogos superiores ($> n-C(20)$) , sugiere una importante contribución en su origen de hidrocarburos de plantas superiores , aunque además de la influencia de éstas , existe probablemente otra , menos importante , de organismos inferiores que explicaría la presencia de los n-alcenos de bajo peso molecular (Clark ,1966) .

El hecho de que las plantas superiores tengan como hidrocarburos más prominentes los n-C(29) , n-C(31) y n-C(33) y que los de las ceras del lignito sean los n-C(23) , n-C(25), puede explicarse por un proceso suave de alteración diagenética , ya que las vitrinitas de los carbones subbituminosos , originadas a partir de las plantas superiores y más alteradas diagenéticamente que los lignitos , presentan como hidrocarburos prominentes , los comprendidos entre n-C(17) y n-C(21) .

Los valores de IPC de los n-alcenos de las ceras del lignito de PGR (de 1.5 a 2.1) están comprendidos entre los que muestran los sedimentos recientes (3.6 a 6.6) y los de sedimentos antiguos , próximos a la unidad . También este parámetro indicaría que el lignito PGR , no ha sufrido

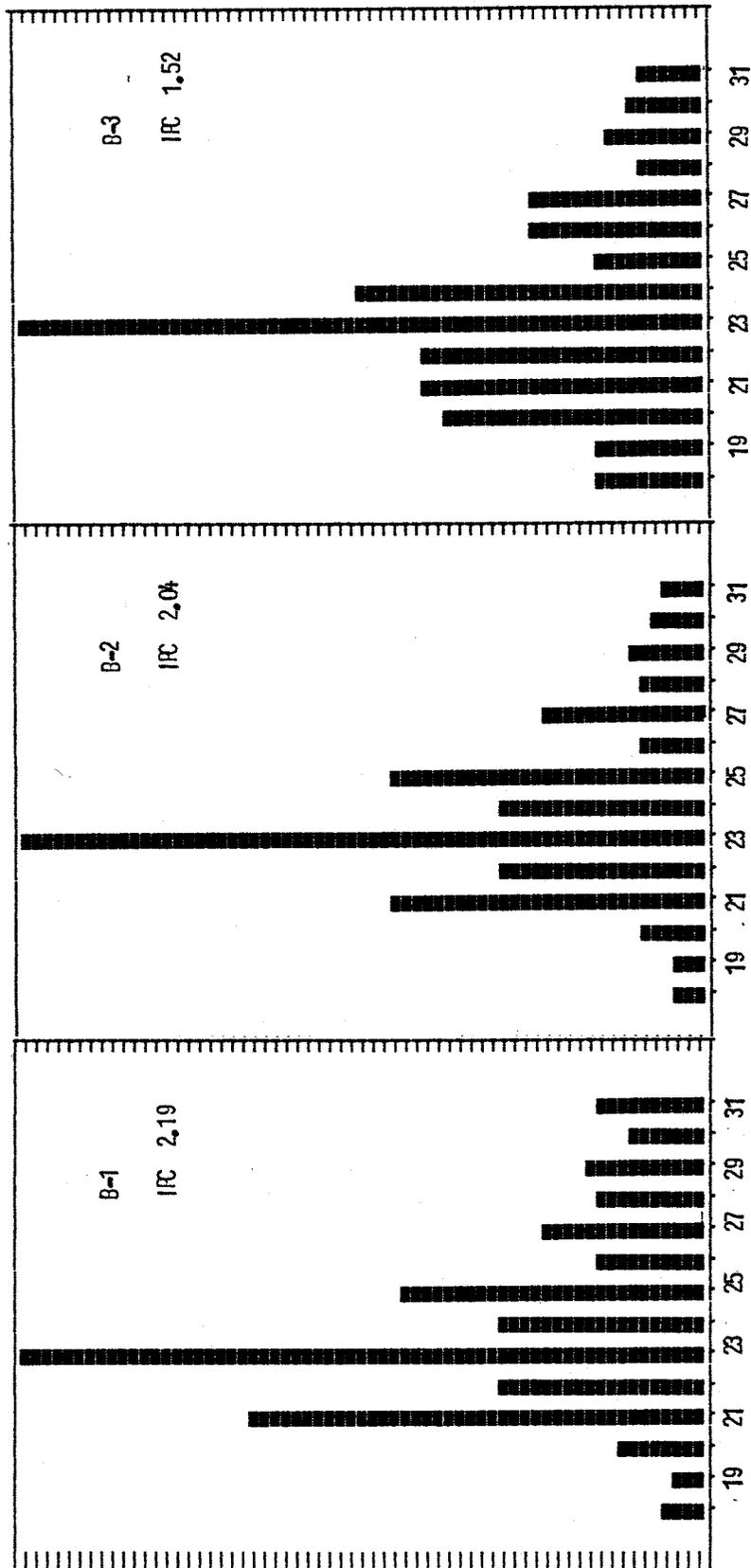


Fig., IV.13 Distribución relativa de n-alcenos en las ceras de los bitúmenes B-1, B-2 y B-3.

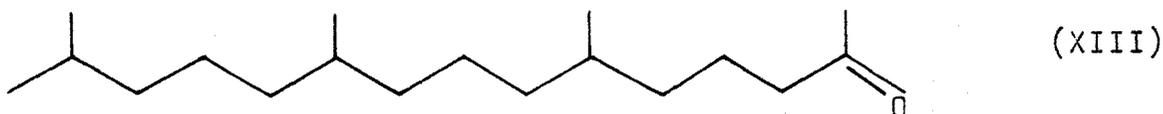
una profunda alteración diagenética , bien porque las condi ciones de formación han sido suaves , o bien , porque es un depósito reciente y no ha transcurrido el tiempo sufi- ciente para provocar grandes alteraciones en la materia original . Como ya se dijo en la introducción , los estudios palinológicos realizados en la parte superior del yacimieno del lignito PGR (Medus , 1965) permiten asignarle una edad co rrespondiente al Mioceno Superior-Pleistoceno , es decir , una antigüedad superior a la considerada para sedimentos re- cientes e inferior a la de sedimentos antiguos.

Cetonas

Las cetonas constituyen otro grupo de compuestos aisl ados en las ceras de los bitúmenes del lignito PGR . No son muy frecuentes los estudios sobre la presencia de ce- tonas en medios tales como suelos , turbas , carbones , se- dimentos recientes y antiguos , debido quizás a su escasa abundancia en las ceras de las plantas superiores , donde ejercen una acción protectora , y a su facilidad de alteraci ón diagenética , por la cual las cadenas cetónicas de al- to peso molecular pasan a cadenas de bajo peso molecular (Moucawi et al. , 1981) . Morrison y Bick (1966) , identifi caron por primera vez en un suelo y en una turba , metil- cetonas de cadena larga . El rango de cetonas encontrado fue de C(17) a C(33) , con C(25) y C(33) como más prominentes , y con un predominio del número de átomos de carbono impar sobre par .

La presencia de la cetona de tipo isoprenoide C(18) en sedimentos recientes (Simoneit , 1974 ; Ikan et al. , 1973) ha sugerido a Brooks et al. , (1978) que ésta tenga su posible

origen en el fitol , que por oxidación biológica o química produce la cetona isoprénica C(18), (XIII).



Ikan et al. (1960) , identifican en la fracción insaponificable de un extracto de un lignito escocés , una cetona triterpénica de tipo esteroide .

Martín y Saíz (1978) , identificaron una serie de cetonas en los productos de oxidación con permanganato potásico en medio básico de ácidos húmicos extraídos del lignito PGR.

En la fracción insaponificable de la cera del B-1 , se han identificado las cetonas C(17) , C(21) , C(23) y C(25) en una proporción muy pequeña . El espectro de masas de la cetona C(17) (figura IV.14) presenta fragmentos a m/e: 43 , 58 , 59 , 55 , 71 , 85 , 254 . Dicha fragmentación es insuficiente para definir con precisión la estructura de la cetona . Budzikiewicz et al., (1967) , indica que las metilcetonas tienen una fragmentación m/e: 43, 57, 71, 85 ... con una posible participación del m/e:58, en un 50 % con respecto al pico base . Sin embargo , según el catálogo de la "EPA/NIH Mass Spectral Data Base " el fragmentograma de la figura IV.14 se corresponde con la 2-heptadecanona . Similar razonamiento se puede ofrecer para los espectros de masas de las demás cetonas aisladas , y por tanto se considerarán como metilcetonas .

Las metilcetonas identificadas pueden proceder directamente de las plantas superiores , pues las condiciones diagenéticas de formación de este lignito no fueron probablemente suficientemente drásticas , como ya se ha expuesto , o bien , pueden formarse por vías donde intervie-

nen oxidaciones bacterianas, que podrían ocurrir en la diagénesis inicial , a partir de parafinas. Foster (1962), expone otra posible vía de formación de las metilcetonas identificadas en las pizarras de Green River , indicando que determinados microorganismos actúan sobre los ácidos grasos produciendo una β - oxidación seguida de una descarboxilación.

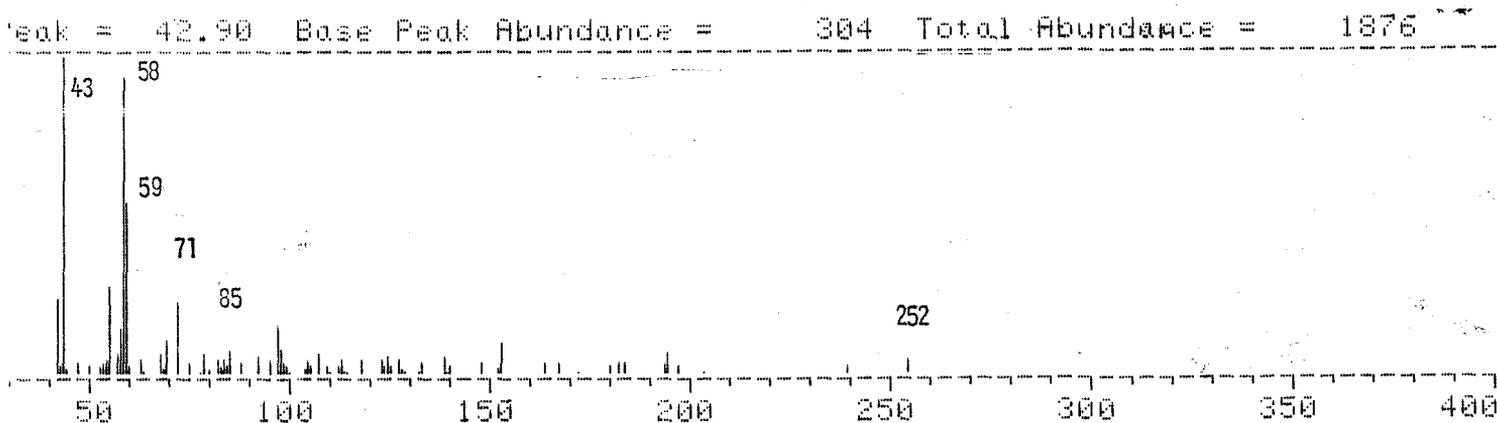


Fig. IV.14 .Espectro de masas de la cetona C(17)

Cicloalcanos

En la fracción insaponificable de la cera del B-1 , se han encontrado también pequeñas cantidades de cicloalcanos . Estos se encuentran , junto con los ésteres alquílicos, cetonas , hidrocarburos normales , iso y ramificados en las ceras de las plantas superiores , como anteriormente se ha mencionado (Mazliak, 1963). Al igual que las cetonas, los cicloalcanos no han sido muy estudiados en los suelos , turbas, sedimentos y carbones . No obstante , Ogner y Schnitzer ,

(1970) , identificaron ciclohexanos en pequeñas cantidades en los extractos con solventes orgánicos de ácidos fúlvicos de un podsol. De igual manera , Anders y Robinson (1971) , encontraron una serie de ciclohexanos isoprenoides, del $C_{13}H_{26}$ al $C_{40}H_{80}$ en un bitumen de sedimento antiguo. Estos compuestos proceden, sin duda, de los carotenoides contenidos en organismos fotosintetizadores y en otros que no lo son.

Las fórmulas moleculares de los tres cicloalcanos aislados de la cera del B-1 son : $C_{13}H_{26}$, $C_{17}H_{34}$, $C_{18}H_{36}$. El espectro de masas del $C_{18}H_{36}$ (figura , IV.15) , característico también de los demás cicloalcanos , presenta fragmentos a m/e : 43 , 57 , 69 , 97 , 252 y según el " Mass Spectral Data " , tiene una estructura de ciclohexano isoprenoide (XIV) .

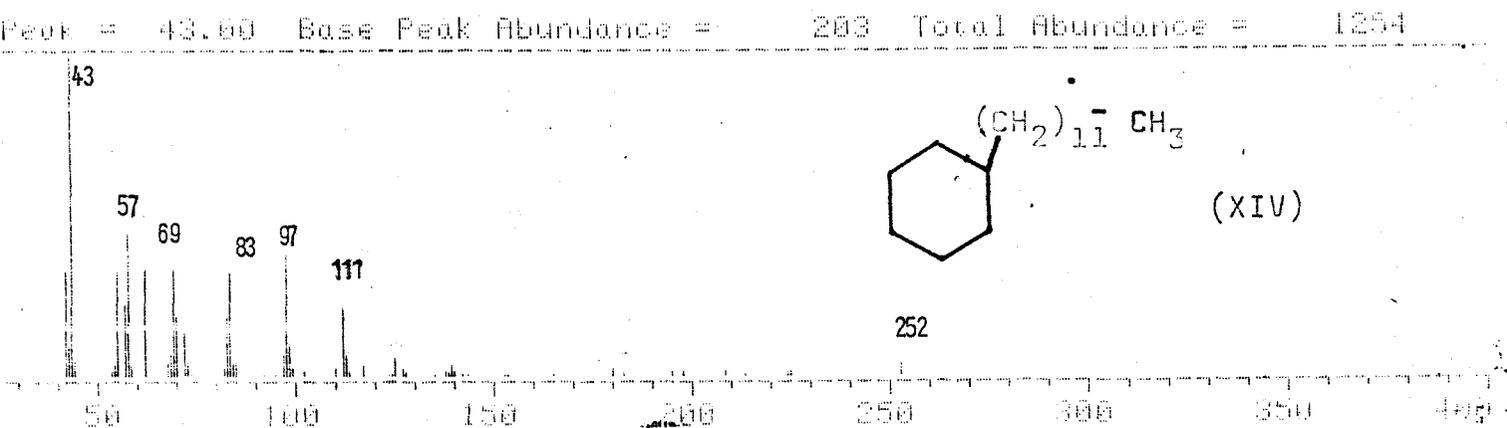


Fig. IV.15 Espectro de masas del cicloalcano $C_{18}H_{36}$

IV.1.3.2 .- ESTUDIO DE RESINAS

La naturaleza de los compuestos que se encuentran en estas fracciones dependen del tipo de material geoquímico y de las técnicas de separación elegidas . En este trabajo , las fracciones resinas obtenidas por el método de Wollrab y et al. , (1963) , presentaban tal complejidad y heterogeneidad que fue necesario un posterior fraccionamiento por cromatografía de adsorción , mediante una secuencia de disolventes de polaridad creciente (página 44) . Para facilitar la discusión de los diferentes componentes aislados e identificados por CG-EM en cada una de las fracciones , se agrupan el total de ellos por series homólogas de acuerdo con la tónica mantenida a lo largo del trabajo , en vez de estudiar por separado cada una de las fracciones .

Ácidos grasos saturados de cadena lineal

Junto con los n-alcanos , constituyen los componentes mayoritarios de las resinas . Se enriquecen particularmente en la subfracción de cloroformo-etanol-ac. acético , de la que se presenta un cromatograma significativo (figura IV.16) .

Los histogramas de la figura IV.17 muestran las distribuciones relativas de los ácidos grasos saturados de cadena lineal , que han sido identificados en las resinas de los bitúmenes B-1 , B-2 y B-3 . El rango de ácidos grasos en las tres fracciones es de C(12) a C(24) , con preponderancia de los ácidos C(16) y C(18) , aunque en proporciones distintas en cada una de las fracciones . Las tres , presentan una mayor proporción de ácidos de número par de átomos de carbono

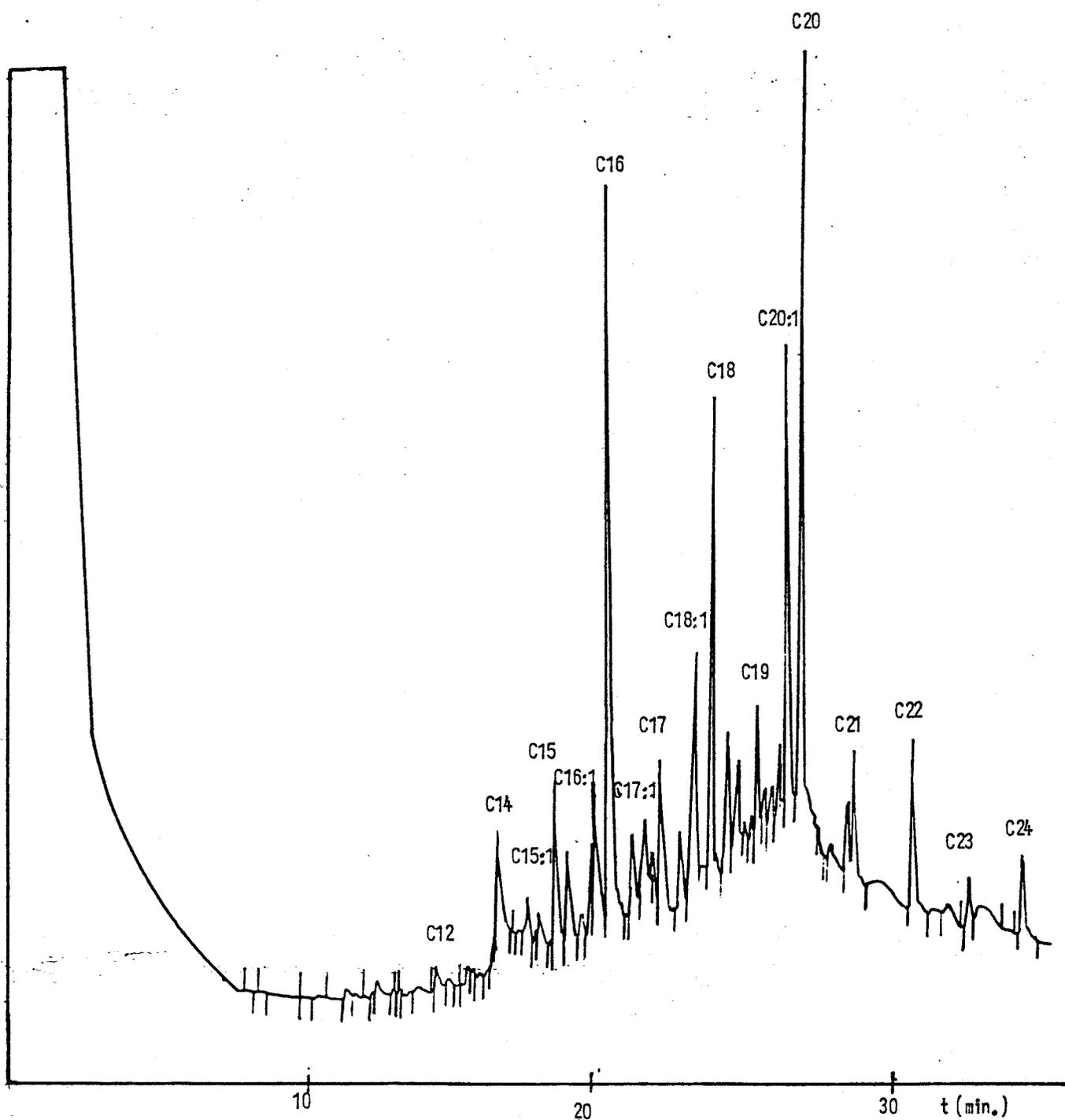


Fig., IV.16 Distribución de ácidos grasos en la subfracción cloroformo:etanol:ácido acético de la resina del bitumen B-1.

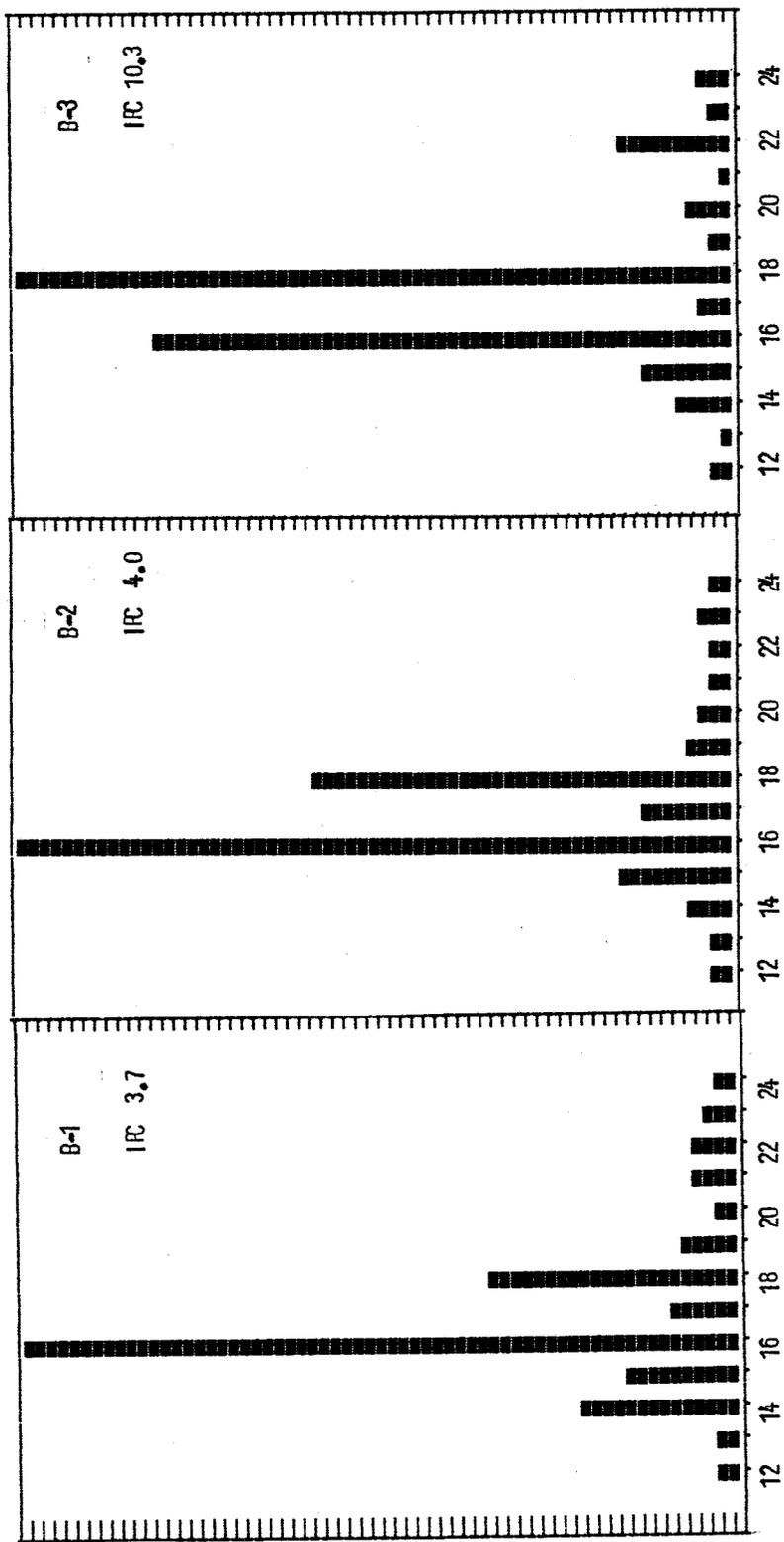


Fig., IV.17 Distribución de ácidos grasos de cadena normal en las resinas de los bitúmenes B-1, B-2 y B-3.

sobre los de número impar , por lo que el IPC es relativamente elevado , pasando de 3.7 en la resina del B-1 a 10.3 en la del B-3 . En general el contenido total de los ácidos grasos disminuye desde la resina del B-1 a la del B-3 .

Aunque los diferentes ácidos grasos fueron identificados como metil ésteres porque las subfracciones fueron derivatizadas con diazometano antes de su estudio por CG-EM , todos ellos existen en estado libre , es decir , no esterificados , lo que les diferencia de los encontrados en las ceras que se encuentran ya de por sí en forma de ésteres . Además , el rango encontrado en las ceras fue de C(12) a C(30) .

De acuerdo con la discusión realizada sobre posibles orígenes de los ácidos grasos (página 78) , los encontrados en las fracciones de resinas , podrían provenir de productos de síntesis de organismos , o bien de sustancias metabolizadas por éstos .

El aumento de los valores de IPC de los ácidos grasos desde la resina del B-1 hasta la del B-3 , es debido a una disminución gradual de los ácidos grasos de número impar de átomos de carbono . Como el contenido de estos ácidos es , en general , pequeño en los organismos , salvo en las bacterias , cabe pensar , que el inferior valor de IPC que muestra la resina del B-1 es debida a una mayor influencia bacteriana en la génesis de los primeros bitúmenes extraídos .

Ácidos monoinsaturados

En las tres resinas , se han identificado los ácidos monoinsaturados C(14:1) , C(16:1) y C(18:1) , con predominio de éste último , sobre los dos anteriores .

Se ha encontrado además en la fracción resinosa de B-3, el ácido C(18:2) .

Como se ha dicho anteriormente , los ácidos grasos mono y poliinsaturados son componentes abundantes de los organismos vivos , lo que hace difícil determinar su procedencia . Pero además , dada su susceptibilidad hacia las oxidaciones bacterianas , se transformarían durante la diagénesis en ácidos saturados de igual o de inferior número de átomos de carbono , con lo que pierden su estructura original , y por tanto no son buenos " marcadores biológicos " .

La presencia de ácidos monoinsaturados en las resinas del lignito PGR , parece indicar que en la formación de éste existieron unas condiciones diagenéticas suaves y , como consecuencia , un insuficiente ataque bacteriano , pués de lo contrario se habrían alterado totalmente los compuestos insaturados (Chafee et al ., 1981) , lo que una vez más confirmaría una hipótesis repetidamente expuesta .

Ácidos ramificados

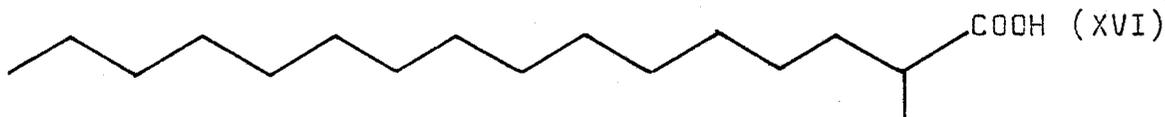
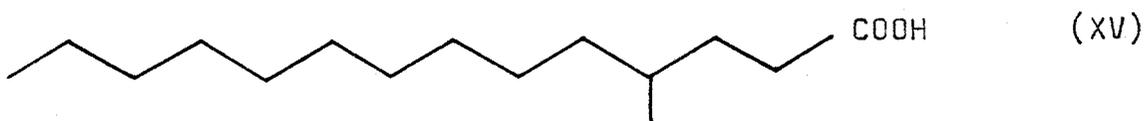
Como se recordará , los ácidos ramificados , principalmente los de tipo isoprenoide y los de configuraciones iso y anteiso , son considerados buenos "marcadores biológicos " .

En el estudio de las tres resinas , se han identificado , en pequeña cantidad , los isómeros iso y anteiso de los ácidos C(15) , C(16) y C(17) . Asimismo , se han encontrado en estas fracciones un ácido de 15 átomos de carbono y dos ácidos de 17 átomos de carbono con otras ramificaciones .

El ácido ramificado C(15) , tiene una fragmentación m/e: 87 , 74 , 101 , del tipo 4-metil (Ryhage y Stenhagen , 1963) , pudiendo presentar otras posibles ramifica-

ciones en la cadena (XV) .

De los dos ácidos ramificados C(17) , uno presenta una fragmentación m/e : 88 , 101 , ... y el otro m/e: 87 , 74 101 , El primero , como se indicó anteriormente en el estudio de las ceras , es del tipo 2-metil , pudiendo tener una segunda ramificación en la posición 8-metil , adoptando la estructura del ácido (XVI) .



El segundo ácido ramificado C(17) es del tipo 4-metil o bien 5-metil , no descartándose la posibilidad de que su molécula presente otras ramificaciones a lo largo de la cadena . Si así fuera , el compuesto más probable sería el ácido (XVII).



Además de estos ácidos ramificados identificados en todas las resinas , en la del B-3 se han encontrado dos ácidos ramificados C(19) . El primero , con una fragmentación (figura , IV.18) con picos en m/e : 88 , 101 que como se indicó anteriormente tiene una ramificación en la posición 2-metil , no descartándose la posibilidad de que

su molécula presente otras ramificaciones en las posiciones 6-metil , 10-metil y 14-metil , adoptando la estructura del ácido norfitánico (XVIII) (Eglinton et al., 1966).

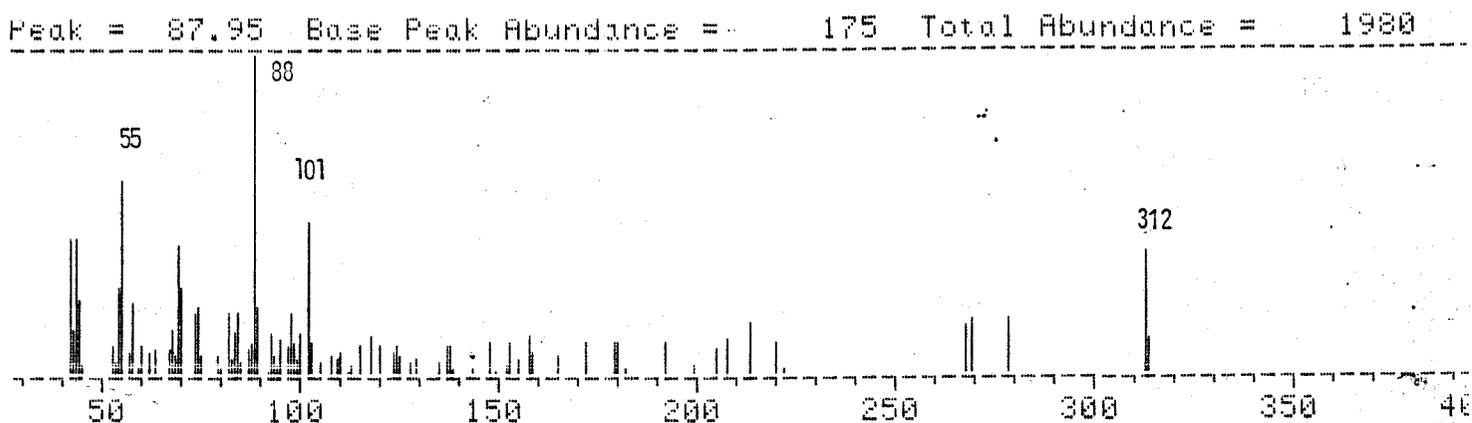
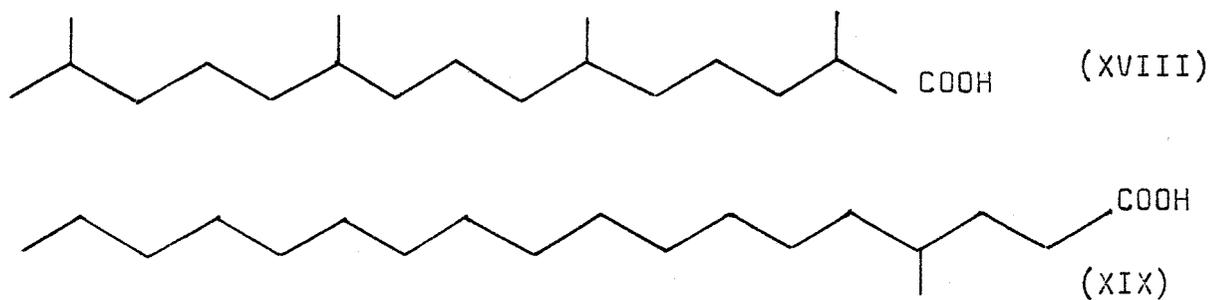


Fig., IV.18 Espectro de masas del ácido norfitánico

El segundo ácido ramificado C(19) que se encontró en la fracción resina de B-3 , es del tipo 4-metil o bien 5-metil , con posibilidad de otras ramificaciones en la cadena (XIX).



La presencia de estos ácidos ramificados en estado libre , de características similares a los identificados en las ceras confirman la influencia de bacterias y plantas superiores en la génesis del lignito .

Hidrocarburos saturados de cadena lineal

Los n-alcanos se enriquecen principalmente en las subfracciones de éter de petróleo, de las que se presenta en la figura IV.19 un cromatograma representativo.

Como muestran los histogramas de la figura IV.20, existen algunas diferencias en la composición de n-alcanos respecto a la encontrada en las ceras. Entre éstas hay que destacar una mayor amplitud de rango y una mayor concentración en las series de n-alcanos de las resinas.

En la fracción resina de B-1, el rango de los n-alcanos es de n-C(15) a n-C(30), con n-C(23), n-C(21), n-C(25) y n-C(27) como más prominentes en orden decreciente y un valor de IPC de 1.74.

En la fracción resina del B-2, la distribución es similar y el valor de IPC es de 1.93, mostrando la fracción resina del B-3 una distribución casi gaussiana con el hidrocarburo n-C(23) como más prominente y una disminución regular en la concentración de los homólogos superiores e inferiores.

Para explicar mejor las diferencias entre las series de n-alcanos en ceras y resinas, es conveniente desdoblar el rango total de los hidrocarburos identificados en las resinas en dos rangos más característicos, de n-C(15) a n-C(20) y de n-C(20) a n-C(30), cuyos valores de IPC se muestran en la tabla IV.7. Los valores de IPC de los n-alcanos de las resinas en el rango n-C(20) a n-C(30), son similares a los valores de las ceras en los respectivos bitúmenes (página 96). Como, además, son similares los especímenes más abundantes, en el rango mencionado, es lógico admitir, en principio, que ambas series alifáticas provienen de las ceras de las plantas superiores. Por otro lado, la concentración en que se encuentran los n-alcanos de las

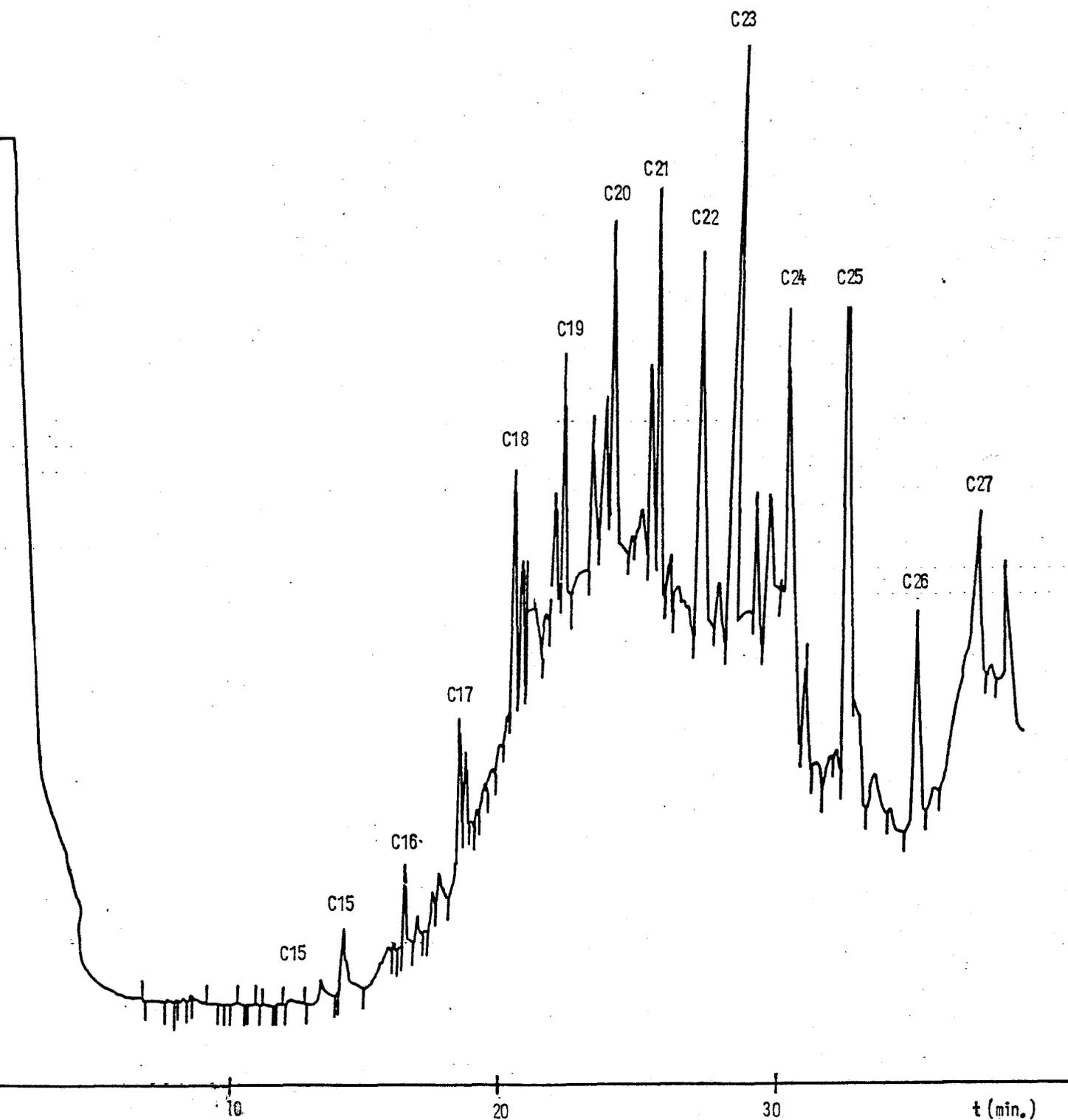


Fig., IV.19 Distribución de n-alcános en la subfracción de éter de petróleo de la resina del B-1.

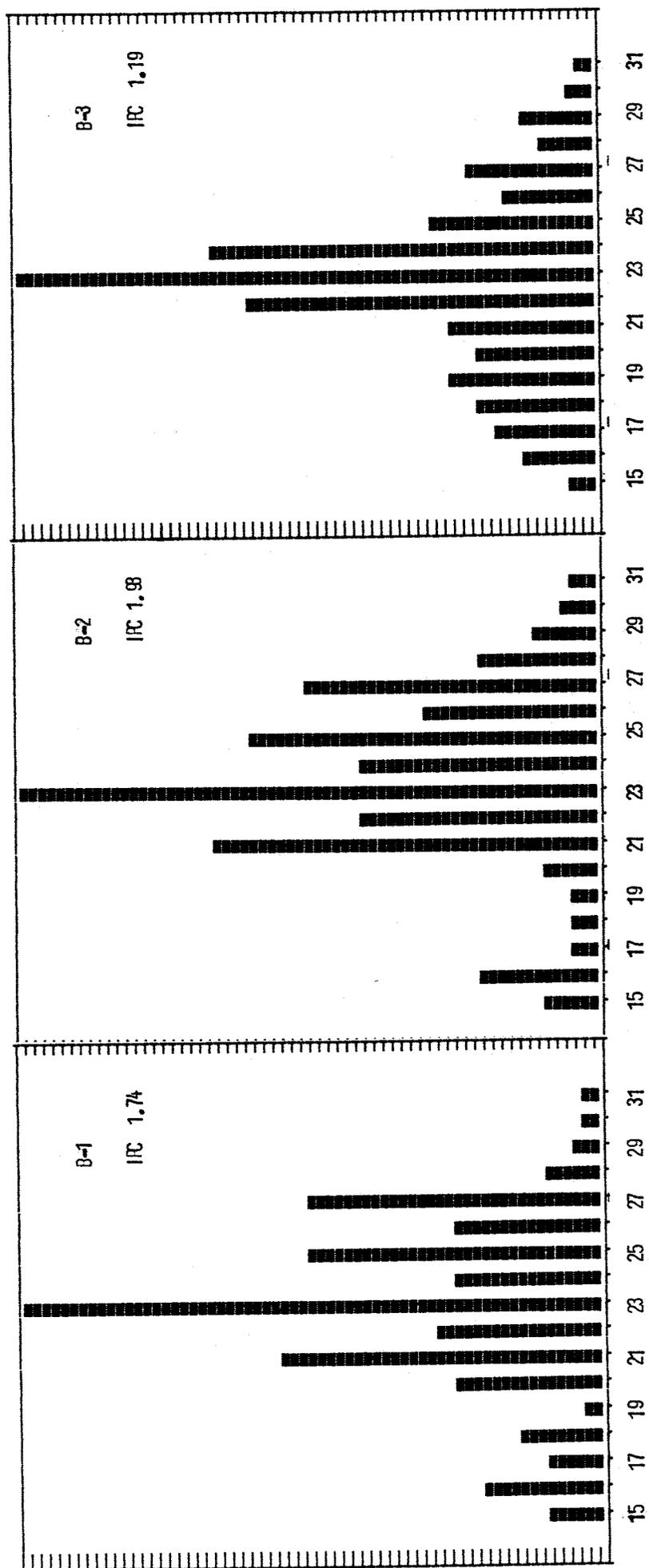


Fig., IV.20 Distribución de n-alcenos de resinas de los bitúmenes B-1, B-2 y B-3

resinas es muy superior a la que existe en las ceras de las plantas superiores . Esto obliga a suponer que además de la

Tabla IV.7

Valores de IPC para hidrocarburos saturados de cadena lineal de las resinas

<u>Resina</u>	<u>Rango</u> <u>C(15)-C(20)</u>	<u>Rango</u> <u>C(20)-C(30)</u>
B-1	0.41	2.03
B-2	0.57	1.93
B-3	0.89	1.63

influencia directa de las plantas superiores hay una contribución de otro tipo a los n-alcanos de las resinas . Esta segunda fuente de hidrocarburos podrían ser los ácidos grasos de cadena superior . Así , si se comparan los histogramas de los ácidos grasos saturados de cadena lineal identificados en las subfracciones saponificables de las ceras (página 75) con los histogramas de los n-alcanos de las fracciones resinas en el rango n-C(20) a n-C(30) , se observa que los ácidos grasos prominentes son C(24) , C(26) , C(28) y C(22) , mientras que los n-alcanos prominentes son n-C(23) , n-C(25) , n-C(27) y n-C(21) . Robinson (1969) , encuentra una relación similar en el estudio de los bitúmenes de varias pizarras bituminosas , llegando a la conclusión de que los

ácidos grasos , por mecanismos biológicos , se convierten en α -cetoácidos , que con pérdida de anhídrido carbónico y reducción del grupo carbonilo se transforman en alcoholes . Estos se deshidratan convirtiéndose en hidrocarburos insaturados que, tras saturarse biológicamente, acaban transformándose en hidrocarburos de cadena lineal . Similares a ésta , existen otras teorías que explican la conversión de los ácidos grasos en hidrocarburos de cadena lineal (Jurg y Eisma , 1964) .

Una segunda diferencia entre los n-alcanos identificados en las ceras y en las fracciones resinas , es la mayor concentración que estas últimas poseen en el rango n-C(15) a n-C(20) . Esto hace suponer que los hidrocarburos contenidos en este rango , procedentes de organismos inferiores, como las algas , han sido enriquecidos fundamentalmente en las resinas (Clark , 1966) .

Hidrocarburos ramificados y cetona C(18)

En general , como se ha indicado anteriormente al estudiar las ceras , los hidrocarburos ramificados no son muy abundantes en la naturaleza , aunque han sido identificados en pequeña cantidad en las ceras de las plantas superiores . Así , las ceras de la rosa petal contienen iso-parafinas , de igual manera que las hojas del tabaco contienen iso y anteiso parafinas (Johns et al., 1966). Hans et al , (1968), detectan la presencia de hidrocarburos ramificados monometil en algas cianofíceas y otros organismos inferiores . Wollrab et al., (1963) , identifican en la cera montana de carbones liptobiolíticos o sapropélicos, hidrocarburos iso y anteiso, y probablemente otra serie del tipo monometil de-

rivados, con el grupo metil cerca de los extremos de la cadena . De igual manera , los hidrocarburos ramificados de tipo isoprenoide , que derivan principalmente del fitol , son difíciles de detectar en los organismos . Así , Blumer y Clark ,(1967) no encuentran fitano en las fracciones lipídicas de algas . Blumer et al., (1964) , identifican pristano (2,6,10,14 tetrametilhexacecano) en los copépodos del fitoplancton marino . Philp et al., (1977), estudiando un sedimento reciente de lago , encuentran un hidrocarburo isoprenoide , el fiteno ., Igualmente , Robinson (1959) , identifica varios hidrocarburos isoprenoides en los bitúmenes de la formación de Green River . Simoneit (1977) , identifica en sedimentos recientes y en aguas marinas , el pristano y el fitano .

Ségún los datos bibliográficos expuestos , es evidente que los hidrocarburos isoprenoides se encuentran en cantidades apreciables en los sedimentos recientes y antiguos , lo que indica que son compuestos formados durante la diagénesis , ya que su presencia en los organismos es escasa . Para justificar aun más esta hipótesis Johns et al. (1966) sugirieron que los hidrocarburos isoprenoides comprendidos entre C(16) y C(19) , proceden por roturas diversas de la molécula del fitol . Así , para formarse el hidrocarburo C(17) , se requieren dos roturas en la molécula de fitol (figura IV.21) , mientras que para la formación de los hidrocarburos C(16) , C(18) y C(19) , sólo es necesario una rotura de la molécula . Esta circunstancia podría explicar la mayor abundancia , en general , de éstos últimos sobre el hidrocarburo C(17) . Igualmente , la persistencia estructural de estos hidrocarburos con respecto al fitol , le confieren una característica que ya se ha mencionado , el que sean buenos "marcadores biológicos " .

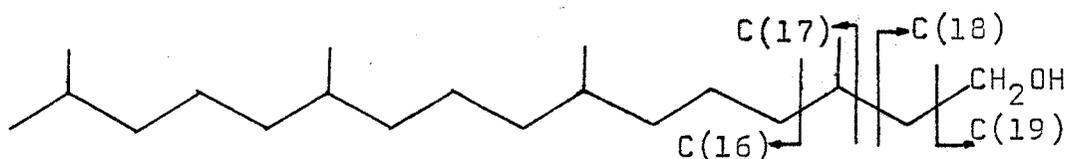


Fig., IV.21 Roturas de la molécula de fitol

En la fracción resina del B-1, se han identificado, con escasa concentración, hidrocarburos ramificados de 16, 17 y 19 átomos de carbono. Por las fragmentaciones que ofrecen sus respectivos espectros de masas no es posible precisar donde se localizan las ramificaciones de la cadena principal.

Por otra parte, es interesante destacar, la elevada abundancia relativa de una cetona de 18 átomos de carbono, en las fracciones resinas de los bitúmenes B-1 y B-2. Su espectro de masas (figura, IV.22) tiene una fragmentación a m/e : 43, 58, 71, 268, y es idéntico al que figura catalogado por el "Eight Peak Index of Mass Spectra", como una cetona isoprénica C(18) (XX). No es extraño encontrar esta cetona en el lignito de PGR, pues existen antecedentes bibliográficos de su identificación en otros medios geoquímicos. Así, Ikan et al. (1973), estudiando la evolución de un sedimento marino encontraron entre otros compuestos, fitol, dihidrofitol, 2,6,10 trimetilpentadecano, pristano, fitano y la cetona isoprénica mencionada. También Brooks (1974), y Brooks et al., (1978) encontraron

dicho compuesto y explican hipotéticamente las relaciones estequiométricas entre el fitol y la cetona isoprénica C(18).

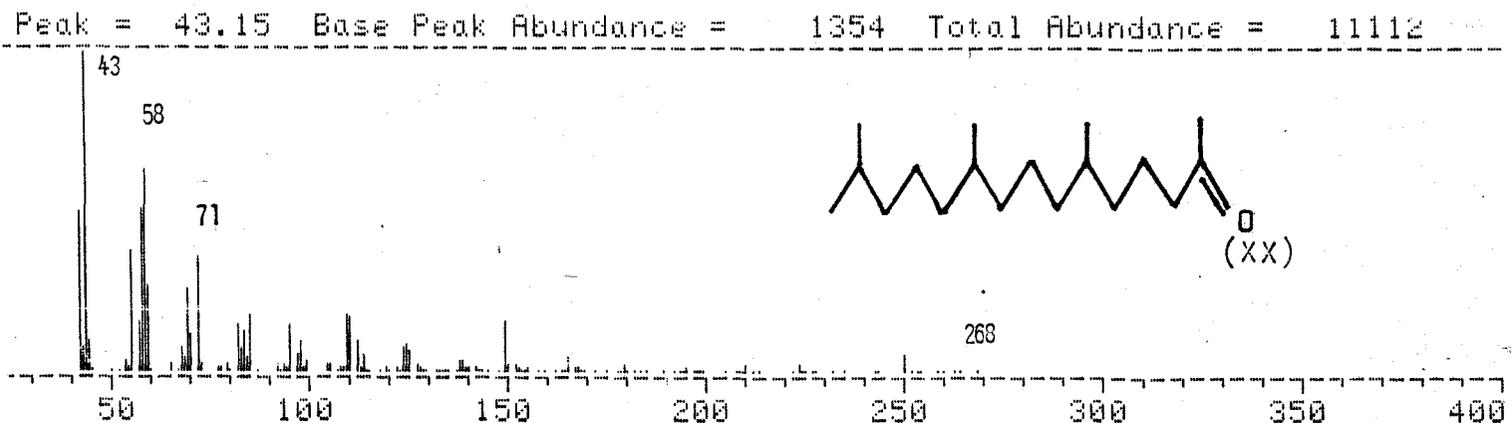


Fig., IV.22 Espectro de masas de la cetona C(18)

La escasa presencia de hidrocarburos ramificados y la abundante concentración de la cetona isoprénica C(18) pueden estar relacionados entre sí. Así al analizar la ruta de formación de la cetona C(18) a partir del fitol (figura, IV.23) debida a Ikan et al. (1973) se puede observar que aquella se origina por vía oxidativa a partir del alcohol, sin que exista continuidad para que en siguientes alteraciones se formen fitano, pristano y otros hidrocarburos ramificados. Por tanto, es posible pensar que las condiciones diagenéticas de formación del lignito además de suaves, han sido muy específicas, de tal modo que han permitido la formación de la cetona C(18) en una concentración elevada, inhibiendo por contra la formación de los hidrocarburos ramificados.

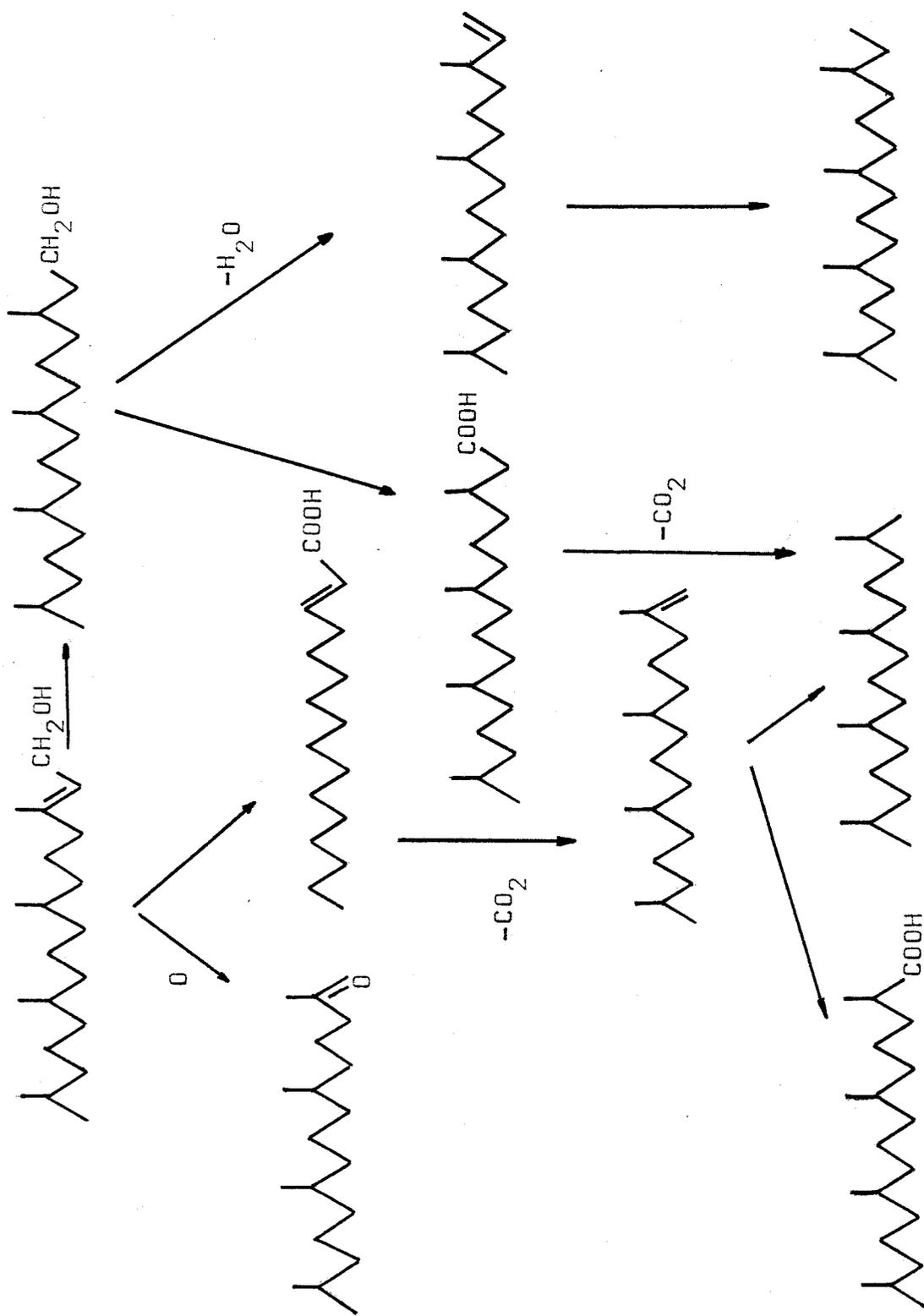


Fig. IV.23 Ruta de formación de la cetona C(18)

Olefinas

La presencia de hidrocarburos insaturados es muy frecuente en los organismos vivos , pero no ocurre lo mismo en los sedimentos y carbones . Esto puede explicarse por la elevada reactividad química de estos compuestos , lo que implica que durante la diagénesis su estructura molecular cambie y , por tanto , no sean buenos "marcadores biológicos" . Clark y Blumer (1967) , sugirieron que las olefinas diterpénicas , acaban aromatizándose durante la diagénesis o bien se convierten en hidrocarburos policíclicos , en una reacción de dismutación . Es posible que , si las condiciones diagenéticas son muy drásticas , acaben crakiéndose y transformándose en hidrocarburos de más bajo número de átomos de carbono . No obstante , se han encontrado derivados olefínicos en algunos sedimentos y carbones . Así, Philp et al.(1978) , identifican en un sedimento reciente , un alqueno diterpénico derivado del fitol ; el fiteno .

Presting y Kreutzer (1965) demuestran la existencia de olefinas de número par de átomos de carbono , en la fracción de hidrocarburos de la cera montana de un bitumen de lignito . Streibl y Sorm (1966) , identifican olefinas en el rango C(11) a C(40) con un doble enlace terminal en la cera montana de un lignito de Bohemia y otros autores (Spence y Vahrman , 1965 ; Vahrman , 1972 ; Chaffe et al. 1981) las detectan en cantidades trazas en extractos directos de carbones .

Normalmente no es posible una caracterización definitiva de olefinas por EM , ya que los isómeros con doble enlace tienden a dar espectros practicamente idénticos . En la figura IV.24 , se muestra un EM típico de una monoolefina , $C_{16}H_{36}$, fragmentada a 70 eV , que está dominado

por iones de fórmula general $C_n H_{2n-1}$ que van declinando en abundancia al incrementar la masa . El ión molecular es más pronunciado que en el análogo saturado (Budzikiewicz et al. ,1967) .

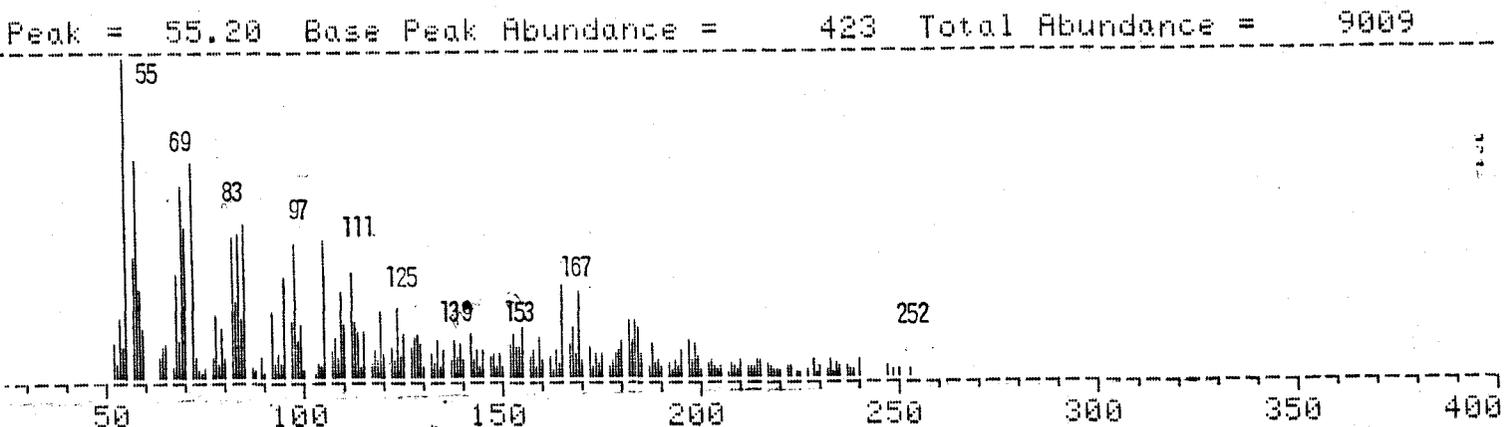


Fig., IV.24 Espectro de masas de la olefina $C_{18}H_{36}$

Se descarta pues que pueda tratarse de otros tipos de compuestos como alcoholes o ciclo-alcanos que presentan EM similares pero con picos de diagnosticos típicos que no aparecen en los compuestos que se han aislado .

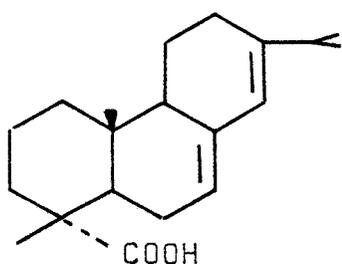
En las fracciones resinas de los bitúmenes B-1 , B-2 y B-3 , se han identificado , en pequeñas cantidades , una serie de olefinas en el rango C(18) a C(24) con un doble enlace no localizado y con una preponderancia del $C_{24}H_{48}$. El predominio de este compuesto es igualmente observado por Spencer y Varhman (1965) en los extractos de carbonos bituminosos .

Compuestos diterpénicos

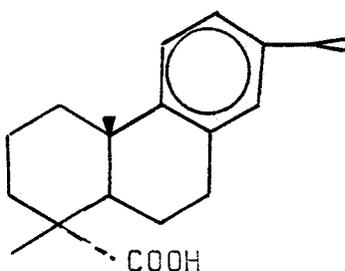
Desde un punto de vista geoquímico forman un grupo importante de compuestos , dado que, como anteriormente se ha

dicho , son buenos "marcadores biológicos" . Estos compuestos tienen sus antecedentes estructurales en las resinas naturales , que son sustancias que protegen la superficie de las plantas superiores . Estas resinas están constituidas en gran parte por sustancias terpenoides , que son compuestos formados por unidades isoprénicas . A la unión de dos unidades isoprénicas se les llama " compuestos monoterpénicos" (10 átomos de carbono) , a los compuestos constituidos por tres unidades isoprénicas , se les llama "sesquiterpenos" (15 átomos de carbono) , y "compuestos diterpénicos" (20 átomos de carbono) , a la unión de cuatro unidades isoprénicas . Los compuestos triterpénicos o politerpénicos, están constituidos por 6 o más unidades isoprénicas.

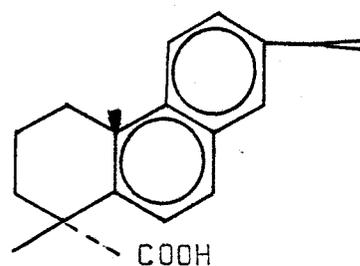
Los compuestos terpénicos o terpenos , pueden clasificarse en dos grupos (Simoneit ,1977) , diterpenos procedentes de fuentes terrestres y terpenos tricíclicos de probable origen marino . Entre los compuestos diterpénicos , de origen terrestre , que con más frecuencia se presentan hay que mencionar el ácido abiético (XXI) , el ácido dehidroabiético (XXII) , la simonellita (XXIII) y el reteno (XXIV) . Entre los terpenos tricíclicos identificados en los sedimentos recientes , antiguos y petróleo (Reed et al., (1977), destaca el hopano (XXV).



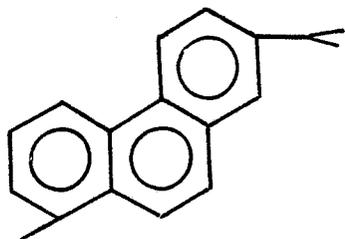
XXI



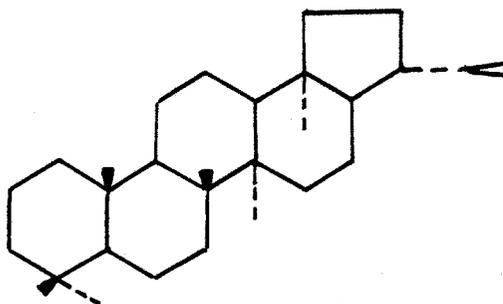
XXII



XXIII

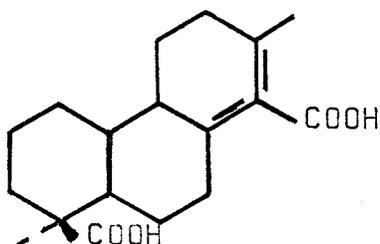


XXIV

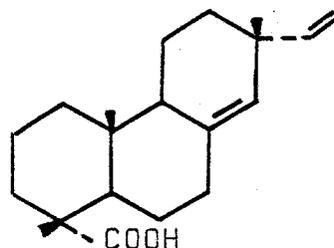


XXV

Las resinas naturales pueden fosilizarse y preservarse de la degradación microbiana y de ahí que se hayan encontrado compuestos resínicos en las extracciones de lignitos y otros sedimentos . Así , Hosking (1929), estudiando la fracción resina de un lignito de Roxburgh , identifica los ácidos agático (XXVI) y sandaracopimárico (XXVII) .



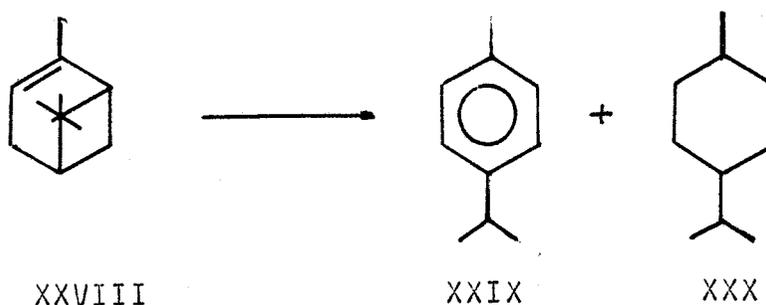
XXVI



XXVII

No obstante , los compuestos que forman parte de las resinas naturales suelen sufrir transformaciones químicas durante la diagénesis . Skrigan (1965) , encontró que el α -pineno (XXVIII), presente en el aceite de turpentina , es preservado en las capas superficiales del depósito sedimentario , cambiando químicamente , sin embargo , con la profundidad del sedimento , donde solamente se identifica p -cimeno (XXIX) y p -mentano (XXX) . De igual forma, Skrigan (1965) estudiando los ácidos resínicos , que son

sustancias exudadas de las coníferas , demuestra que el ácido abiético se convierte con el tiempo en reteno (XXIV) y fichtelita .



Mullik y Ekman (1963) , expusieron que el incremento de presión y temperatura durante la etapa de carbonización son las causas del cambio de estructura de los compuestos terpenoides , favoreciéndose las reacciones de desproporción y formándose hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarburos cíclicos (HC) .

En las resinas del lignito PGR se han identificado varios compuestos diterpénicos cuyas estructuras se discuten a continuación . El orden de exposición es el de menor a mayor transformación de los compuesto aislados con respecto a los encontrados en las resinas naturales .

a) Ácido levopimárico (XXXI) .-Diterpeno identificado en la fracción resina del B-1 , cuyo espectro de masas (figura , IV.25) presenta fragmentos típicos a m/e : 146 , 101 , 134 , 105 , ... 316 . Es un isómero del ácido abiético , presente en la resina de los pinos (Carman y Dennis, 1966) .

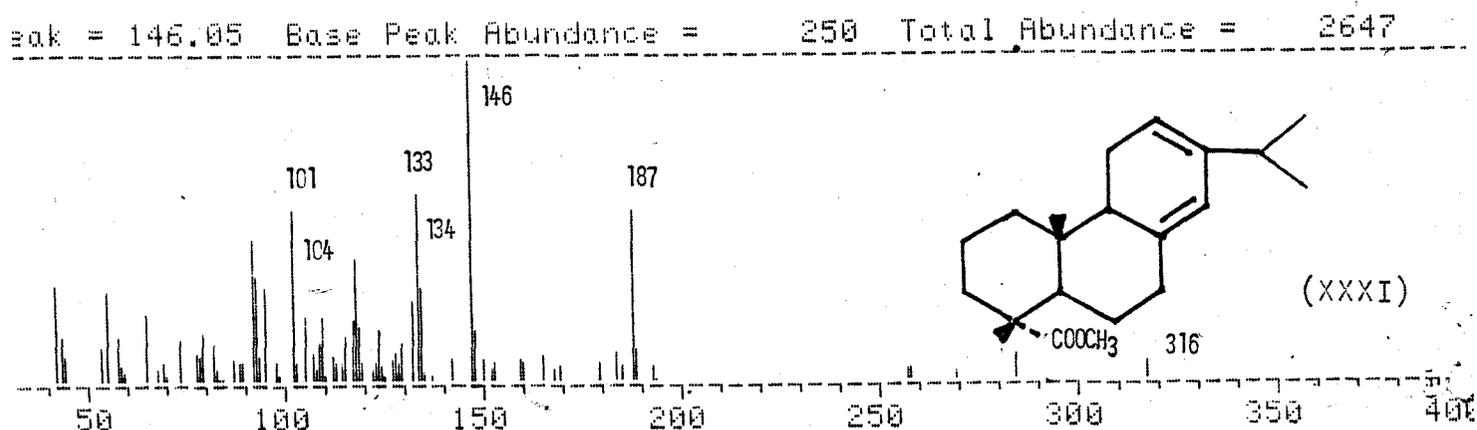


Fig., IV.25 Espectro de masas del levopimarato de metilo.

b) Ácido metildehidroabiético (XXXII).- Diterpeno identificado igualmente en la fracción resina del B-1, cuyo espectro de masas (figura, IV.26) presenta fragmentos típicos a m/e : 239, 240, 55, 314. Se trata de un ácido abundante en sedimentos recientes y antiguos (Simoneit, 1977; Simoneit y Stuermer, 1982). Su presencia en esta fracción puede estar relacionada con los procesos oxidativos que tienen lugar durante las primeras etapas de alteración diagenética en las resinas de las plantas superiores.

c) Norsimonellita (XXXIII).- Compuesto identificado en la fracción resina del B-1, cuyo espectro de masas (figura, IV.27) presenta fragmentos típicos a m/e : 223, 238, 57, 43 También fue identificado, junto con la simonellita, en sedimentos marinos, por Simoneit (1977), aunque anteriormente fue encontrado en un lignito italiano

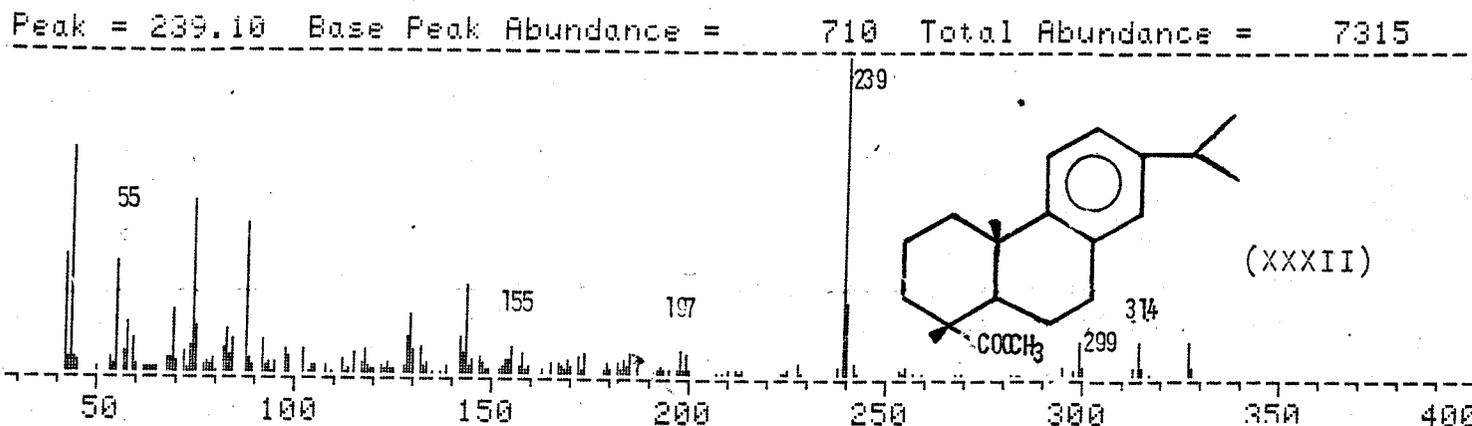


Fig. IV.26 Espectro de masas del dehidroabietato de metilo o

por Ghigi y Fabbri (1965) . La presencia de la norsimonellita en el lignito PGR explica la tendencia hacia la aromatización que los compuestos diterpénicos experimentan durante la diagénesis .

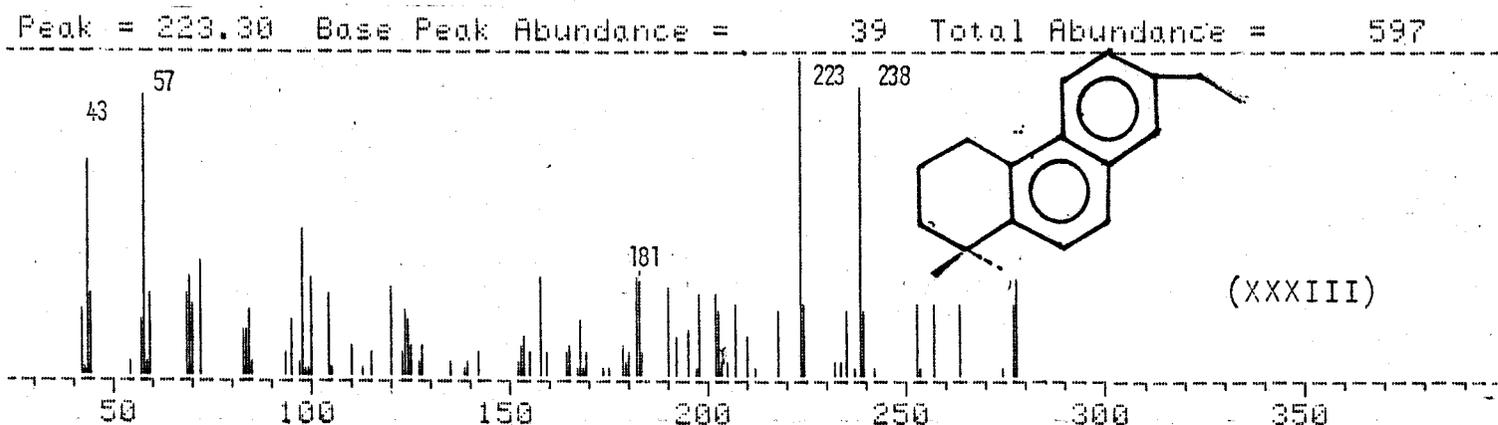


Fig.,IV.27 Espectro de masas de la norsimonellita

d) Reteno (XXXIV) .-Es un hidrocarburo identificado en la fracción resina del B-2 , con un espectro de masas (figura , IV.28) de fragmentación m/e : 219 , 234 , 209 , 101 Ha sido identificado en otros medios como turbas

carbones pardos y sedimentos recientes (Simoneit, 1977).

La presencia de este hidrocarburo puede explicarse por una reacción de desproporción del ácido abiético de la que resulta además otro hidrocarburo cíclico diterpénico, la fichtelita (Skrigan, 1965). Este segundo compuesto no fue, sin embargo, detectado en la fracción resina del lignito PGR, ni tampoco al estudiar otros sedimentos (Simoneit, 1977).

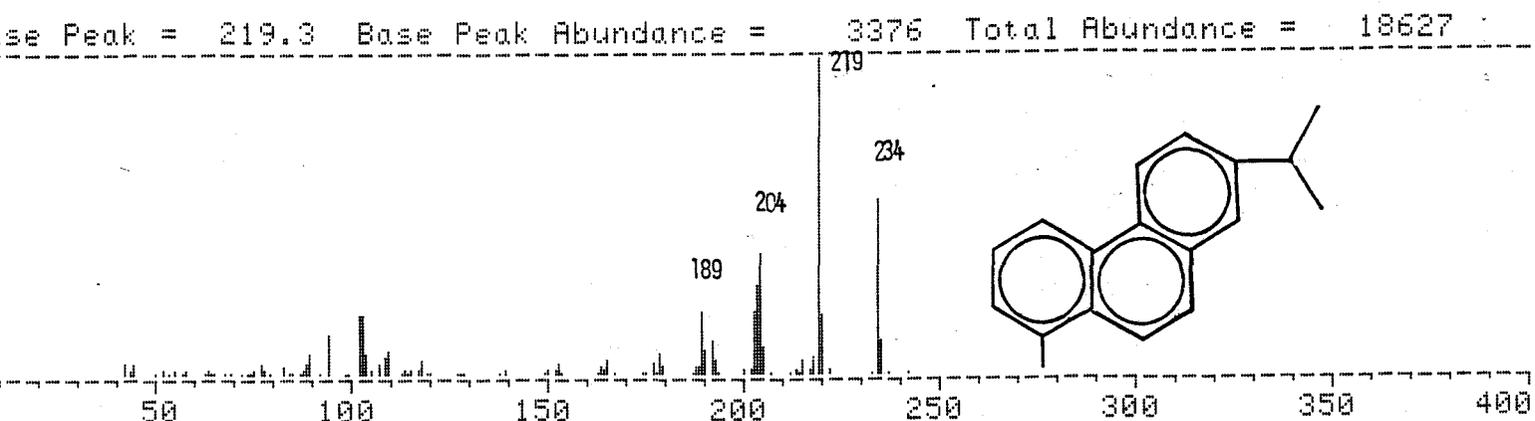


Fig. IV.28 Espectro de masas del reteno

La detección de estos compuestos en el lignito PGR, ofrece la posibilidad de seguir la secuencia degradativa que durante la diagénesis, han experimentado algunos compuestos, que originalmente constituyen las resinas naturales. En la bibliografía se proponen varias posibles vías degradativas para explicar la presencia de compuestos diterpénicos. Simoneit et al., (1982), expone una posible vía diagenética a partir del ácido abiético y de otros compuestos diterpénicos encontrados en sedimentos recientes (figura IV.29). Los compuestos terpénicos identificados en este trabajo pueden encajar en dicha vía, reemplazando el ácido abiético por su isómero, el levopimárico.

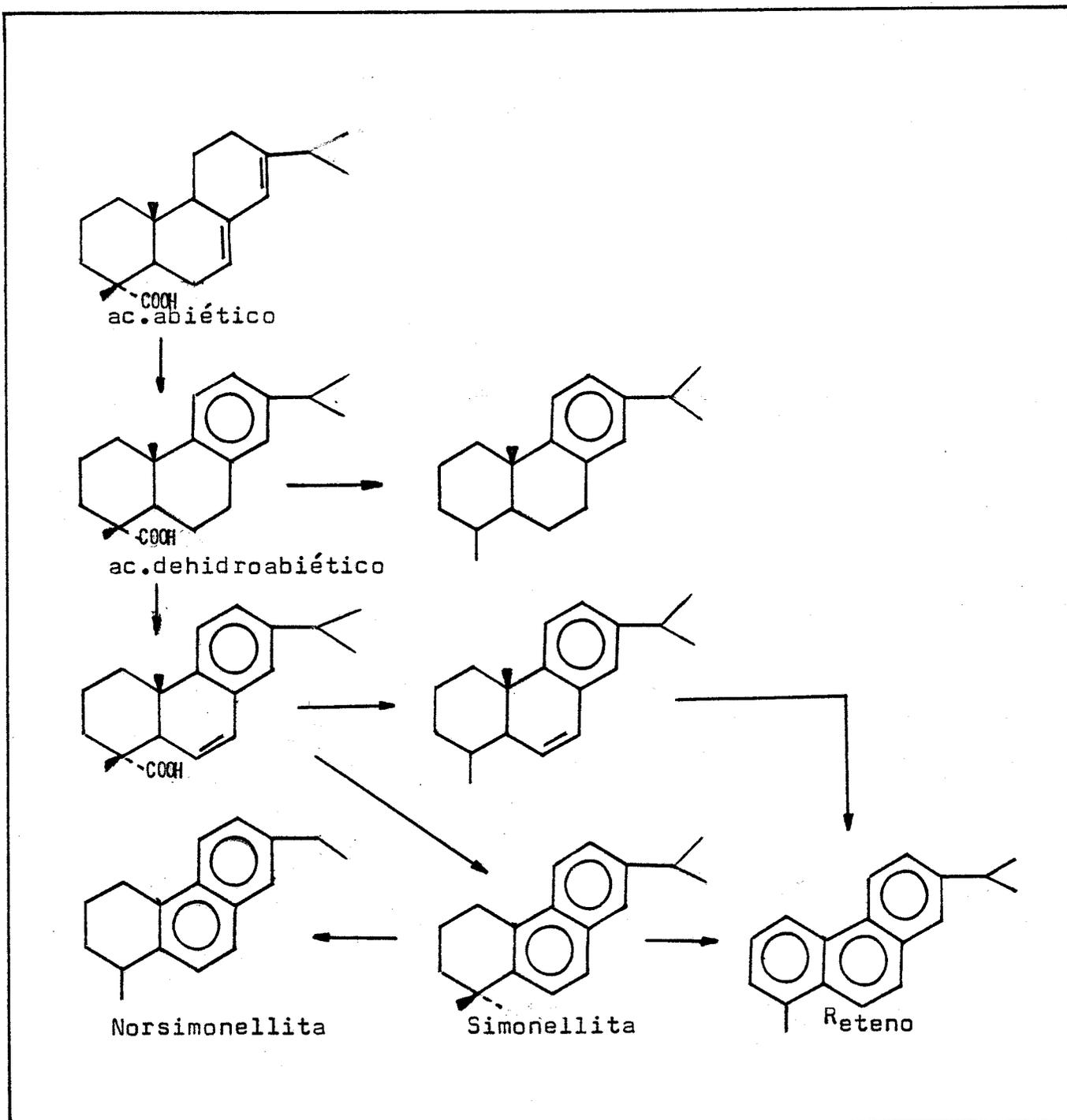


Fig. IV.29 Ruta diagenética de diterpenos

IV.I.4 BITUMEN-4

Como ya se advirtió este bitumen se ha estudiado de manera independiente , debido a sus características particulares como son la carencia de ceras y el elevado contenido en asfaltenos .

IV.I.4.1 RESINA DEL BITUMEN-4

La fracción resina del bitumen extraído con dioxano muestra un color amarillo oscuro , muy similar a la del B-3.

Su análisis elemental (C:53.24% ; H:8.70% ; O:37.41% ; N:0.65% ; H/C :1.96 y O/C :0.53%) y particularmente los valores de las razones H/C y O/C cuando se intercalan en el diagrama de Van Krevelen (R-4, Fig., IV.I) indican , dentro de las limitaciones ya señaladas para estos datos , que esta fracción presenta características propias de un material con grupos alifáticos y oxigenados .

El relativamente bajo carácter alifático es razonable , ya que se trata del último bitumen extraído del lignito y puede suponerse que éste se encuentra ya prácticamente libre de tales componentes .

El estudio por CG-EM de las subfracciones obtenidas mediante fraccionamiento por cromatografía de adsorción de esta resina confirma el bajo contenido en material alifático de la misma . Así , tan sólo se han identificado ácidos de cadena lineal C(16) y C(18) , el ácido monoinsaturado C(16:1) y dos ácidos grasos ramificados de 17 y 18 átomos de carbono , además de una serie de compuestos con bajos tiempos de retención , cuyos espectros de masas se asemejan a metoxiderivados de ácidos grasos de bajo peso molecular (Stenhagen , 1968) . Estos compuestos volátiles forman

parte en pequeña proporción del total de las subfracciones inyectadas en el cromatógrafo , ya que algunas , como la de éter de petróleo , no contenían ningún componente y las demás tenían un elevado porcentaje de productos oligoméricos (que se condensaban en el inlet de inyección) , que serían los posibles responsables del carácter aromático de esta resina .

IV.1.4.2 ASFALTENO DEL B-4

El término asfalteno ha sido aplicado , generalmente , a los constituyentes asfálticos del petróleo . Así , al fraccionar por solubilidad en pentano un bitumen de petróleo , se denominan asfaltenos a la subfracción insoluble en dicho disolvente , mientras , reciben el nombre de maltenos la subfracción soluble .

En general , los maltenos , están constituidos por un material fundamentalmente alifático . Por técnicas no destructivas (IR ; RMN ; RSE ; difracción de rayos-X y microscopía electrónica) y destructivas (pirólisis) , se comprobó que los asfaltenos están constituidos , en cambio , por polímeros heterogéneos , con abundancia de anillos aromáticos condensados puenteados entre sí por cadenas alifáticas (Yen , 1974 ; Mackay et al. , 1977) , variando la relación material alifático/aromático según el origen del petróleo y la técnica de separación empleada .

Debido al elevado rendimiento de asfaltenos del B-4 (65%) , muy por encima de lo esperado para un bitumen sedimentario (los cuales suelen contener desde porcentajes poco significativos hasta un máximo de 20% , como el de la cera montana de un lignito de Bohemia , dependiendo en general del depósito sedimentario y de las técnicas separativas)

se ha abordado su estudio de modo particular .

Las técnicas empleadas han sido el análisis elemental , la espectroscopía de IR-TF , y la degradación térmica (pirólisis-flash-CG), comunmente recomendada para el estudio de este tipo de materiales (Rubinstein et al.,1979 ; Grimalt et al., 1984) .

Como se observa en la tabla IV.8 , el asfalteno del B-4 se diferencia considerablemente de los separados de los bitúmenes B-2 y B-3 y del obtenido por Gavilán et al.,(1978), a partir de este mismo lignito según el método de separación aplicado al petróleo . Mientras estos últimos presentan valores propios de estructuras aromáticas condensadas con escasa participación de funciones oxigenadas , similares a la propuesta por Sternberg, 1975, para los asfaltenos del petróleo , el asfalteno del B-4 , como indica su posición

Tabla IV.8

Análisis elemental de asfaltenos

Muestra	C%	H%	O%	N%	H/C	O/C
Asfalteno L(*)	78.30	11.50	8.00	-	1.76	0.07
Asfalteno B-2	75.18	11.50	12.73	0.59	1.84	0.13
Asfalteno B-3	76.30	10.60	12.48	0.62	1.66	0.12
Asfalteno B-4	59.70	6.25	40.16	0.88	1.42	0.57

(*) : Gavilan et al.,1978

en el diagrama de Van Krevelen (A4 , fig. IV.1), estaría más próximo a AF o AH poco condensado.

El espectro de IR del asfalteno del B-4 (figura IV.30) es muy similar al que presenta globalmente el bitumen B-4 (figura IV.2), como era previsible visto el elevado porcentaje que representan los asfaltenos dentro de este último.

IV.I.4.2.1 PIROLISIS DEL ASFALTENO DE B-4

La pirólisis del asfalteno produce una gran cantidad de compuestos como puede observarse en el pirograma de la figura IV.31 . Los números que figuran en cada pico corresponden a los compuestos identificados que se detallan en la tabla IV.9 . Se observa que a la mayoría de los picos contribuyen dos o más componentes , debido a la baja resolución de la columna empleada . Sin embargo , las diferencias entre los respectivos espectros de masas eran lo suficientemente grandes como para permitir fácilmente la identificación de los compuestos individuales , debido a que normalmente las mezclas son de compuestos alifáticos y aromáticos . La ausencia en la tabla de algún componente de una serie homóloga se debe a que su identificación no fue posible por estar en cantidades trazas o debido al problema antes referido .

En las condiciones en que se ha realizado la pirólisis se produjeron tres tipos de fracciones :

1.-Productos volátiles . Son aquellos compuestos que son lo suficientemente volátiles como para ser resueltos por el sistema cromatográfico , y son los que se muestran en el pirograma .

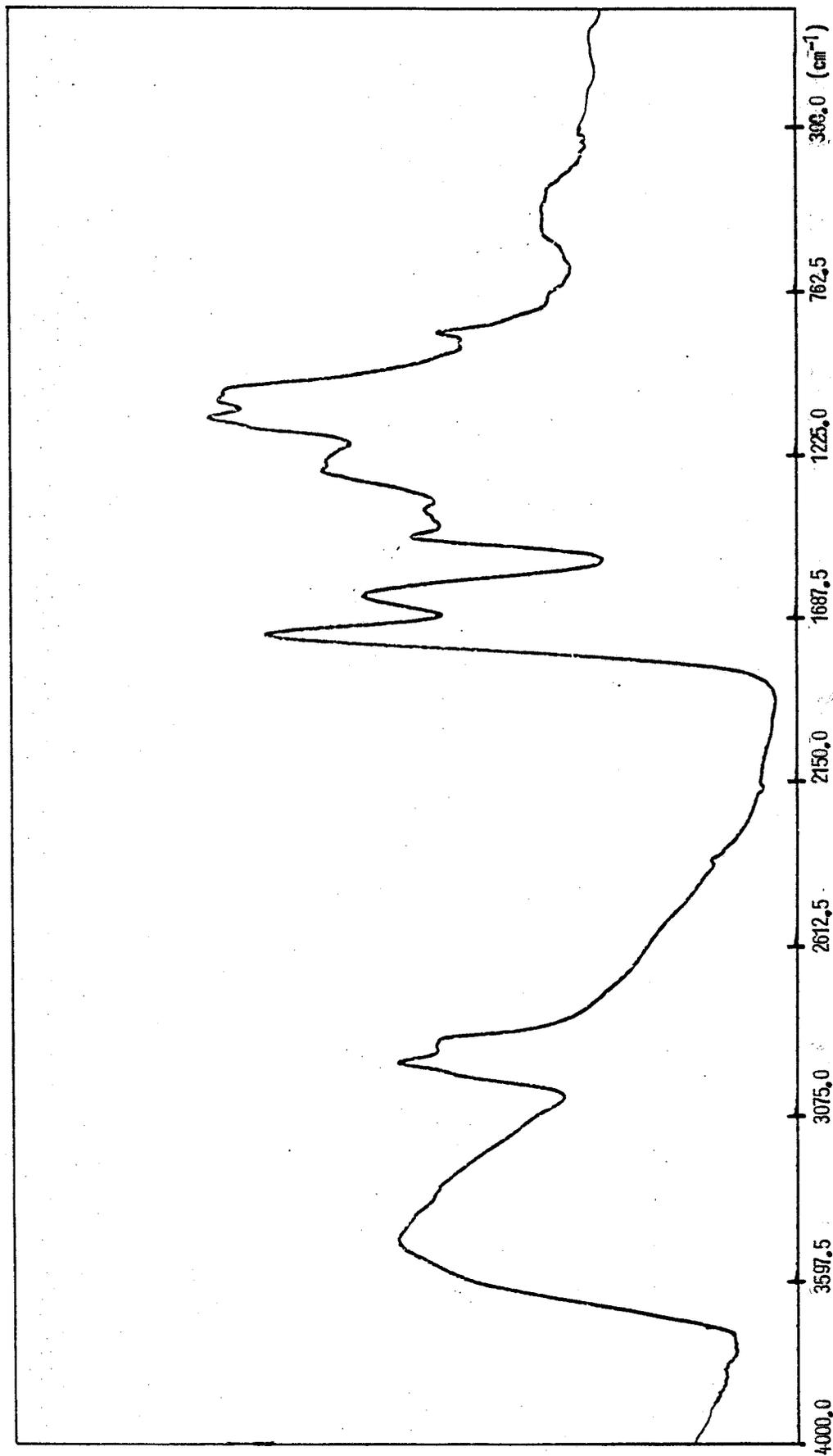


Fig., IV.30 Espectro de IR del asphalteno-4

2.-Productos relativamente no volátiles . Después de la pirólisis se observó la presencia de un producto de color pardo condensado en las paredes del tubo donde se realizó la pirólisis , constituido por un material poco volátil que no es arrastrado por la corriente de nitrógeno que fluye a través del pirolizador .

3.-Residuo de pirólisis . Lo constituye un residuo de color negro que permanece en el tubo de pirólisis .

El balance cuantitativo de lo que ocurre en el caso del asfalteno es el siguiente :

Asfalteno	----->	Volátiles + Condensado + Residuo
2.0 mg		1.0 mg 0.2 mg 0.8 mg

El 50% de la muestra está constituida por material volátil, parte del cuál , no cuantificable , son gases de bajo peso molecular (anhídrido carbónico , metano , etano , acetileno etc.) que están englobados en el primer pico ancho del pirograma .

Con algunas excepciones , practicamente el conjunto de compuestos identificados también se liberan en la pirólisis de AH de diverso origen (Martín , 1975 ; Wilson et al. ,1983) aunque generalmente las respectivas distribuciones cuantitativas son muy diferentes . Así , es de destacar la escasa proporción de algunos compuestos comunes a proteínas y AH tales como dimetil-estireno (16) , indol (39) , metil-indol (40) y algunos aromáticos tales como el 4,4 dihidroxibifenilo(36) , alquilbencenos de bajo peso molecular y C(1)-C(2)-fenol .

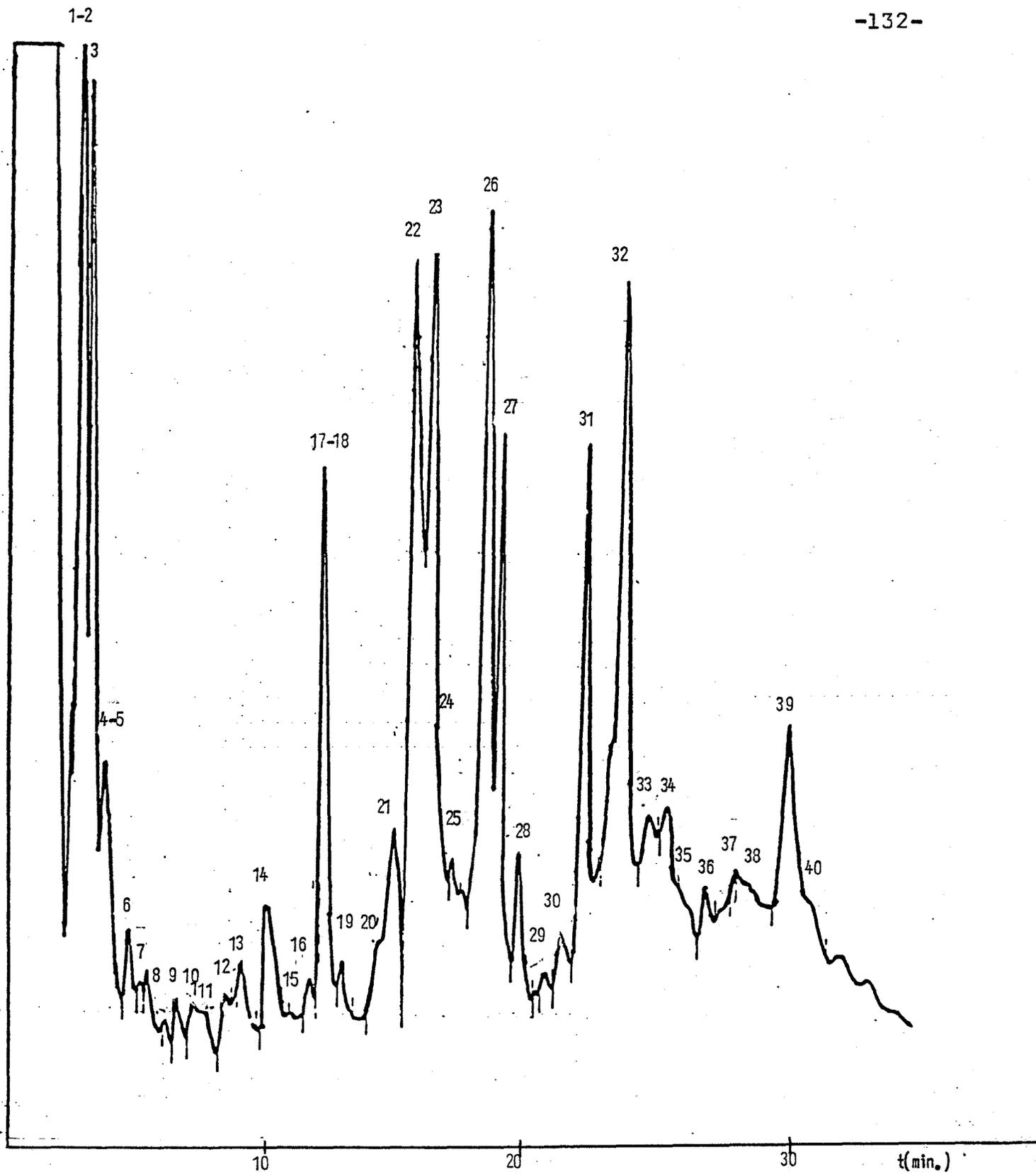


Fig., IV.31 Cromatograma de los productos liberados en la pirólisis-flash (700°C) del asfalto del B-4

Tabla IV.9

Productos volátiles identificados en la pirólisis-flash
del asfalto del B-4

-
- 1+2.-Ácido acético + tiofeno + C(1)-tiofeno + C(2)-tiofeno
 - 3.-Tolueno
 - 4+5.-C(3)-tiofeno + dimetilfurano + olefina-C(11)
 - 6.-C(2)-alquilbenceno + alcano-C(12)
 - 7.-C(2)-alquilbenceno + olefina-C(12)
 - 8.-C(3)-alquilbenceno
 - 9.-C(4)-alquilbenceno + alcano-C(13)
 - 10.-Olefina-C(13) + C(4)-alquilbenceno
 - 11.-Alcano-C(14) + C(4)-alquilbenceno
 - 12.-Olefina-C(14) + C(5)-alquilbenceno
 - 13.-Alcano-C(15) + C(6)-alquilbenceno
 - 15.-C(6)-alquilbenceno
 - 16.-Dimetilestireno + C(2)-benzofurano
 - 17+18.-C(2)-furano + C(6)-alquilbenceno
 - 19.-Alcano-C(16) + C(2)-furano
 - 20.-C(2)-benzofurano
 - 21.-metilindeno + olefina-C(16)
 - 22.-Alcano-C(17) + C(2)-benzofurano
 - 23.-Olefina-C(17) + C(8)-alquilbenceno
 - 24.-Alcano-C(18)
 - 25.-Olefina-C(18)
 - 26.-C(9)-alquilbenceno + dimetilfumarato
 - 27.-C(9)-alquilbenceno + dimetilsuccinato
 - 28.-Alcano-C(19) + C(1)-naftaleno + C(10)-alquilbenceno
 - 29.-Olefina-C(19) + C(1)-naftaleno
 - 30.-C(12)-alquilbenceno
 - 31.-Fenol + o-cresol + C(2)-naftaleno + alcano-C(20)
 - 32.-Cresol(m+p) + C(2)-fenol + olefina-C(20)
 - 33.-Alcano-C(21) + C(3)-naftaleno
 - 34.-C(2)-fenol + C(3)-naftaleno + alcano-C(22)
 - 35.-Olefina-C(22) + C(2)-fenol
 - 36.-4,4 dihidroxibifenil
 - 37.-C(12)-alquilbenceno
 - 38.-C(4)-naftaleno
 - 39.-Indol + xanteno + C(13)-benceno
 - 40.-Metilindol + C(14)-benceno
-

Teniendo en cuenta , no obstante , el bajo contenido en nitrógeno de la muestra y el tratamiento de hidrólisis dado al lignito antes de la separación de los bitúmenes , gran parte de esos compuestos , particularmente los aromáticos , deben provenir de unidades estructurales presentes en el asfalteno y no de restos de péptidos y proteínas .

Entre los compuestos identificados existen algunos directamente relacionados con la lignina y sus derivados , tales como fenol (31) y los cresoles (31 , 32) (Martín et al., 1979) , en proporciones similares a las encontradas al pirolizar AH . Esto puede deberse a que el dioxano puede haber enriquecido en éste los restos de material lignínico no hidrolizados en el tratamiento desmineralizador , aunque no debe descartarse que estos compuestos , al menos en parte , podrían formarse durante el proceso de pirólisis a partir de cadenas policonjugadas que tienden a ciclarse (Bracewell et al., 1980).

Las series de n-alcanos y alquenos pueden provenir de lípidos (Simmonds et al.,1969 ; Irwing , 1979) o formarse por apareamiento de radicales (Esnault , 1977) , por lo que no puede afirmarse que procedan de un tipo de estructura concreta del asfalteno . Sin embargo , tratándose de una fracción separada de un bitumen no debe extrañar que contenga n- alcanos como tales o ácidos grasos que por descarboxilación dieron lugar a aquellos . Los alquenos identificados en las fracciones resinas de los otros bitúmenes , también pueden estar como tales en el asfalteno del B-4 o pueden originarse directamente por pirólisis de ácidos grasos (Simmonds et al.,1969) y alcanos (Fanter et al.,1968).

Entre los compuestos heterocíclicos identificados , los tiofenos (1 , 2 , 4 , 5) pueden provenir de estructuras tiofénicas existentes en el lignito (Attar y Dupuis , 1981) o bien por reacción del azufre inorgánico (pirita ,

sulfatos) con fragmentos orgánicos durante el proceso de pirólisis .

En cuanto a los derivados del furano (17 , 18 , 19) , presentes en pequeña cantidad , se ha demostrado que provienen de la pirólisis de hidratos de carbono (Simmonds et al.,1969; Maters et al.,1977). Las hexosas se degradarían a metilfurfural y posteriormente a dimetilfurano . Sin embargo , estos componentes vegetales son rápidamente degradados por microorganismos (Flaig , 1966 ; Tissot y Welte , 1978) y es difícil suponer que sobrevivan tras los procesos diagenéticos que dieron lugar al lignito , por lo que más bien cabría sugerir que en éste existen unidades estructurales con oxígeno heterocíclico que serían las responsables de estos fragmentos pirolíticos . De hecho , Hayatsu et al., 1978 , detectaron la presencia de dichas unidades heteroatómicas entre los productos de degradación oxidativa de lignitos y carbones de rango superior . Éste sería también el origen de unidades heterocíclicas más complejas encontradas entre los productos de pirólisis del asfalteno , tales como los benzofuranos (20 , 22) y el xanteno (39).

La presencia de naftalen-derivados (28 , 29 , 31 , 33 , 34) parece indicar la existencia de unidades aromáticas policondensadas en la estructura del asfalteno . Unidades de este tipo también han sido encontradas por otras técnicas entre los productos de degradación de lignitos (Hayatsu et al., 1978) e incluso han sido propuestas como constituyentes del núcleo aromático de los mismos (Given , 1975).

Por último , la serie de alquil-bencenos (del tolueno al C(14)-benceno) no ha sido tan ampliamente encontrada en la pirólisis de AH de diverso origen , ni ha sido señalada como productos derivados de otros biopolímeros . Achari et al.,(1973), y Brooks y Shaw,(1970), sugieren que pueden provenir de carotenoides como la esporopolenina

muy común en la naturaleza . Stuermer y Harvey ,(1978), los encuentran entre los productos de reducción catalítica de AF marinos , aunque admiten la posibilidad de que se formen por reacciones de ciclación y aromatización durante el proceso reductivo . En definitiva , no es posible asegurar cual es la fuente de esta serie homóloga a partir del asfalteno , ya que no es fácil imaginar que en el mismo coexisten simultáneamente estructuras aromáticas condensadas y anillos bencénicos simples unidas entre sí por largas cadenas alifáticas .

Su presencia , junto a las series de alcanos y alquenos y otros productos alifáticos , como dimetilfumarato y dimetilsuccinato (26 , 27) indican , sin embargo , que en la estructura del asfalteno no debe predominar el componente aromático sobre el alifático , aunque su elevada heterogeneidad y complejidad se asemeja a la que presentan los AHC , de acuerdo con los datos de análisis elemental e IR anteriormente expuestos .

En cualquier caso , el asfalteno del B-4 se diferencia cualitativa y cuantitativamente en su caracterización físico-química y comportamiento frente a la pirólisis , de los asfaltenos obtenidos por licuefacción de carbones o derivados del petróleo (Rubinstein et al., 1979) como era previsible .

IV.2 ESTUDIO DE ÁCIDOS HÚMICOS

Algunos autores (Verheyen y Johns , 1981) , denominan "pseudoquerógeno" al residuo de lignito insoluble en disolventes orgánicos . Según el protocolo seguido en este trabajo, este material incluye una fracción extraíble en medio alcalino , que constituyen las sustancias húmicas (SH) y otra insoluble en ácidos y bases que se denomina querógeno .

El término SH es meramente operativo y se refiere al material extraído a pH alcalino de suelos , turbas , sedimentos y carbones . Esta generalización no implica que la estructura del material extraído de cada substrato sea idéntica , pues no sólo depende en cada caso de la materia orgánica de origen , sino también de las condiciones de evolución de la misma (Ishiwatari , 1971) .

El extracto alcalino del lignito en estudio está constituido exclusivamente por la fracción de AH . La ausencia de AF es digna de ser tenida en cuenta como característica distintiva de este lignito frente a otros carbones de bajo rango similares (González Vila et al. , 1985) .

Como se muestra en el esquema de la página 44 , se extrajeron sucesivamente de una misma muestra de lignito , tras la separación de los bitúmenes correspondientes , cuatro fracciones de AH's , con el fin de comprobar si los tratamientos desbituminizadores sucesivos alteran la composición de los materiales húmicos extraídos .

Dado el elevado contenido en AH del lignito PGR (48% con relación al lignito desmineralizado) , cabe pensar que su contribución a la estructura del carbón es importante ,

como sugieren Martín (1975) y Camier, (1979) al indicar que el alto contenido en oxígeno y la relativa acidez de los carbones pardos puede deberse a la presencia de los AH .

Como ya se expuso , los AH son materiales macromoleculares muy complejos de gran polidispersidad y elevado peso molecular , por lo que su caracterización estructural presenta notables dificultades .

Con el fin de llevar a cabo investigaciones significativas sobre su composición , es importante extraer material húmico en cantidades representativas , separarlo de las sustancias coextraídas tanto minerales como no humificadas y fraccionarlo en componentes que sean razonablemente homogéneos con respecto a tamaño molecular y densidad de carga .

Si ésto puede conseguirse con mayor o menor acierto , depende el que las medidas físicas y químicas que se efectúen tengan mayor importancia . Hasta hoy , sin embargo , no ha sido propuesto ningún método que permita la obtención de fracciones homogéneas de ácidos húmicos , ya que con el procedimiento más utilizado para tal fin , la cromatografía a través de geles de Sephadex , se obtienen fracciones tan complejas como la muestra total (González Vila y Martín, 1977) .

Por este motivo , los análisis que se discuten a continuación se han realizado con muestras de AH sin fraccionar , aunque prácticamente libres de cenizas merced al riguroso protocolo de purificación seguido con los extractos alcalinos (página 51) .

IV.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

En la tabla IV.10 , se muestran los análisis elementales de los cuatro AH extraídos secuencialmente del lignito , incluyéndose a efectos comparativos los análisis elementales del AH extraído directamente del lignito desmineralizado , sin ningún tratamiento desbituminizador (AH-L) , el extraído tras someter el lignito a una exhaustiva extracción con benceno:metanol (3:1) (AH-L') (Martín , 1975) , así como datos encontrados en la literatura sobre AH extraídos de carbones de bajo rango .

Con anterioridad a la aparición de técnicas más específicas , los datos de análisis elemental fueron extensamente empleados para dar una visión somera sobre la estructura de materiales húmicos . En base a razones moleculares y atómicas y a contenidos de hidrógenos , se determinaba si las sustancias húmicas tenían carácter alifático o aromático (Van Krevelen , 1961) .

De la tabla IV.10 , se deduce que los datos encontrados se engloban dentro de los existentes en la literatura para este tipo de materiales . Sin embargo , sería erróneo deducir de estos valores que los diferentes AH son similares , ya que tal aseveración sólo es posible con algún grado de convicción si las muestras contienen los mismos grupos funcionales en más o menos abundancia , si el número y tipo de productos de degradación fueran los mismos , si la distribución de pesos moleculares fueran similares y si las estructuras terciarias fueran comparables , requerimientos prácticamente imposibles en materiales tan complejos (Hayes y Swift , 1978) .

Tabla IV.10

Análisis elemental de ácidos húmicos extraídos del lignito
y de otros carbones de bajo rango.

Muestra	C%	H%	O%	N%	H/C	O/C	Referencia
AH-1	61.0	4.1	33.6	1.3	0.81	0.41	
AH-2	59.9	4.3	34.7	1.2	0.86	0.43	
AH-3	60.7	4.0	34.1	1.3	0.80	0.42	
AH-4	59.1	4.0	35.6	1.4	0.81	0.45	
AH-L	62.5	4.8	31.4	1.0	0.96	0.38	
AH-L'	63.9	4.7	30.4	1.3	0.88	0.35	Martín , 1975
AH-carbones de bajo rango	57.3-66.2	2.8-3.8	28.6-37.9	1.4-1.7	-----	-----	Brown y Wyss, 1955
	64.8	4.1	29.9	1.2	0.75	0.34	Moschopedis , 1962
	61.0-67.4	2.3-5.4	23.6-36.0	0.7-3.6	-----	-----	Maximov et al., 1972
	57.7-64.1	4.2-5.6	29.9-37.2	0.7-1.8	-----	-----	Verheyen y Johns, 1981
	63.1	2.8	32.7	1.4	0.53	0.38	Lawson y Purdue, 1966
	65.4	4.0	29.4	1.2	0.73	0.33	Lynch et al., 1962

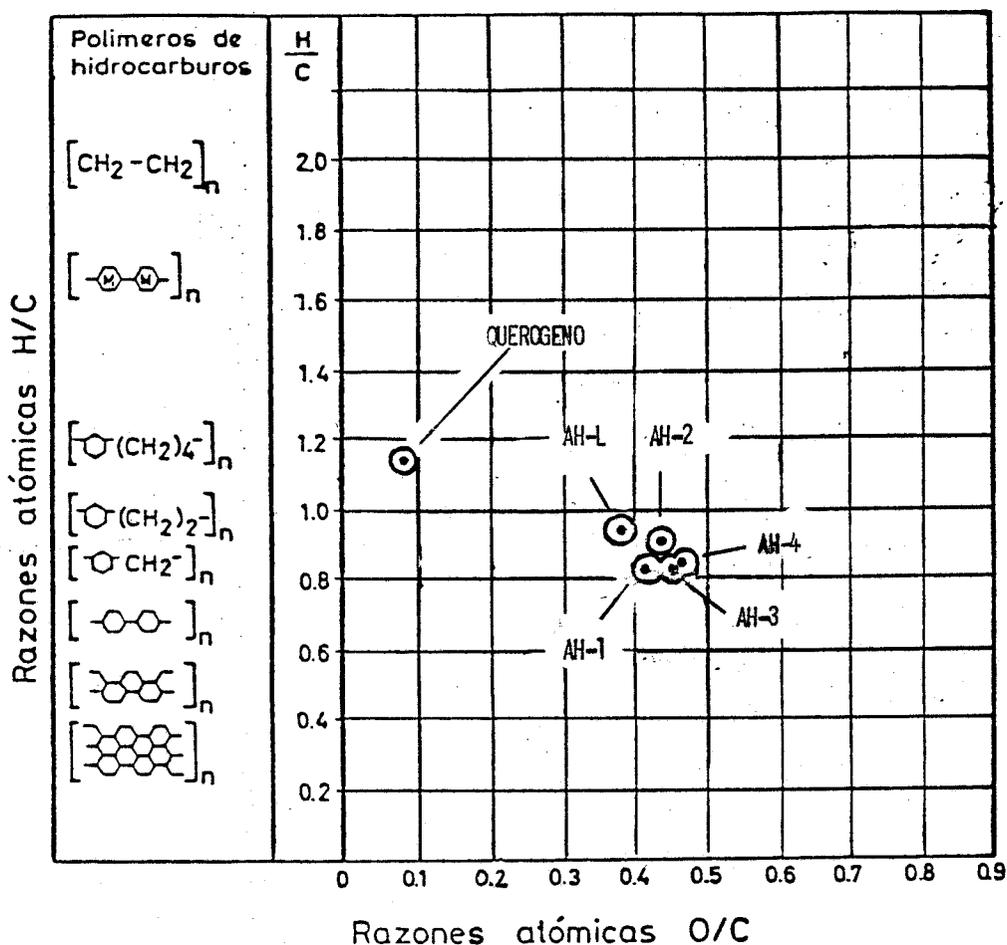


Fig., IV.32 Localización del AH extraído directamente del lignito (AH-L), de los extraídos tras progresivas desbituminizaciones (AH-1 a AH-4) y del querógeno en el diagrama de Van Krevelen.

Dado que los cuatro AH en estudio provienen de un mismo material, sí es viable comparar entre ellos y con AH del mismo lignito como AH-L y AH-L'. Así, se observa que las razones atómicas H/C y O/C de los AH extraídos tras desbituminización es inferior a la del AH-L, lo que pone de manifiesto que la extracción del lignito con disolventes orgánicos permite la separación de un material húmico más condensado, al igual que ocurre con los AH de suelos (Kononova, 1966).

En el diagrama propuesto por Van Krevelen (1961) para establecer el tipo de reacciones que gobiernan la diagénesis de carbones, puede observarse (figura IV.32) que en comparación con el AH extraído directamente del lignito (AH-L), los extraídos tras progresivas desbituminizaciones (AH-1 a AH-4) han experimentado paralelamente procesos de condensación y oxidación de menor grado.

No obstante, debe considerarse con reserva esta afirmación, toda vez que los datos de carbono e hidrógeno no han sido corregidos para los porcentajes de estos elementos contenidos en grupos funcionales, como propone Ishiwatari (1974).

IV.2.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

La aplicación de la espectroscopía de IR al estudio de materiales húmicos, permite según Stevenson (1982) obtener información de la naturaleza, reactividad y agrupa-

miento estructural de los grupos funcionales oxigenados ; de la presencia o no de proteínas y carbohidratos , y del contenido de material inorgánico .

No obstante , esta técnica viene limitada , principalmente , por la fuerte absorción que presentan dichos materiales , de tal manera que en los instrumentos convencionales sólo llega al detector una señal muy débil . Este hecho , unido a la superposición de bandas de absorción del complejo sistema de multicomponentes que constituyen estos materiales , se traduce en espectros muy pobres con bandas complejas sin resoluciones finas .

Recientemente , con la introducción del espectrofotómetro de infrarrojos no dispersivo , con transformada de Fourier (IR-TF) y computarizados , se han abierto nuevas posibilidades a la caracterización espectroscópica del carbón y geopolímeros afines . La utilización , por una parte de interferómetros , en lugar del clásico sistema de prismas-rendijas , da lugar a una mayor entrada de energía en el detector y por otra parte , la posibilidad de acumular un amplio número de interferogramas en los citados sistemas computarizados permite la obtención de mayor resolución.

En la figura IV.33 , se presentan los espectros del lignito desmineralizado (L-d) y del AH extraído directamente de este último (AH-L) .

En la figura IV.34 , se muestran los espectros de IR de los cuatro AH extraídos secuencialmente del lignito . En todos los espectros se observan prácticamente las mismas bandas de absorción , si bien existen diferencias de intensidad de unos espectros a otros .

Las principales bandas de absorción y sus asignaciones correspondientes se recogen en la tabla IV.11 . Tales asignaciones se han realizado teniendo en cuenta las encontradas en la literatura más reciente sobre carbones (Rouxhet,

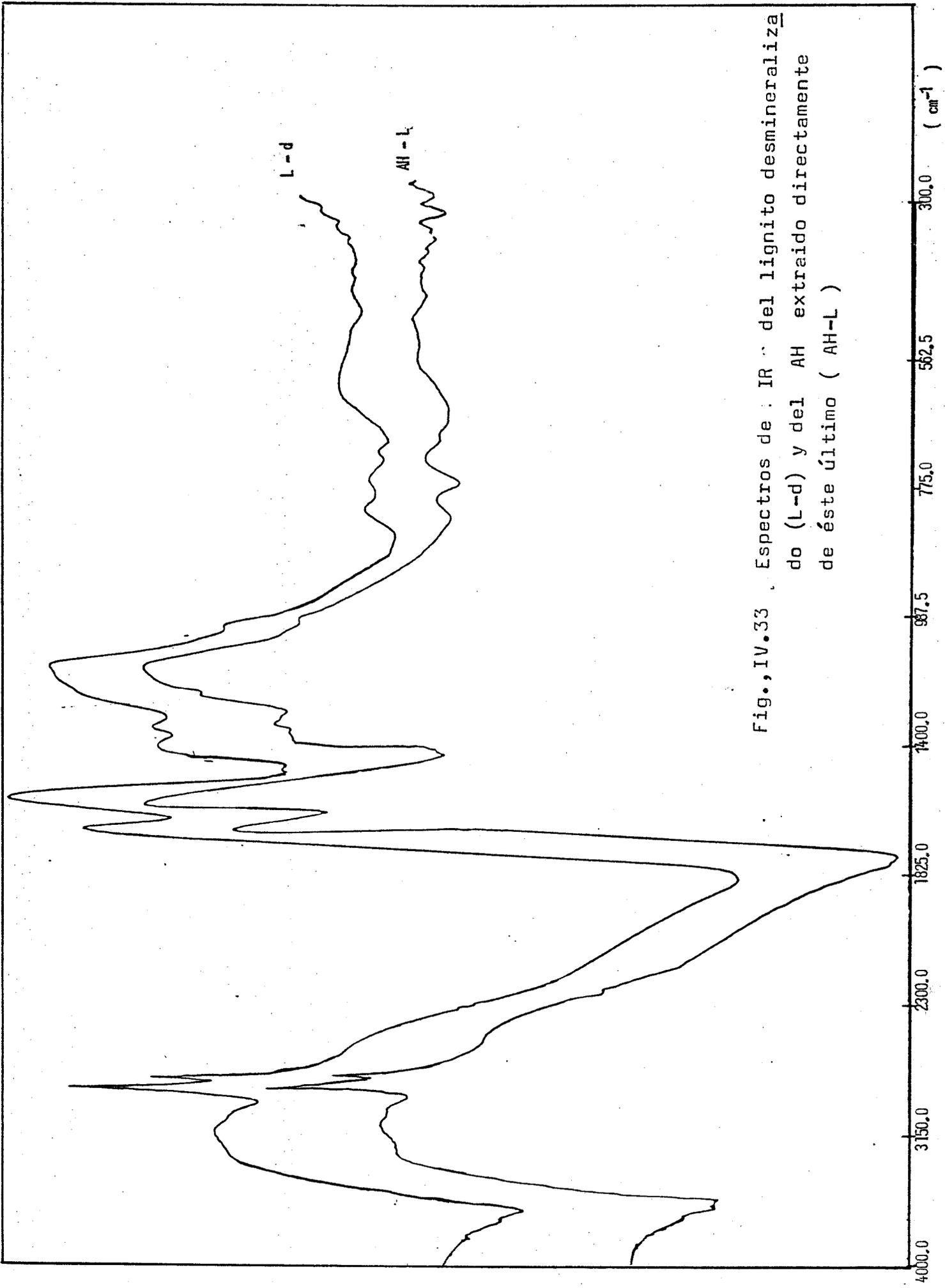


Fig., IV.33 . Espectros de IR del lignito desmineralizado (L-d) y del AH extraído directamente de éste último (AH-L)

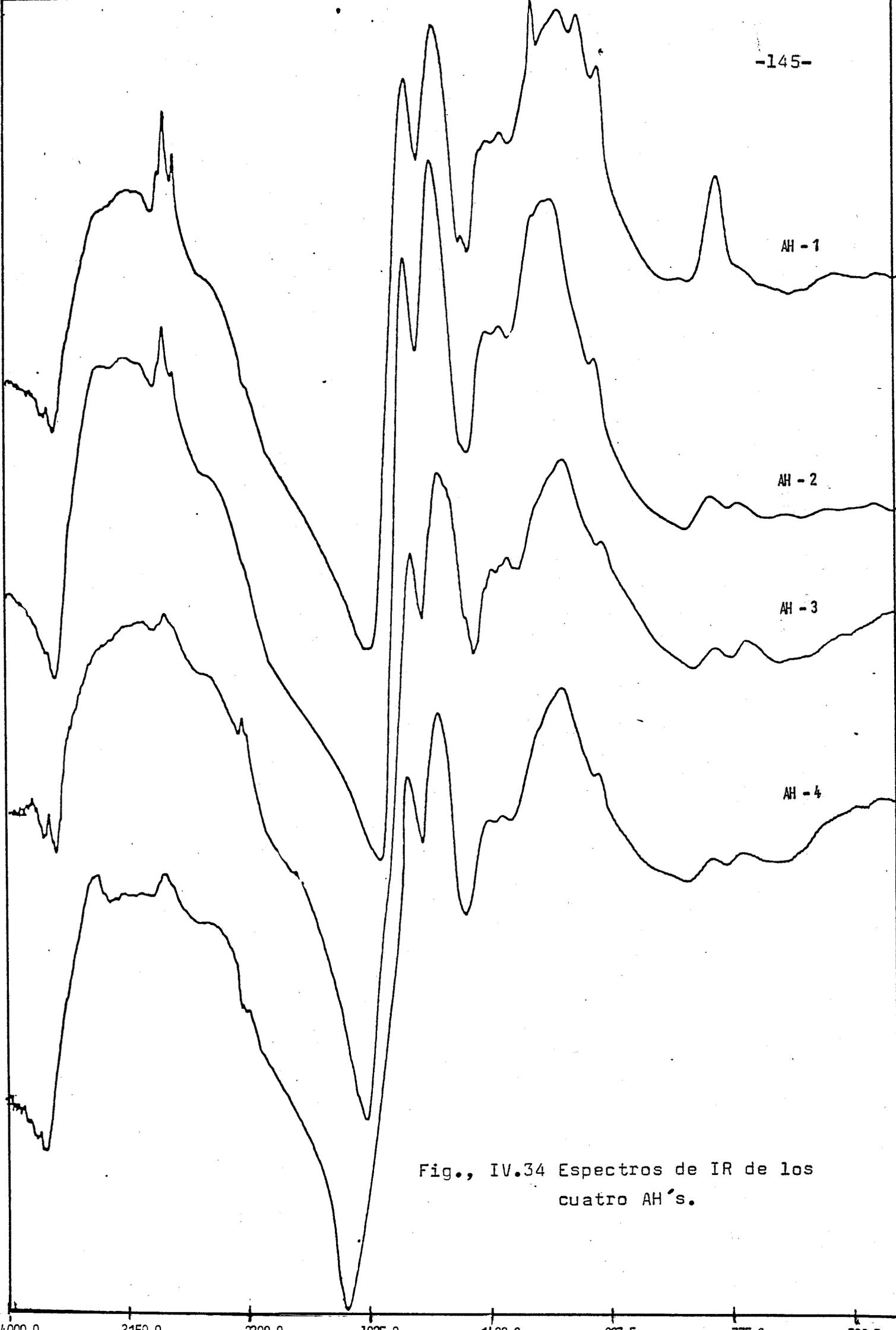


Fig., IV.34 Espectros de IR de los cuatro AH's.

Tabla IV.11

Asignación de bandas de IR de los ácidos húmicos del lignito

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
3640	Grupo OH libres de fenoles y alcoholes primarios tanto alifáticos como aromáticos
3430	vibración de tensión de grupos OH unidos a H con posible contribución de N-H
3200-3100	Grupos OH unidos intramolecularmente en asociaciones tipo C=O -- OH
2962-2853	Vibración de tensión de CH alifáticos en -CH ₃ - y -CH ₂ -
1710	Vibración de tensión de C=O de carboxilos y de carbonilos
1600	Vibración dominada por C-C de anillos aromáticos , insaturaciones olefínicas , estructuras poliaromáticas y tensión de C=O quinónico unido a hidroxilos acíclicos .
1517	Vibración del esqueleto del anillo aromático
1420-1360	Vibración de deformación del grupo -CH ₃ - y -CH ₂ - .
1260-1175	Vibración de tensión de C-O de ésteres y ácidos, deformación OH de COH , tensión de aril éteres .
1080-1000	Vibraciones de silicatos
800-700	Modos de vibraciones C-H aromáticas fuera del plano , olefínicos e H aromático en bencenos polisustituidos ; vibraciones de tensión de uniones Si-C .

et al., 1979 ; Painter et al., 1981 ; Sobkowiak et al., 1984 ; Riesser et al., 1984) y AH extraídos de los mismos (Verheyen y Johns, 1981 ; Ibarra et al., 1982) .

Bandas de absorción de grupos hidroxilos (3640-3200 cm^{-1})

Uno de los éxitos de la técnica no dispersiva IR-TF es la distinción entre las vibraciones de tensión de los OH diferentes . Así , se observa un hombro a 3640 cm^{-1} asignado a los hidroxilos libres , una banda a 3400 cm^{-1} asignada a hidroxilos asociados intermolecularmente y otra a 3200 cm^{-1} asignada a los hidroxilos asociados tipo quelato C=O OH que presentan además otra banda de absorción a 2580 cm^{-1} . Los minerales de la arcilla también presentan absorciones en esta región . Teniendo en cuenta que las muestras contienen caolinita podría atribuirse a este mineral parte de las absorciones a 3640 cm^{-1} . Por otra parte , la absorción a 3400 cm^{-1} podría deberse en parte a agua absorbida por el BrK durante la preparación de la muestra a pesar de las precauciones observadas .

Todas estas bandas se observan en los espectros de las figuras IV.33 y IV.34 , si bien con ligeras diferencias de intensidad , destacando la banda a 3400 cm^{-1} del espectro de AH-4 , debido probablemente a que los tratamientos efectuados han disminuido las bandas colaterales o han dejado más accesible a la observación por IR los OH intermoleculares .

Bandas de absorción de grupos C-H alifáticos (2960-2580 cm^{-1})

Es en esta región del espectro donde se encuentran las mayores diferencias entre las distintas muestras . Así , si se comparan los espectros de las figuras IV.33 y IV.34 , se observa una mejor resolución de la banda a 2970 cm^{-1} , asig-

nada a vibraciones asimétricas de grupos C-H en CH_3 , en los espectros AH-1 y AH-2 .

En todos los espectros , la banda de mayor intensidad es la de 2930 cm^{-1} , asignada a vibraciones asimétricas de C-H en grupos CH_2 , siguiéndole en intensidad la banda a 2860 cm^{-1} , asignada a vibraciones simétricas de C-H en grupos CH_2 y CH_3 . Estas asignaciones son las generalmente aceptadas para AH y polímeros afines y su intensidad puede tomarse como una medida del material alifático de estas sustancias .

Las intensidades disminuyen del espectro L-d al AH-4 , con un considerable descenso en AH-3 y AH-4 , lo que hace suponer que antes de aislar estas muestras se ha llegado al límite de extracción del material alifático . Sin embargo , como más adelante se expondrá, los AH-3 y AH-4 contienen aún material alifático extraíble con disolventes orgánicos al igual que los AH-1 y AH-2 . Esto lleva a pensar que en este lignito coexisten varios tipos de materiales alifáticos , los que se extraen fácilmente y no forman parte de la estructura húmica y los que se encuentran fuertemente retenidos por ésta .

Además de las mencionadas bandas , en todos los espectros se observan absorciones a 1420 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} , asignadas a deformaciones de C-H pertenecientes a grupos metilos y metilénicos respectivamente . Según Stevenson (1982) , a la intensidad de estas dos bandas pueden contribuir vibraciones de grupos vanillil y siringil , típicos de la lignina , lo que indicaría la participación de material vegetal a la formación original del lignito .

Bandas de absorción de ácidos carboxílicos (1705 cm^{-1})

La intensidad de absorción de la banda a 1705 cm^{-1} , asignada a vibraciones de tensión de C=O de ácidos y cetonas alifáticas , es análoga en las muestras L-d a AH-2 , disminuyendo ligeramente en las AH-3 y AH-4 . Según Bellamy (1980) , los ácidos alifáticos saturados absorben entre 1725 y 1705 cm^{-1} . Como la posición de la banda se sitúa en esta región , Theng y Posner (1967) sugieren que el grupo C=O carboxílico es debido fundamentalmente a la presencia de ácidos grasos . Sin embargo , si ésto fuera cierto se debería observar una fuerte disminución en la intensidad de esta banda al pasar de AH-L a AH-1 y AH-2 , toda vez que son los bitúmenes B-1 y B-2 los que contienen mayor proporción de ácidos grasos . Puesto que esta banda se mantiene practicamente estable en los cuatro AH se confirmaría la hipótesis de la presencia de ácidos grasos retenidos de distinta forma en el lignito original , siendo una de ellas la de absorción a matriz húmica .

La banda de carboxilos y carbonilos suele complementar-se con la absorción a 1260 cm^{-1} , asignada a vibraciones del enlace C-O de ácidos y ésteres , que tan sólo aparece bien resuelta en el espectro de AH-1 .

Bandas atribuidas a C=C aromáticos (1600 y 1517 cm^{-1})

Como se observa en la tabla IV.11 , las principales bandas de absorción de grupos aromáticos se encuentran a 1600 y 1517 cm^{-1} . La primera banda (1600 cm^{-1}) tiene el inconveniente, si se usa para cuantificación de material aromático , de ser el resultado de la contribución de otras vibraciones además de C=C aromático , tales como vibracio-

nes del grupo C=O quinónicos puenteados a hidroxiaácidos , vibraciones de olefinas , carboxilatos y vibraciones de moléculas poliaromáticas eventualmente agrupadas en 2 o 3 unidades (Oberlin et al., 1974 ; Villey et al., 1979) . Sin embargo, en carbones de bajo rango se ha llegado a la conclusión (Painter et al., 1981) de que esta absorción debe asignarse principalmente a vibraciones de tensión del anillo aromático en estructuras en las cuales existe posibilidad de la presencia de grupos fenólicos o de entidades aromáticas ligadas por puentes metilénicos o etéreos , circunstancias éstas responsables de aumentos en la intensidad de la banda . Por el contrario , la banda a 1517 cm^{-1} está asignada exclusivamente a vibraciones del esqueleto aromático (Farmer y Morrison, 1960).

En las muestras en estudio no se aprecian diferencias significativas al comparar estas dos bandas , lo que indica que en todas ellas el contenido aromático debe ser muy similar .

Otras bandas

Jambu et al., (1970) asignan las bandas a 1175 cm^{-1} a vibraciones del enlace C-O de ésteres . Stevenson (1982) , asigna la banda a 1200 cm^{-1} a vibraciones de tensión de C-O y deformaciones de OH en COOH , junto con la contribución de la vibración de tensión de aril-éteres . En carbones, todas estas bandas localizadas en la región $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ se han asignado a diferentes modos de vibración de enlaces C-O y OH en estructuras fenoxi , éteres aromáticos o alifáticos y alcoholes . En este trabajo , como se observa en los diferentes espectros, son bandas poco significativas que no permiten establecer diferencias entre las muestras.

Las bandas que aparecen a 815 y 700 cm^{-1} se han asignado a vibraciones de tensión de uniones Si - C en los

sistemas del tipo $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ (Bellamy , 1980) . A excepción del espectro de AH-1 , donde se observa una banda fuerte a 800 cm^{-1} , en todas las demás muestras estas absorciones aparecen a 760 y 815 cm^{-1} siendo todas ellas similares en intensidad . Esto parece indicar la existencia de material orgánico ligado a una matriz mineral no eliminada en el tratamiento desmineralizador dado al lignito . Otros autores , sin embargo , atribuyen estas absorciones a H aromáticos de bencenos polisustituídos (Ibarra y Juan, 1982) o a deformaciones de C-H aromáticos fuera del plano (Riesser et al. , 1984) .

Relaciones entre bandas de absorción

Las razones entre bandas han sido ampliamente utilizadas en la literatura sobre IR de carbones y SH (Shih et al., 1972 ; Jambu et al., 1970) con el fin de complementar la información suministrada por los espectros . En el presente trabajo se han estudiado las relaciones entre las bandas más importantes , encontrándose que tan sólo la establecida entre las absorciones a 2970 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} ofrece un resultado significativo . Esta relación puede tomarse , dentro de grandes limitaciones , como índice de los contenidos en materiales alifáticos y aromáticos , y disminuye linealmente del L-d (0.87) al AH-4 (0.57) , lo que concuerda con lo esperado de un tratamiento desbituminizador progresivo .

IV.2.3 ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIAS DE RESONANCIA DE SPIN
ELECTRÓNICO (RSE) Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
DE CARBONO-13 (RMN C-13)

Dentro de los métodos no destructivos es relativamente reciente el empleo de técnicas físicas basadas en el fenómeno de resonancia magnética en investigaciones sobre carbonos y SH .

Las espectroscopías de resonancias de spin electrónico (RSE) y magnética nuclear (RMN) son formas espectroscópicas de absorción en las que ésta tiene lugar cuando la muestra se somete a un campo magnético , y , por tanto , está asociada a la presencia de dipolos magnéticos en el material .

Como es sabido , muchos núcleos atómicos poseen un momento magnético intrínseco que , junto al momento angular asociado se describe por el término spin . Los electrones desapareados también poseen un momento magnético y un momento angular y , además , por lo general un momento magnético asociado a su movimiento orbital . Los momentos magnéticos de ciertos núcleos y de los electrones pueden dar lugar a resonancia magnética - transiciones entre orientaciones con distintos estados energéticos - cuando se sitúan en el interior de un campo magnético y éste se modula externamente con otro campo , equivalente a la irradiación con energía electromagnética de radiofrecuencia conocida .

Estos principios básicos son comunes a ambas técnicas , pero la diferencia entre ellas estriba en el hecho de que el momento magnético nuclear es aproximadamente mil veces más pequeño que el momento magnético electrónico , lo que supone que difieren en sus campos de aplicación y resultados y en la instrumentación que cada una requiere (Stothers ,

1972 ; Breitmaier y Voelter , 1974 ; Wertz y Bolton , 1972).

La sensibilidad de estas técnicas es inferior a la de otras espectroscopias relacionadas con transiciones de energía mayores , pero tienen la ventaja de que la frecuencia de resonancia de electrones desapareados y núcleos individuales dependen sensiblemente de su estructura química y entorno molecular , por lo que su poder analítico es indudable a la hora de elucidar o complementar aspectos estructurales de macromoléculas orgánicas .

IV.2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE RSE

Se admite generalmente que fases importantes de la formación de SH y carbones están determinadas por la presencia de radicales libres (originados en las primeras etapas de diagénesis por mecanismos desconocidos del tipo de oxidaciones aeróbicas y reacciones enzimáticas) , y que dichos radicales se mantienen estables a lo largo de los procesos de humificación y carbonización (Scheffer y Ulrich, 1958 ; Austen et al., 1958) .

Es previsible , por tanto , que aspectos fundamentales de la estructura química de estos materiales dependan de la disposición y naturaleza de los radicales libres y , asimismo , que éstos juegan un importante papel en las reacciones , en las que participan SH , y carbones (Riffaldi y Schnitzer , 1972 ; Ladner y Wheatley , 1965) .

En la extensa revisión bibliográfica efectuada sobre la aplicación de RSE a materiales húmicos de origen diverso y carbones de diferente rango no se han encontrado referencias a estudios sobre AH extraídos de carbones tal como el realizado en el presente trabajo , cuyos resultados se

exponen a continuación.

Los espectros RSE típicos de AH de diverso origen y carbones de diferente rango, consisten normalmente en una resonancia simple, más o menos simétrica, próxima a $g=2$, tal como se observa en el espectro correspondiente al lignito PGR de la figura IV.35, idéntico asimismo en la forma al de los cuatro AH extraídos del mismo.

No se observa, pues, en ningún caso estructura espectral fina, resultante del acoplamiento de electrones con núcleos magnéticos vecinos, que realmente sólo han encontrado pocos autores en muestras de fracciones húmicas diferentemente tratadas (Cheshire et al., 1967; Atherton et al., 1967; Senesi et al., 1983). Por este motivo, la información que suministran los espectros RSE de las muestras en estudio se limita a los tres parámetros que se indican en la tabla IV.12, en la que se incluyen, a efectos comparativos, los datos de muestras afines encontrados en la bibliografía.

a) La intensidad de la señal RSE da la medida del número de electrones desapareados en las muestras, calculado como concentración de spines por gramo. El lignito PGR presenta una concentración de radicales libres dentro del rango de las turbas, pero inferior en un orden 10^2 a la de carbones de superior rango. En los cuatro AH que se extraen del mismo tras progresivos tratamientos desbituminizadores (AH-1 a AH-4) la concentración de spines desciende a la tercera parte y aún más acusadamente en el AH-3.

Puesto que la naturaleza de los radicales libres, se supone exclusivamente aromática o heteroaromática, podría afirmarse que la extracción de bitúmenes lleva asociado en pequeño grado la eliminación de fracciones aromáticas.

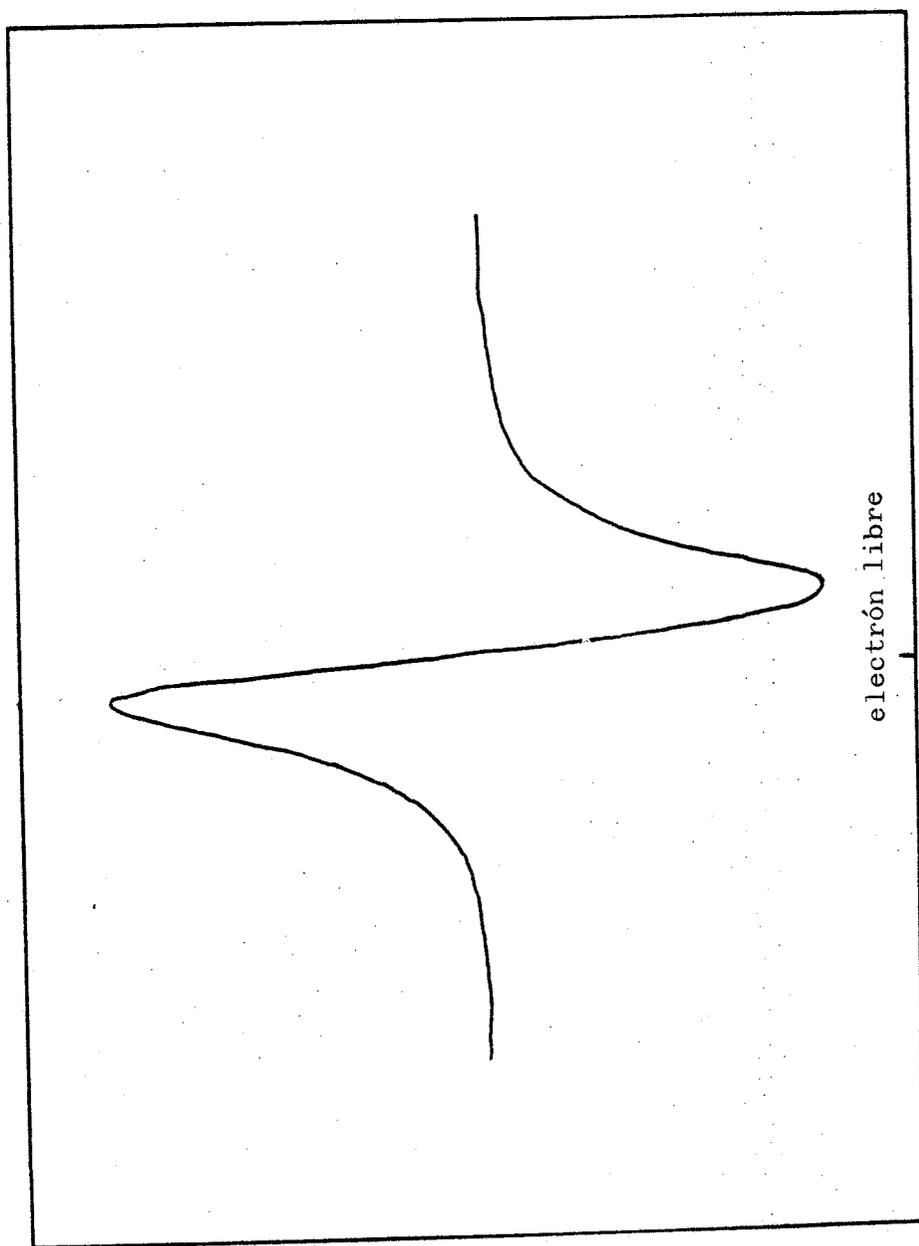


Fig., IV.35 Espectro de resonancia de spin electrónico del lignito desmineralizado (L-d).

Tabla IV.12

Parámetros RSE del lignito-PGR, de los ácidos húmicos y de geopolí-
meros afines .

Muestras	Concentración de spines/gr($\times 10^{-17}$)	Anchos de línea(G)	Valores -g	Referencia
Lignito-PGR	12.50	2.6	2.0039	
AH-1	4.34	4.4	2.0037	
AH-2	4.30	4.4	2.0038	
AH-3	4.00	4.2	2.0038	
AH-4	4.50	4.1	2.0039	
Turbas	10-16	4.5-5.9	2.0035-2.0041	(1)
Lignitos negros	46-300	6.6-7.5	2.0037-2.0042	(1)
Carbones subbituminosos	120-230	6.2-8.0	2.0033-2.0038	(1)
Carbones bituminosos	60-280	5.9-8.0	2.0027-2.0033	(1)
Asfaltenos	-	-	2.0027-2.0066	(2)
Querógenos	-	2.0-5.0	2.0023-2.0035	(3)

Referencia : (1) .- Retcofsky et al., 1968

(2) .- Yen et al., 1962

(3) .- Stuermer et al., 1973

Esta explicación sólo sería válida para AH-3 y AH-4 , ya que los bitúmenes B-3 y B-4 contienen una apreciable cantidad de asfaltenos , similares (como se ha visto anteriormente) en su constitución química a fracciones húmicas de bajo peso molecular , pero no para AH-1 y AH-2 . La única hipótesis alternativa aceptable sería admitir la contribución a la intensidad de las señales RSE de iones metálicos paramagnéticos contenidos en las cenizas , tal como han señalado algunos autores (Kusha y Rogers , 1968). Según esto , el descenso en radicales libres en los AH respecto del lignito bruto se correlaciona con el superior contenido de éste en cenizas (21.4%) , en comparación con las otras muestras (4.0-1.5%)

Los valores de concentración de spines por gramo de los cuatro AH son similares a los de otros AH's extraídos del carbón (Komissarov y Loginov , 1970) , y más elevados que los de AH de otros orígenes (Riffaldi y Schnitzer , 1972 ; Wilson y Weber , 1977 ; Ishiwatari et al. , 1974 ; Ertel y Hedges , 1983) . Puesto que la concentración de spines en materiales húmicos y carbones aumenta con el grado de condensación o complejidad molecular de las muestras , (Steelink , 1964 ; Kleist y Mucker , 1966 ; Riffaldi y Schnitzer , 1972 ; Retcofsky et al. , 1981) , podría concluirse que los cuatro AH extraídos del lignito presentan similar grado de condensación y que son más condensados que los extraídos de otras fuentes.

b) El ensachamiento de la línea espectral es una indicación de la complejidad de las especies radicales que la generan , sin descartar la contribución de iones metálicos paramagnéticos de las cenizas .

Los anchos de línea de los espectros RSE del lignito y de los AH que se indican en la tabla IV.12 , están dentro de los valores encontrados en carbones (desde centé-

simas a cientos de Gauss) y materiales húmicos de distinto origen (1.8 a 6.5 Gauss) , y de ellos no es posible deducir ninguna información destacable .

Según Retcofsky et al. (1968) , a los ensanchamientos de línea contribuyen interacciones hiperfinas de electrón- núcleo sin resolver . Esta observación se basa principalmente en la mínima variación del ancho de línea con el contenido en hidrógeno , que es el elemento más abundante con un momento magnético no cero y es el que más probablemente interacciona con los electrones radicales libres de la muestra . Esta hipótesis es aplicable a las muestras en estudio , en las que también es observable una buena correlación ancho de línea - porcentaje de hidrógeno .

c) El valor $-g$ o factor de separación espectroscópica es el parámetro espectral RSE más importante , debido a su sensibilidad al entorno molecular de un electrón desapareado , y , por tanto , el de mayor valor estructural.

En la tabla IV.12 , se observa que tanto el lignito como los AH (AH-1 a AH-4) presentan valores $-g$ similares entre sí y en comparación con otros materiales afines , lo que indica que en todos los casos el origen del paramagnetismo o la naturaleza de los radicales libres que lo inducen son similares .

Se han barajado diversas hipótesis sobre la estructura química de dichos radicales . La más frecuentemente aceptada sugiere que el paramagnetismo de los AH y carbones se debe a la presencia de radicales semiquinónicos (Steelink y Tollin , 1967) . Sin embargo , hay que descartar que se trate de especies semiquinónicas simples , ya que los valores $-g$ de éstas , tales como 1,4-benzosemiquinona (2.0047) , 2-metil-1,4-benzosemiquinona (2.0046) , 1,4-naftosemiquinona (2,0044) , 9,10-antrasemiquinona (2.0041) (Blois et al., 1961) son superiores a los

de S.H. y carbones , y , además , sus espectros en solución alcalina presentan estructura hiperfina (Theng y Posner, 1967) . Ahora bien , la disminución del valor $-g$ de los radicales semiquinónicos simples a medida que aumenta el tamaño del sistema aromático (tendencia idéntica a la observada en los carbones ; Retcofsky et al., 1981) hace pensar que dichos radicales , en un sistema de anillos condensados , pueden tener valores $-g$ similares a los de los AH en general , y a los de las muestras de carbones en particular . En dicho sistema de anillos condensados , parte de ellos tendría naturaleza alicíclica (Ishiwatari , 1974) de acuerdo con la probable existencia de unidades hidroaromáticas como constituyentes básicos de los carbones (Deno et al., 1980) .

La hipótesis expuesta vendría confirmada por el aislamiento de ácidos fenólicos en concentraciones significativas tras degradar las muestras con permanganato , como se verá posteriormente . Esos ácidos fenólicos se convertirían en semiquinonas por eliminación oxidativa de H a partir de los grupos OH fenólicos .

En cualquier caso , dada la no resolución del espectro RSE no deben descartarse otras posibles estructuras alternativas o simultáneas , tales como la de taninos procedentes de la biomasa original (Minderman , 1979) , radicales heteroaromáticos (Retcofsky et al., 1981) , radicales neutros de C formados por enlaces C-C rotos o por imperfección del retículo aromático (Yen et al., 1962), etc.

IV.2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE C-13

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de SH y carbones. Los espectros obtenidos presentan generalmente, sin embargo, una escasa resolución debido a una combinación de factores, tales como la extrema complejidad química de las muestras, su polidispersidad y elevado peso molecular, la presencia de iones paramagnéticos y radicales libres y la insolubilidad en los disolventes comunes empleados en RMN, por lo que su interpretación detallada es muy problemática. Por otra parte, en muestras tan complejas, debe tenerse en cuenta la existencia de regiones rígidas y móviles en la macromolécula, y que sólo los núcleos C-13 de las partes flexibles poseen tiempos de relajación suficientemente largos como para ser observables en un espectro de alta resolución. Por todo esto, los desplazamientos químicos sólo pueden considerarse dentro de un amplio margen de error (± 5 a 10 ppm), e incluso puede ser aventurado concluir que la ausencia de una determinada señal signifique la ausencia de una estructura química.

Teniendo en cuenta todas estas limitaciones, se discuten a continuación los espectros de RMN de C-13 del AH extraído directamente del lignito (AH-L) y de los extraídos tras sucesivas desbituminizaciones del mismo (AH-1 a AH-4), que se presentan en la figura IV.36. Una asignación aproximada de las distintas señales de absorción en los espectros de las muestras en estudio, en base a datos de la literatura sobre AH y carbones (Bartle et al., 1975; Maekawa et al., 1979; Wilson, 1981; Hatcher et al., 1982; Verheyen et al., 1982; González Vila et al., 1983) se presenta en la tabla IV.3. Los desplazamientos químicos (ppm) en cada una de las muestras corresponden a los centros de los picos.

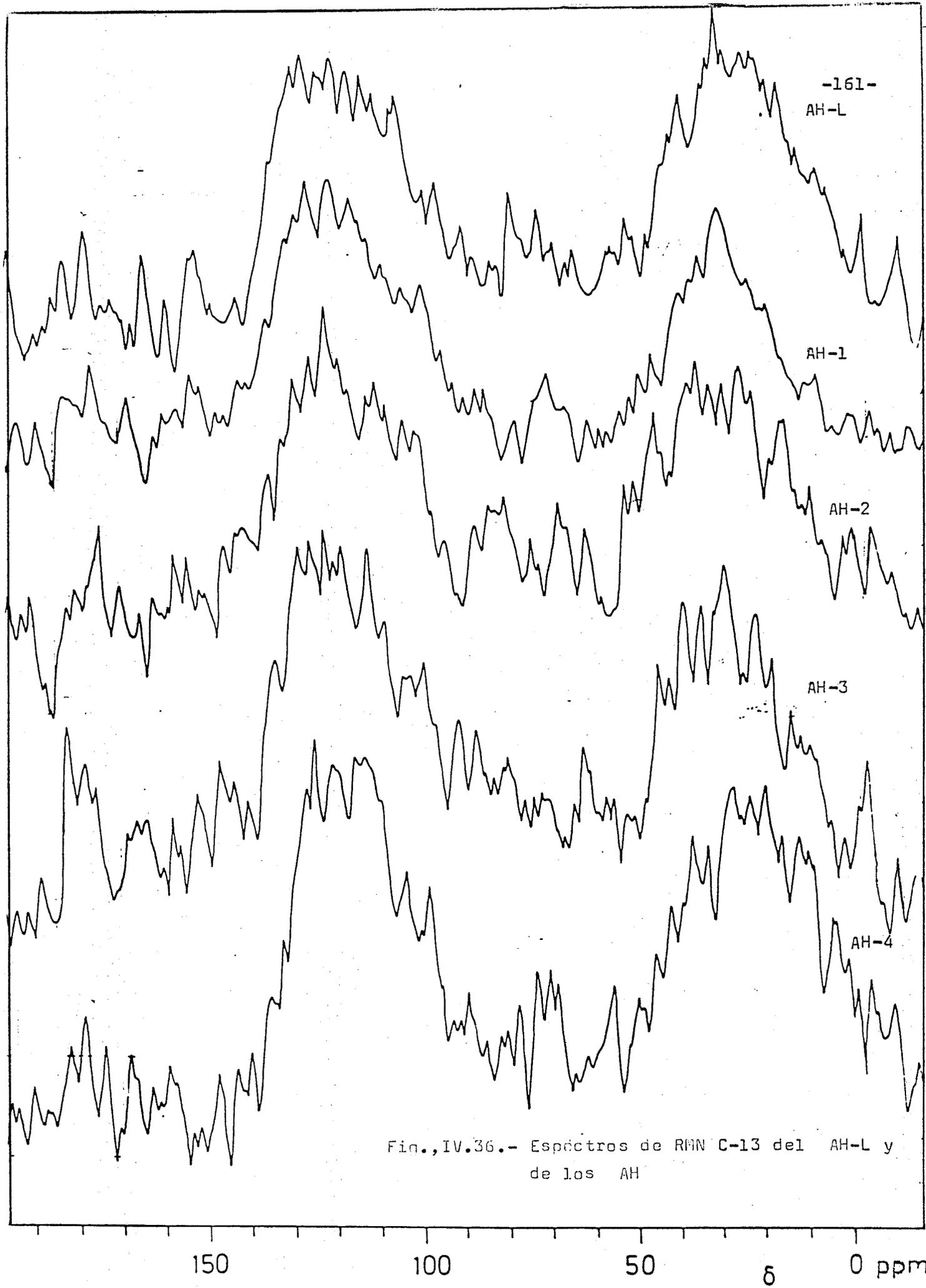


Fig., IV.36.- Espectros de RMN C-13 del AH-L y de los AH

Bandas de absorción en los espectros de RMN C-13 de las muestras y posibles asignaciones.

Máximos de resonancia (ppm)		Intervalo de desplazamientos químicos (ppm)	Asignaciones	
AH-L	AH-1 AH-2 AH-3 AH-4			
193		190 - 160	Carbonos de carbonilos, carboxilos, amidas y ésteres	
173	175 173	180 177	180 175	
161	159	159	159	Carbonos aromáticos sustituidos por grupos funcionales con O o N; enlaces Car-C sustituido a C alifático excepto CH ₃
148	152	147 133	145 - 130	Carbonos sustituidos por grupos alquílicos y forman puentes C-H; C internos de Car con densados
123	124 128	127 126	130 - 110	C no sustituidos; carbonos en Car -H orto a Car -O ar
117	118 120	123 120		
112	113 117	116 112		
110	110	110	110 - 90	Carbonos anoméricos de polisacáridos
101	102 99	105 100		
92	96	90	90 - 55	Carbonos alifáticos sustituidos; C sustituidos por OH, O y N en polisacáridos y aminoácidos; éteres alifáticos distintos a grupos metoxi ó etoxi.
75	73 80	73 79		
70	68 67	71 69		
	61	63		
49	44	45	55 - 0	Carbonos alifáticos no sustituidos; C en CH ₂ en hidrocarburos de cadena larga saturados; C en CH y CH ₂ unidos a anillos aromáticos; C en CH ₂ en grupos alifáticos y étilo; Cal de peptidos; C en CH ₃ .
36	34	37		
27	28	27		
	23	20		
13	15	10		

Es de señalar en todos los espectros su restringida resolución debido a la elevada razón señal/ruido . Los detalles que cabría considerar en los mismos quedán, en gran parte enmascarados por el ruido de la línea base , cuyo máximo viene indicado en el del AH-4 .

Todas las muestras presentan un conjunto de bandas de resonancia más o menos anchas , aunque suficientemente separadas entre sí , a lo largo del intervalo de 0 a 200 ppm . Para facilitar la discusión de los espectros se considerarán tres regiones : a) entre 160 y 200 ppm , donde se observan las resonancias de carbonos de diversos tipos de grupos carbonilos , b) entre 100 y 160 ppm , donde se localizan los carbonos aromáticos y c) entre 0 y 100 ppm , donde absorben los carbonos alifáticos :

a) La señal que aparece a 175 ppm en todas las muestras se asigna normalmente a entidades carboxiladas , pero también pueden contribuir a la misma carbonos de amidas y ésteres . Según Hatcher et al., (1981a) , los grupos carboxilos pueden provenir parcialmente de mitades de ácidos poliurónicos asociados con polisacáridos . Las resonancias a campo más bajo en el AH-L (193 ppm) , AH-3 y AH-4 (180 ppm) denotan la existencia de distintos tipos de carboxilos , ya que éstos absorben dentro de un amplio intervalo según su entorno químico (Stothers , 1972) , o bien de otras funciones carbonílicas , tales como cetonas y quinonas , que han sido identificadas por métodos analíticos indirectos en fracciones húmicas (Schnitzer y Khan , 1978) .

b) Todos los espectros presentan señales pronunciadas en la región en la que resuenan los carbonos aromáticos , pero sin diferencias significativas entre ellas . La forma de banda ancha envolvente se considera una evidencia de la presencia de diversos tipos de unidades aromáticas , lo que posteriormente se confirmará al estudiar las muestras

por métodos degradativos .

Sin embargo , carbonos olefínicos $-sp^2-$, también pueden contribuir a las señales en esta región , y en nuestro caso deben tenerse en consideración , ya que tanto en los bitúmenes separados del lignito como en extractos con di+ solventes orgánicos de los cuatro AH's se identifican monoolefinas de alto peso molecular . Por otro lado , también debe tenerse en cuenta el hecho de que los tratamientos ácido-base realizados en el proceso de extracción y eliminación de cenizas de las muestras pueden dar lugar a la formación de artefactos aromáticos a partir de carbohidratos (Worobey y Webster , 1981) .

Dentro de las limitaciones señaladas y de acuerdo con las asignaciones de la tabla IV.13 para carbonos aromáticos , todas las muestras son más ricas en estructuras aromáticas no sustituidas y $C_{ar}-H$ orto a $C_{ar}-O$ (110-130 ppm) que en aquellas sustituidas por cadenas alquílicas , en anillos condensados o unidas directamente a grupos OH u otros grupos paramagnéticos . No obstante , de la ausencia o poca significación de picos hacia 150 ppm no debe inferirse la ausencia de OH fenólicos , ya que los desplazamientos químicos de carbonos aromáticos unidos a oxígeno varían dentro de un amplio intervalo (Lüdemann y Nimz, 1973) .

c) Sorprendentemente tampoco se aprecian diferencias importantes entre los espectros en la región donde absorben los carbonos alifáticos , en contra de lo que cabría esperar de la separación gradual de bitúmenes del lignito y de los resultados del análisis por IR . En el intervalo 0 - 50 ppm , todas las muestras presentan una notable contribución de carbonos alifáticos no sustituidos . La asignación de bandas en esta región es problemática , ya que la presumible mezcla desordenada de carbonos parafínicos

en diferentes configuraciones que pueden resonar en este intervalo dá lugar a un solapamiento de señales .

Entre esas posibles estructuras alifáticas, podemos citar con gran probabilidad ácidos dicarboxílicos , alcanos lineales, y ramificados y ácidos grasos lineales y ramificados que , como se verá , son los componentes alifáticos mayoritarios que se identifican en posteriores extracciones y degradaciones de los cuatro AH , aunque no deben descartarse otras contribuciones de carbonos alifáticos , probablemente formando parte de estructuras alicíclicas , que generalmente han sido consideradas constituyentes de los carbonos (Given , 1960) . Las únicas asignaciones fiables individuales son las de los picos próximos a 30 ppm y 15 ppm , a carbonos metilénicos y grupos metílicos terminales en cadenas alifáticas largas , respectivamente . En cualquier caso , los cuatro AH presentan entre sí diferentes distribuciones de picos u hombros en esta región , lo que indica que no poseen un componente estructural parafínico común , de acuerdo con las diferencias cuantitativas y en composición de los extractos , como más adelante se verá .

La contribución de carbonos alifáticos sustituidos por oxígeno y nitrógeno , que resuenan en el intervalo 50-100 ppm , es de menor importancia en todos los espectros . Las estructuras que pueden contribuir a los picos encontrados en esta región son principalmente carbohidratos , uniones éteres , heterociclos oxigenados y grupos metoxilos , mientras que la contribución de restos de aminoácidos y péptidos deberá ser pequeña , dado el bajo contenido en nitrógeno de las muestras . Aunque la presencia de carbohidratos no pudo comprobarse por otros métodos , no debe descartarse , ya que sin duda fueron componentes básicos del material vegetal que inició la diagénesis del sedimento y han

sido detectadas en otros carbones (Vallentyne , 1963). En cualquier caso , están ausentes las resonancias significativas que suelen dar en esta región del espectro las estructuras carbonadas de los azúcares . Esta observación está de acuerdo con su rápida utilización por los microorganismos (Tissot y Welte , 1978) y con trabajos anteriores sobre muestras de AH derivados de carbones (Verheyen et al.,1982) .

Como complemento a la información suministrada por el estudio cualitativo de los espectros , se ha realizado una determinación cuantitativa de los diferentes fragmentos carbonados , que se presenta en la tabla IV.14 . Dicha cuantificación sólo puede emplearse con reservas , ya que en polímeros heterogéneos como las SH se dan un conjunto de factores que inducen a error . Así , en espectros de RMN en solución, la presencia de impurezas paramagnéticas , la dependencia del efecto nuclear Overhauser sobre el tiempo de relajación de los átomos de carbonos individuales , la amplia distribución de tiempos de relajación en la molécula y la posibilidad de una amplia variedad de mecanismos de relajación , pueden conducir a importantes diferencias entre las intensidades de las señales registradas y las concentraciones relativas de las diferentes clases de átomos de carbono . No obstante , dada la correspondencia cuantitativa entre los espectros de sustancias húmicas registradas en solución , con los realizados en estado sólido (Hatcher et al., 1980 b ; Preston y Ripmeester ., 1982) , mediante la moderna técnica de polarización cruzada y rotación de la muestra a ángulo mágico (CP/MAS RMN C-13) , donde se minimizan grandemente los problemas señalados , el empleo de cuantificaciones es generalmente aceptado .

Los valores de la tabla IV.14 , reflejan que el grado de aromaticidad posible de los AH extraídos del lignito es inferior al 50% , no apreciándose entre ellos diferencias

Tabla IV.14.

Porcentajes de los diversos tipos de carbono en las muestras
calculados a partir de los espectros de RMN C-13

Muestras	Grupos carbonilos (170-185 ppm)	Carbono aromático (110-160 ppm)	Carbono alifático (9-50 ppm)	Otros (en poli- sacáridos, ami- noácidos, meto- xilos, etc.	A /A al ar
AH-L	1.76	29.90	43.50	24.84	1.45
AH-1	1.93	31.90	40.84	25.33	1.28
AH-2	2.17	35.58	37.46	24.79	1.05
AH-3	3.86	37.04	31.81	27.29	0.85
AH-4	2.90	42.39	34.50	20.21	0.81

notables . Asimismo el porcentaje de estructuras alifáticas, aunque desciende del AH-1 al AH-4 , presenta valores similares . Al igual que se apreció en la cuantificación de bandas de los espectros de IR , la relación $C_{alif.}/C_{ar.}$ según los espectros de RMN de C-13 también desciende del AH-1 al AH-4 como único efecto apreciable de los progresivos tratamientos desbituminizadores dados al lignito antes de la extracción de las muestras .

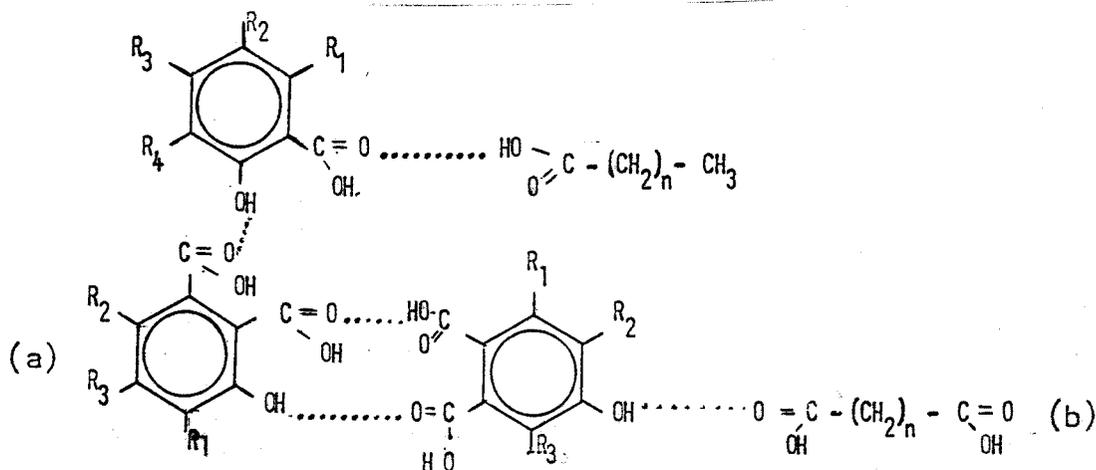
La cuantificación de grupos carbonilos arroja valores diferentes en cada muestra en contraste con la constancia de la banda a 1705 cm^{-1} en los espectros de IR . Pero debe tenerse en cuenta que el área elegida para la integración de este tipo de carbonos , también resuenan las de otras funciones carbonílicas , mientras que en IR la absorción citada es debida casi exclusivamente a carbonilos de grupos carboxilos .

IV.2.4 ESTUDIO DE LOS EXTRACTOS CON DISOLVENTES ORGÁNICOS DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS

En vista de que las informaciones suministradas por algunas de las técnicas físicas aplicadas (IR y RMN) han mostrado que , a pesar de la desbituminización a que fue sometido el lignito , los AH (AH-1 a AH-4) contenían aún estructuras alifáticas , se les sometió a un proceso de " purificación " antes de proceder a la aplicación de técnicas degradativas .

Dicha " purificación " se realizó en dos etapas , procediéndose a separar en primer lugar el material poco retenido, mediante extracción directa con disolventes orgánicos , y en segundo lugar , el material que se aísla con una segunda extracción con disolventes orgánicos tras la

metilación de grupos OH . La metilación bloquea los grupos OH , facilitando la ruptura de enlaces por puentes de hidrógeno , como las existentes en la estructura :



liberándose los componentes (a) y (b) en forma de ésteres . Esta segunda etapa de purificación se realizó al comprobarse por medidas de IR (bandas a 2970 y 2860 cm^{-1}) y RMN de C-13 (absorciones entre 0 y 50 ppm) , que los AH purificados en la primera etapa aún contenían una notable proporción de material alifático .

Las fuerzas de unión que retienen a las sustancias liberadas en la primera etapa serían de tipo físico : adsorción , Van der Waals , dispersión , etc . , mientras que las liberadas tras metilación estarían unidas fundamentalmente por enlaces por puentes de hidrógeno , además de incluir las mencionadas anteriormente .

El material extraído tras estas dos etapas podría considerarse equivalente al denominado por Hayatsu et al., (1978) con el término de material atrapado al referirse a carbones.

En la tabla IV.15 , se muestran los rendimientos de extracción con hexano y benceno de cada AH . Puede verse que antes de la metilación es el AH-1 el que muestra mayor rendimiento de extracción , mientras que tras la metilación es el AH-3 . No se ha encontrado una explicación satisfactoria para la variación irregular de los rendimientos de extracción , si bien es cierto que se observa una clara dismi-

Tabla IV.15

Porcentajes de extracción con hexano y benceno de los ácidos húmicos antes y después de metilar .

Muestra	antes de metilar			después de metilar			
	Hex.	Bz.	Total	Hex.	Bz.	Total	Total
AH-1	0.50	0.10	0.60	0.80	0.20	1.00	1.60
AH-2	0.10	0.08	0.18	0.10	0.43	0.53	0.71
AH-3	0.09	0.06	0.15	0.10	0.63	0.73	0.88
AH-4	0.09	0.03	0.12	0.10	0.18	0.28	0.40

nución del porcentaje global (suma del obtenido antes y después de la metilación) de cada AH en el sentido AH-1 a AH-4 .

Se observa , asimismo , que la metilación aumenta el porcentaje de extracción con ambos disolventes , siendo especialmente significativo en el benceno .

IV.2.4.1 EXTRACTOS EN HEXANO

Los análisis por CG-EM de los extractos en hexano de los cuatro AH han permitido identificar tres series de componentes alifáticos en el siguiente orden de abundancia: n-alcános > ácidos grasos > moncolefinas . El cromatograma

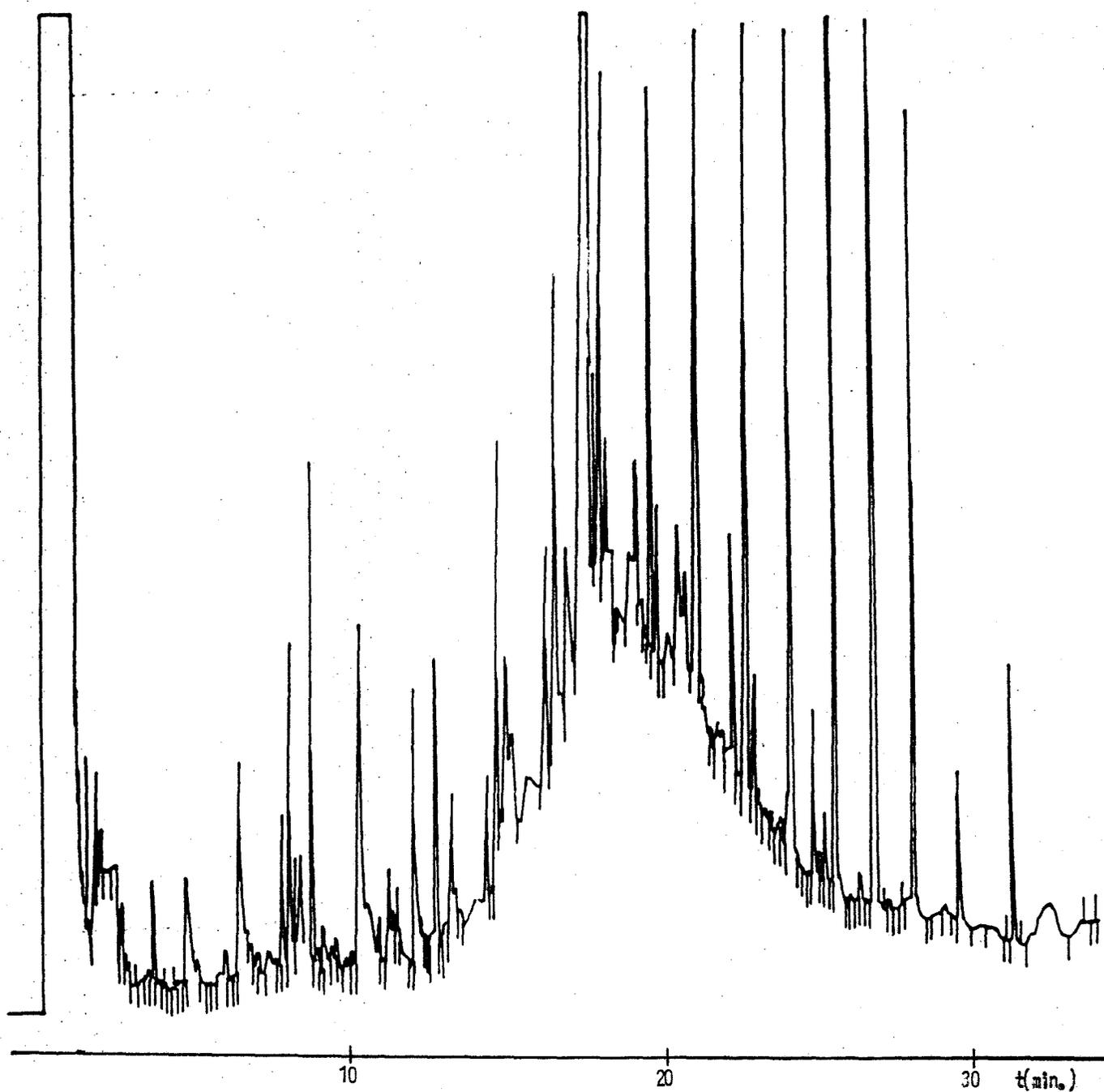


Fig., IV.37 Cromatograma del extracto de hexano del AH-1 metilado

de la figura IV.37. puede considerarse típico de estos extractos.

Hidrocarburos saturados de cadena normal

En general , la concentración global de los n-alcanos es superior en los extractos de AH metilados que en los no metilados y como se muestra en los histogramas de las figuras IV.38 y IV.39 , todos se encuentran en el rango n-C(18) a n-C(30) . Sin embargo , se observan diferencias significativas en la distribución de los mismos . Así , en los extractos de las muestras antes de metilar la distribución es de tipo bimodal con máximos a n-C(19) - n-C(21) y n-C(24) - n-C(25) , mientras que en los extractos después de metilar , se disponen en forma de curva gaussiana con máximo a n-C(26) .

Por otra parte , en los extractos de las muestras antes de metilar , se observa un predominio de los homólogos con número impar de átomos de carbono (IPC entre 1.45 y 1.20), mientras que las series de n-alcanos extraídos después de la metilación presentan valores de IPC entre 0.97 y 0.78 , debido al alto porcentaje de los n-alcanos n-C(26) y n-C(24) .

El rango de los n-alcanos y sus IPC , permiten determinar su procedencia . Los n-alcanos contenidos en los AH del lignito parecen tener un doble origen , al igual que se ha encontrado para AH de otro origen (Ogner et al., 1970). Los que se extraen antes de la metilación proceden de las ceras que recubren las plantas superiores , ya que tienen un rango e IPC similar al de los n-alcanos contenidos en ellas (Oró et al., 1965 ; Stevenson, 1966 ; Jones, 1970), localizándose adsorbidos sobre la superficie externa de la

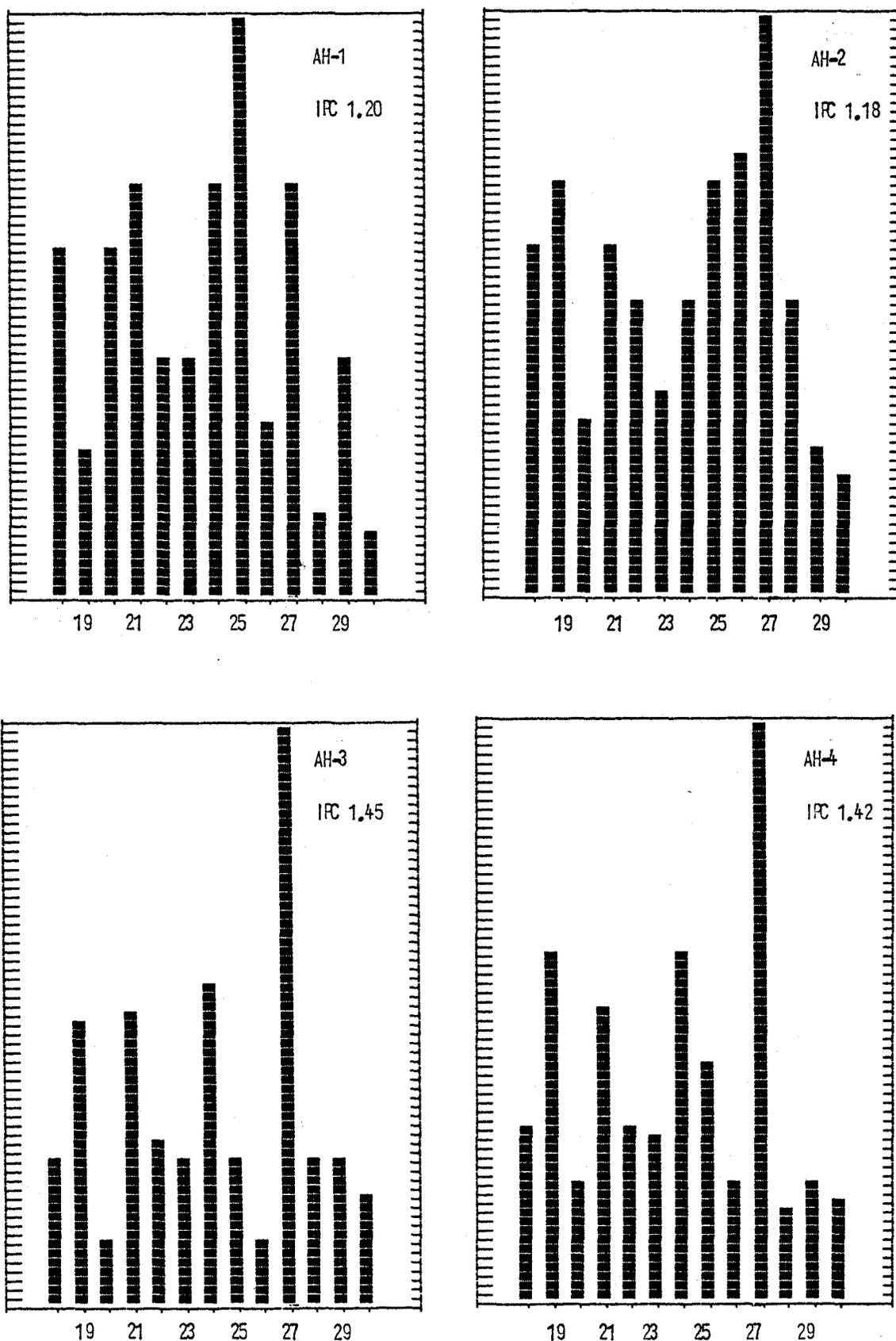


Fig., IV.38 Distribución de n-alcenos en los extractos de hexano de los AH's antes de metilar

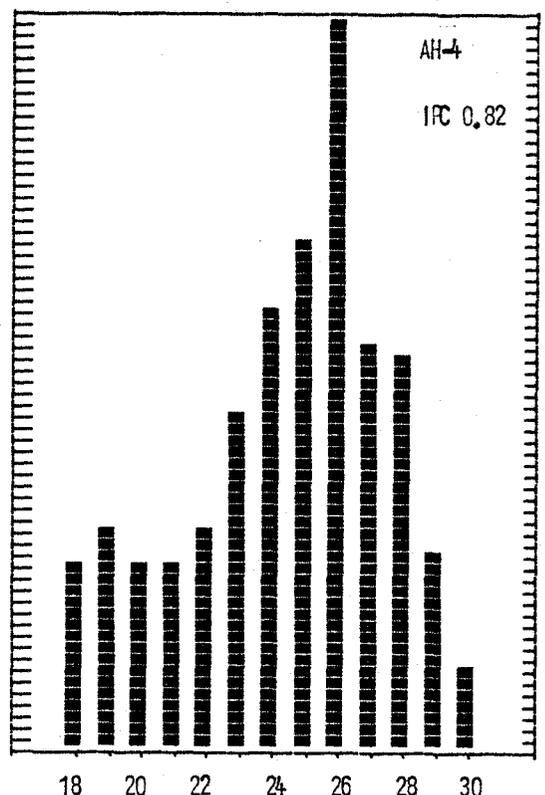
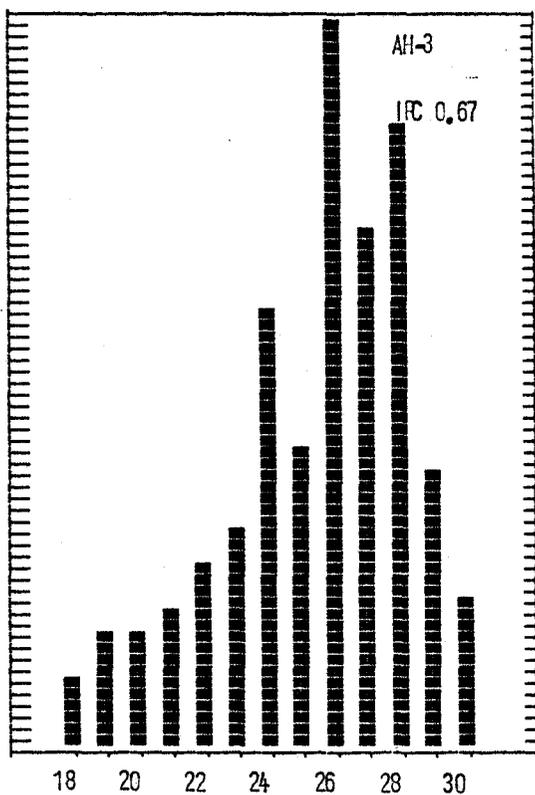
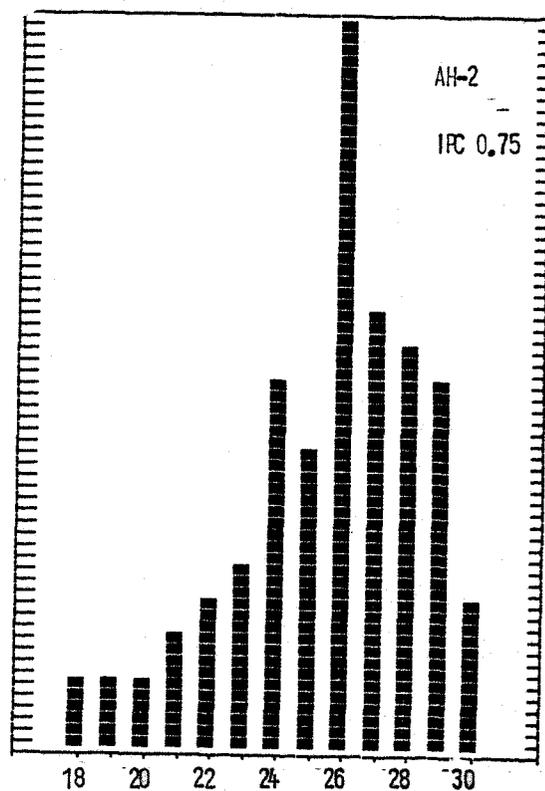
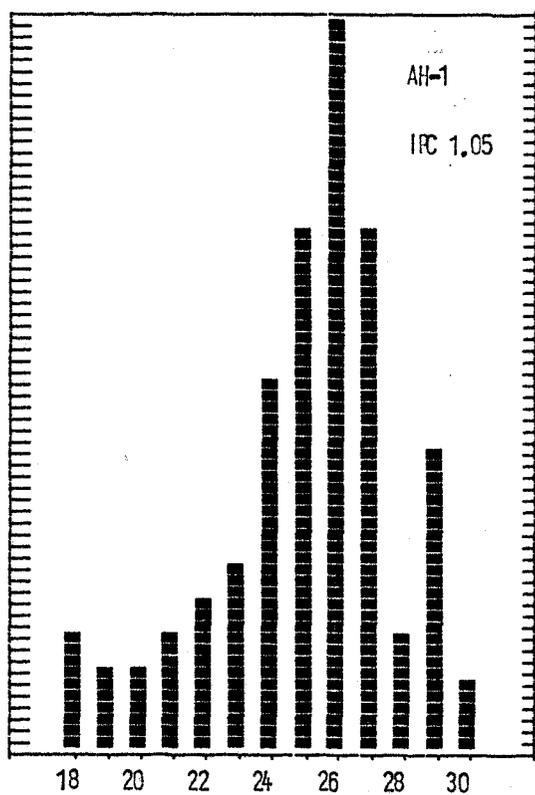


Fig., IV.39 Distribución de n-alcenos en los extractos de hexano de los AH's metilados

estructura húmica , y los que se liberan tras la metilación, con un origen microbiano , se encuentran retenidos en la superficie interna de la estructura húmica .

Por otra parte , los n-alcenos de los AH presentan valores de IPC inferiores a los encontrados en los n-alcenos identificados en los bitúmenes extraídos del lignito , lo que parece indicar un distinto grado de modificación diagenética para éstos y aquellos .

Ácidos grasos

Se han identificado tanto ácidos grasos saturados de cadena normal como ramificados , por lo que se estudian ambas series por separado .

Ácidos grasos saturados de cadena normal

En los histogramas de la figura IV.40 , se muestran las distribuciones relativas de los ácidos grasos saturados de cadena normal encontrados en los extractos en hexano de los AH sin metilar . El rango de estos ácidos grasos es de C(14) a C(20) con una preponderancia del ácido C(16) y con unos valores de IPC comprendidos entre 4.6 y 5.5 , debido a la poca abundancia de los homólogos de número impar de átomos de carbono . Asimismo , se observó que disminuye de AH-1 a AH-4 el contenido global de ácidos grasos , lo que lleva a pensar que el tratamiento desbituminizador previo a la extracción de estos AH influye en la disminución progresiva de ácidos grasos retenidos débilmente por los AH .

Trás la metilación de las muestras , los extractos en hexano contienen ácidos grasos tanto metilados como sin metilar , con el mismo rango (figura IV.41) . Este hecho confirma , por un lado , la existencia de un material

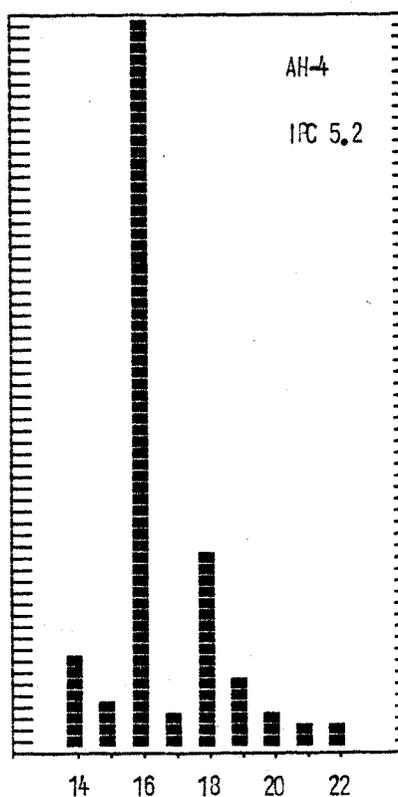
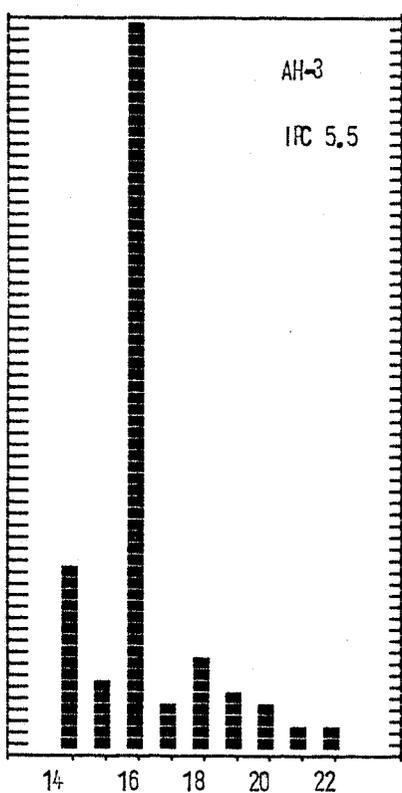
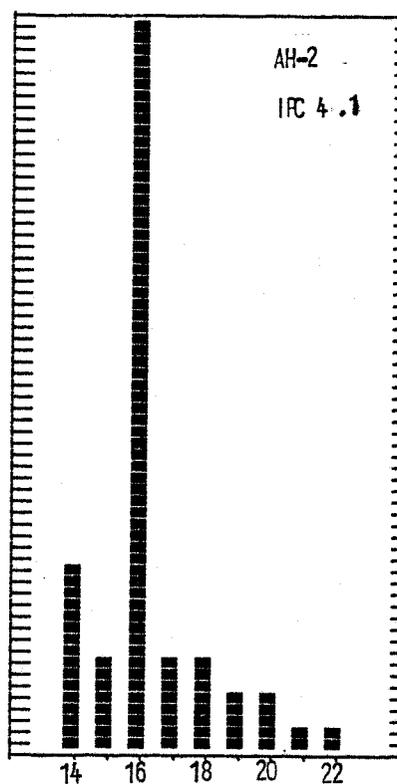
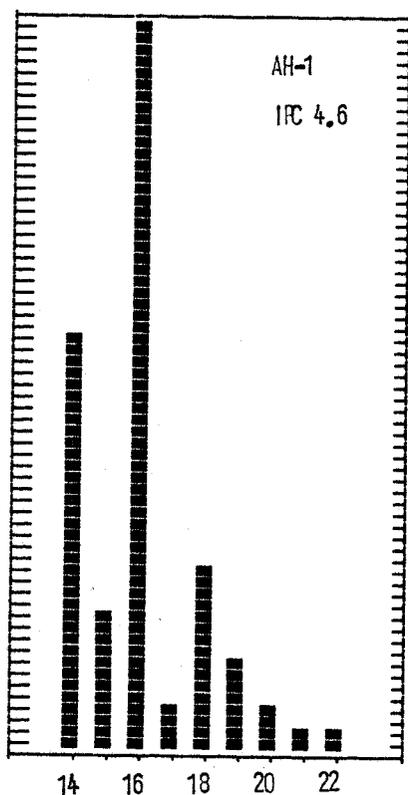
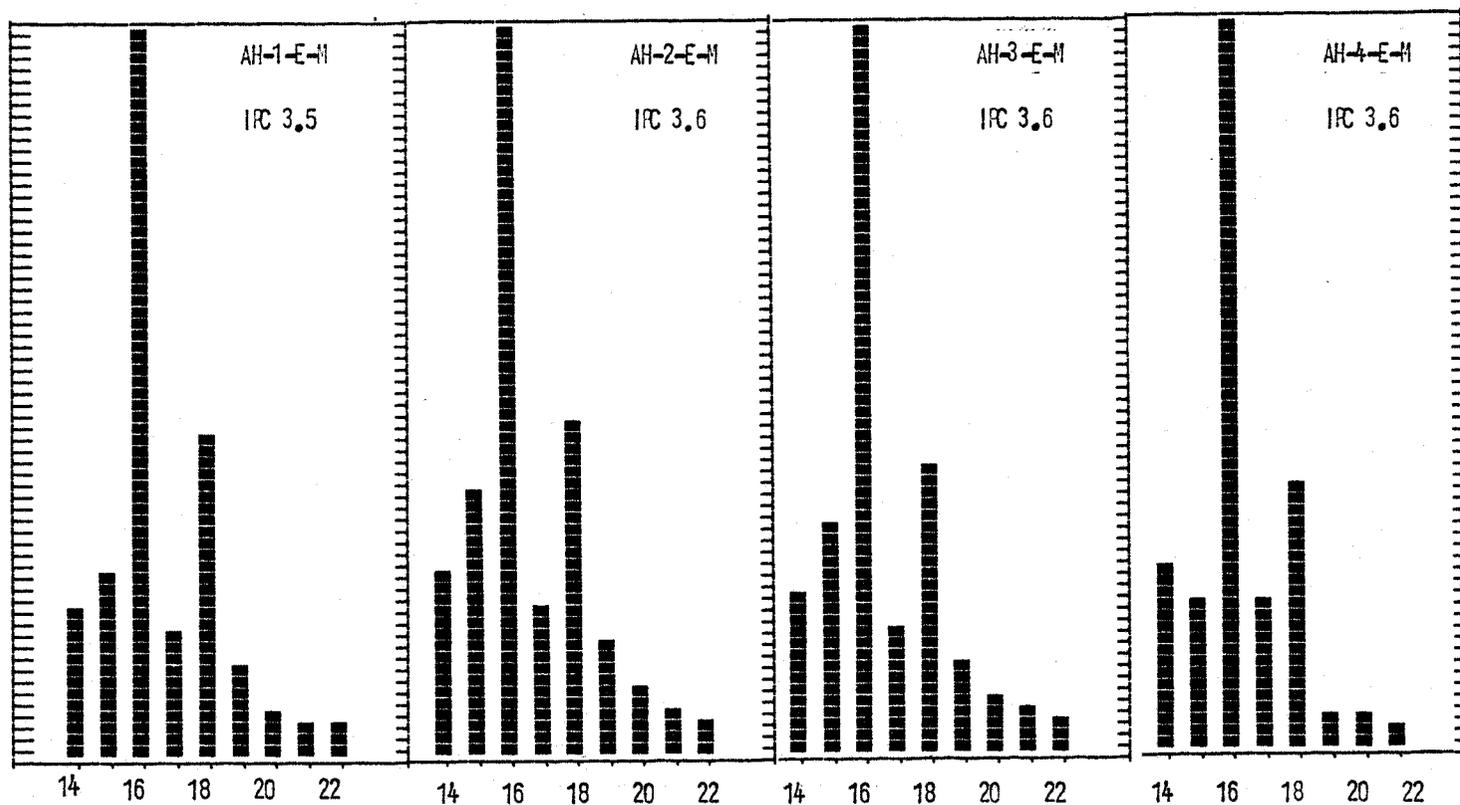
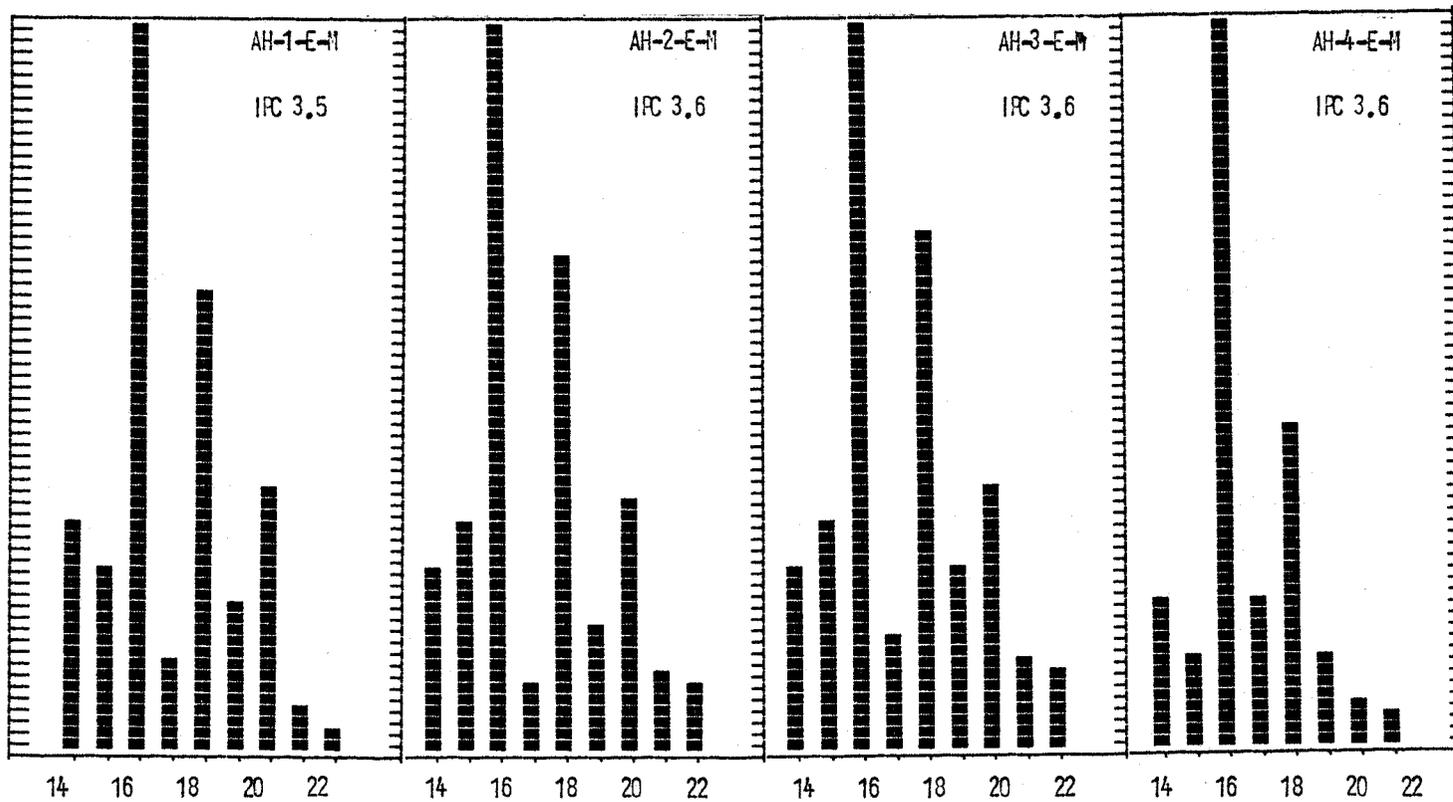


Fig. IV.40 Distribución de ácidos grasos en extractos de hexano de los AH's no metilados



Acidos grasos (libres).



Acidos grasos (metilados)

Fig., IV.41 Distribución de ácidos grasos en extractos de hexano de AH's metilados

graso íntimamente asociado a la matriz húmica , y , por otro, sugiere que la metilación de las muestras sólo alcanza a parte de estos ácidos grasos . En conjunto , parece ser que ligados a los AH existen ácidos grasos en tres o más estados de unión , o bien que parte de ellos se encuentran estéricamente protegidos del ataque del agente metilante .

Los ácidos grasos en los extractos de las muestras metiladas presentan un IPC inferior al de los extractos de las muestras sin metilar , debido a la mayor presencia de homólogos de número impar de átomos de carbono , lo que implica o bien un distinto origen o un diferente grado de alteración diagenética .

De igual forma , si se comparan los ácidos grasos de los extractos en hexano de AH con los encontrados en los bitúmenes , se llega a estas mismas conclusiones .

Acidos grasos ramificados

Una diferencia interesante entre los extractos en hexano de los AH sin metilar y metilados es la presencia en todos estos últimos de los siguientes ácidos ramificados: C(16:r) ; C(16:r') ; C(17:r) ; C(17:r') ; C(17:r'') y C(18:r), indicándose con r , r' y r'' diferentes tipos de ramificaciones simples o multiples de grupos metilos, cuya exacta localización por EM no ha sido posible . Estos ácidos grasos , como ya dijimos (página 82), provienen de bacterias y de algas verde-azuladas y presentan gran labilidad , por lo que su identificación como componentes atrapados en la estructura de los AH indica que fueron preservados de ulteriores alteraciones en las primeras etapas de formación del sedimento .

Monoolefinas

En los extractos en hexano se han identificado monoolefinas , sin precisar la localización del doble enlace , en el rango C(20) a C(28) .

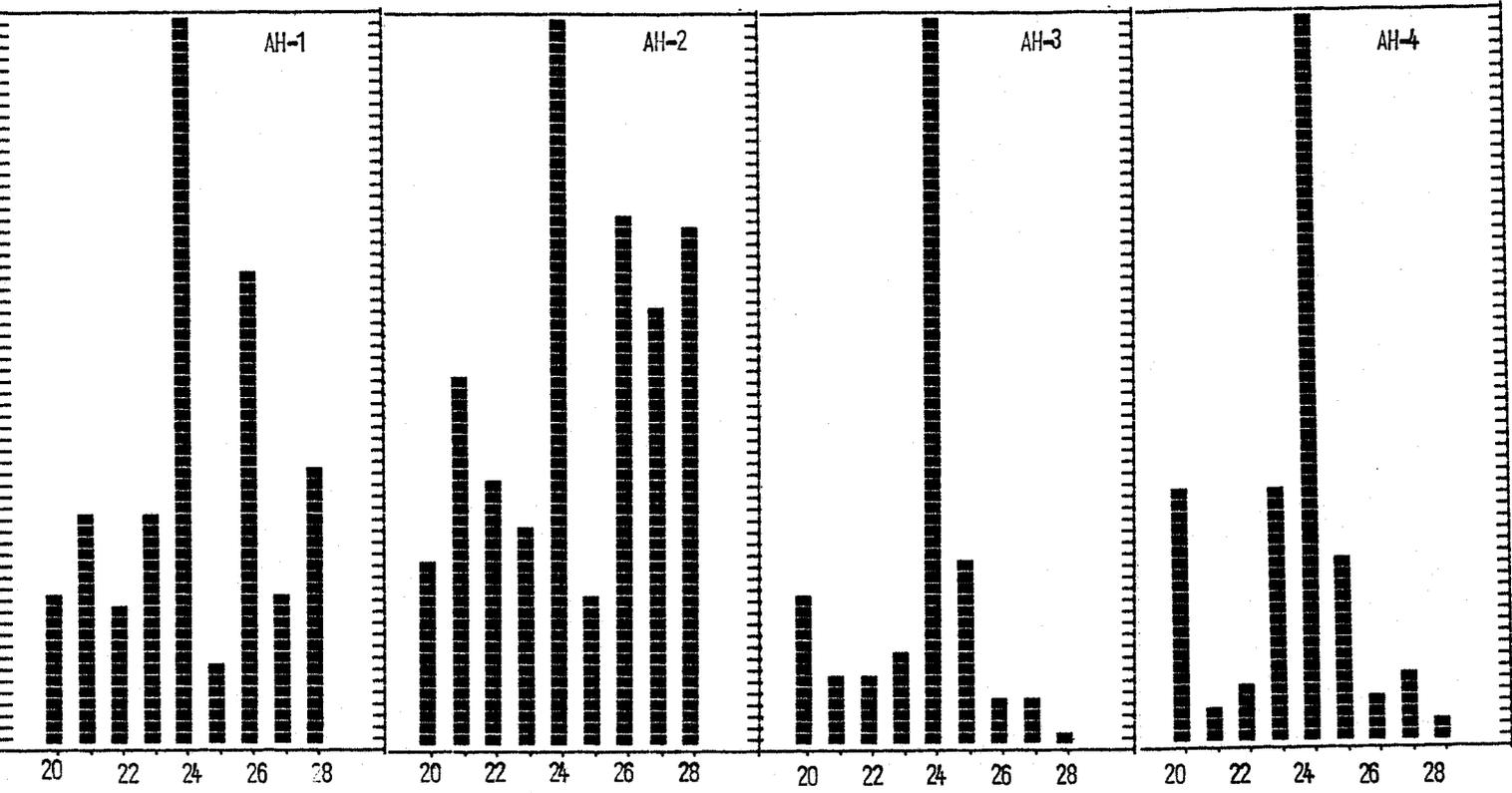
Al igual que en los n-alcános , las monoolefinas se encuentran más concentradas en los extractos procedentes de los ácidos húmicos metilados .

El rango de olefinas se incluye dentro de uno más amplio, C(12) a C(38) , encontrado en extractos de carbones bituminosos (Spence y Vahrman , 1965) , donde la olefina C(24) es predominante .

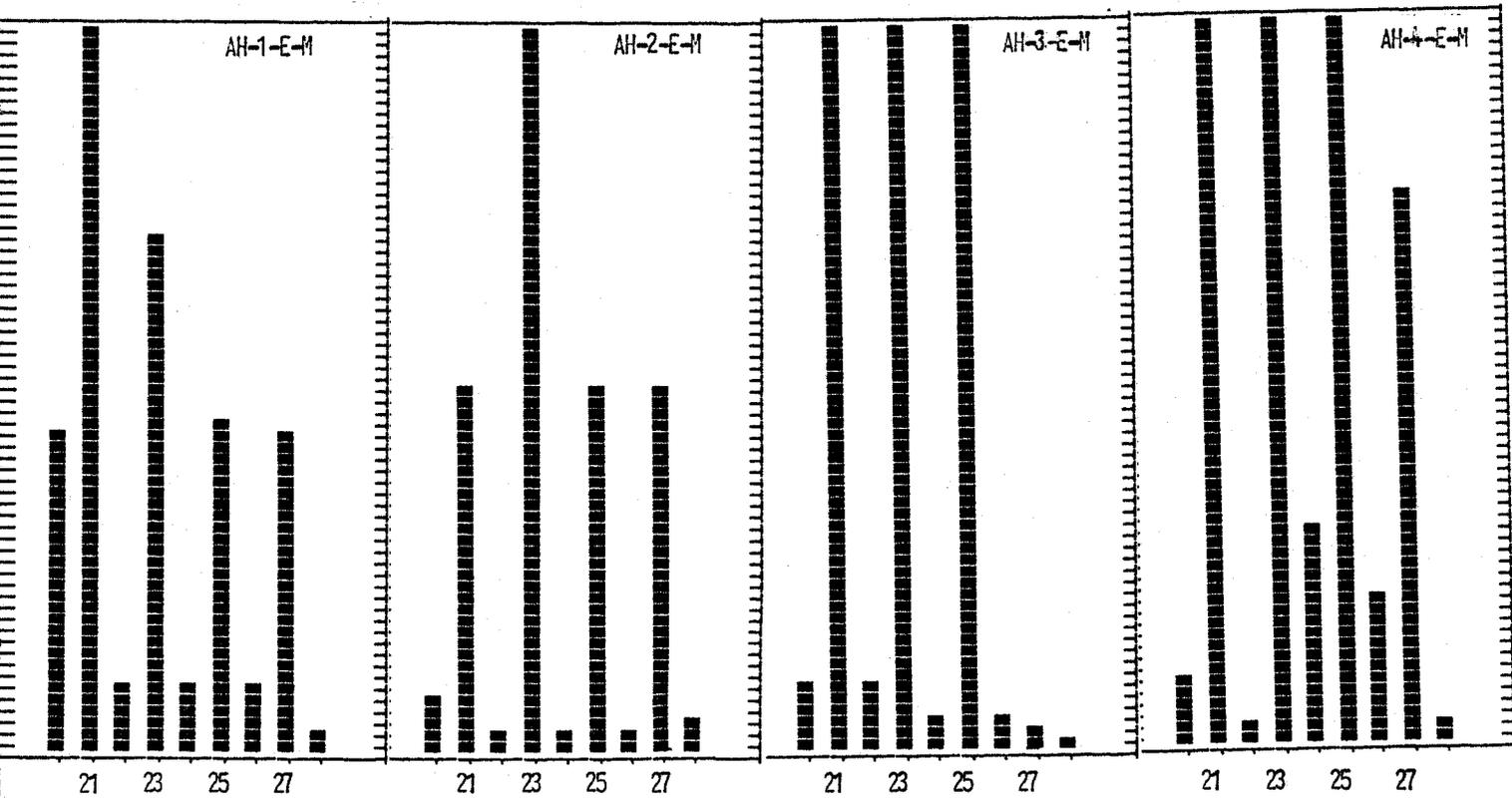
En los histogramas de la figura IV.42 , se observa que hay un predominio de la monoolefina C(24) en los extractos de AH no metilados , mientras que en los extractos de los metilados destacan las monoolefinas de número impar de átomos de carbono , es decir , C(21) , C(23) , C(25) y C(27).

Al comparar estas olefinas con las encontradas en las resinas de los bitúmenes (B-1, B-2 , B-3) se puede ver que son de características diferentes , en particular las presentes en los extractos de AH metilados , pues el rango y las monoolefinas más abundantes son distintas . En aquellas , sin embargo , al igual que en los extractos de las muestras sin metilar , el homólogo más abundante es el C(24).

Dada la poca información existente sobre la presencia de estos compuestos en materiales geológicos , no se disponen de parámetros (como los IPC en alcanos y ácidos grasos) que permiten establecer relaciones diagenéticas o informar sobre su origen . No obstante , su formación se produce probablemente por reacciones metabólicas de deshidrogenación y deshidratación de compuestos saturados .



Olefinas en extractos de hexano de AH's no metilados.



Olefinas en extractos de hexano de AH's metilados

Fig., IV.42 Distribución de olefinas en extractos de hexano de AH's

En la tabla IV.16 , se presenta la relación n-alcanos/olefinas totales en los cuatro AH antes y después de metilar , calculada en base a la cuantificación de alturas de los correspondientes picos cromatográficos . Se observa

Tabla IV.16

Relación n-alcanos/olefinas de extractos en hexano

<u>Muestra</u>	<u>Antes de metilar</u>	<u>Después de metilar</u>
AH-1	4.40	3.80
AH-2	2.01	2.49
AH-3	1.02	0.90
AH-4	0.90	0.80

que la disminución de n-alcanos de AH-1 a AH-4 es paralela al aumento de monoolefinas , lo que confirma una relación diagenética entre ambas series .

IV.2.4.2 EXTRACTOS EN BENCENO

A pesar de la exhaustiva extracción realizada con hexano , los análisis por CG-EM de los extractos en benceno de

los AH : (AH-1 a AH-4) revelan aún la presencia de dos series de compuestos alifáticos , en el siguiente orden de abundancia : ácidos grasos > n-alcanos . El cromatograma de la figura IV.43. puede considerarse típico de estos extractos .

Ácidos grasos

Los ácidos grasos identificados en los extractos en benceno se pueden clasificar en tres grupos : saturados de cadena normal , monoinsaturados y ramificados .

Ácidos grasos saturados de cadena normal

En general , la concentración de ácidos grasos es superior en los AH metilados que en los no metilados , lo que indica que el contenido en enlaces por puentes de hidrógeno accesibles al ataque metilante es notable , en contraste con lo señalado para otro tipo de carbones (Hayatsu et al., 1978).

En los histogramas de las figuras IV.44 y IV.45 , se muestra que el rango de ácidos grasos es de C(14) a C(24) en los dos casos , destacando los ácidos C(16) y C(18) . La principal diferencia entre los ácidos extraídos antes y después de metilar radica en los IPC , que en los primeros varían de 3.5 a 4 , mientras que en los segundos varían de 4.8 a 6.2 . Este aumento se debe a una disminución de los ácidos grasos de número impar de átomos de carbono . De nuevo cabe sugerir que los ácidos grasos tienen distinto origen o bien ha sido diferente la alteración diagenética del material del que provienen . El rango de ácidos grasos C(16) a C(24) sugiere que su origen puede ser las plantas superiores con una fuerte influencia microbiana , debido a la elevada presencia de los ácidos C(16)

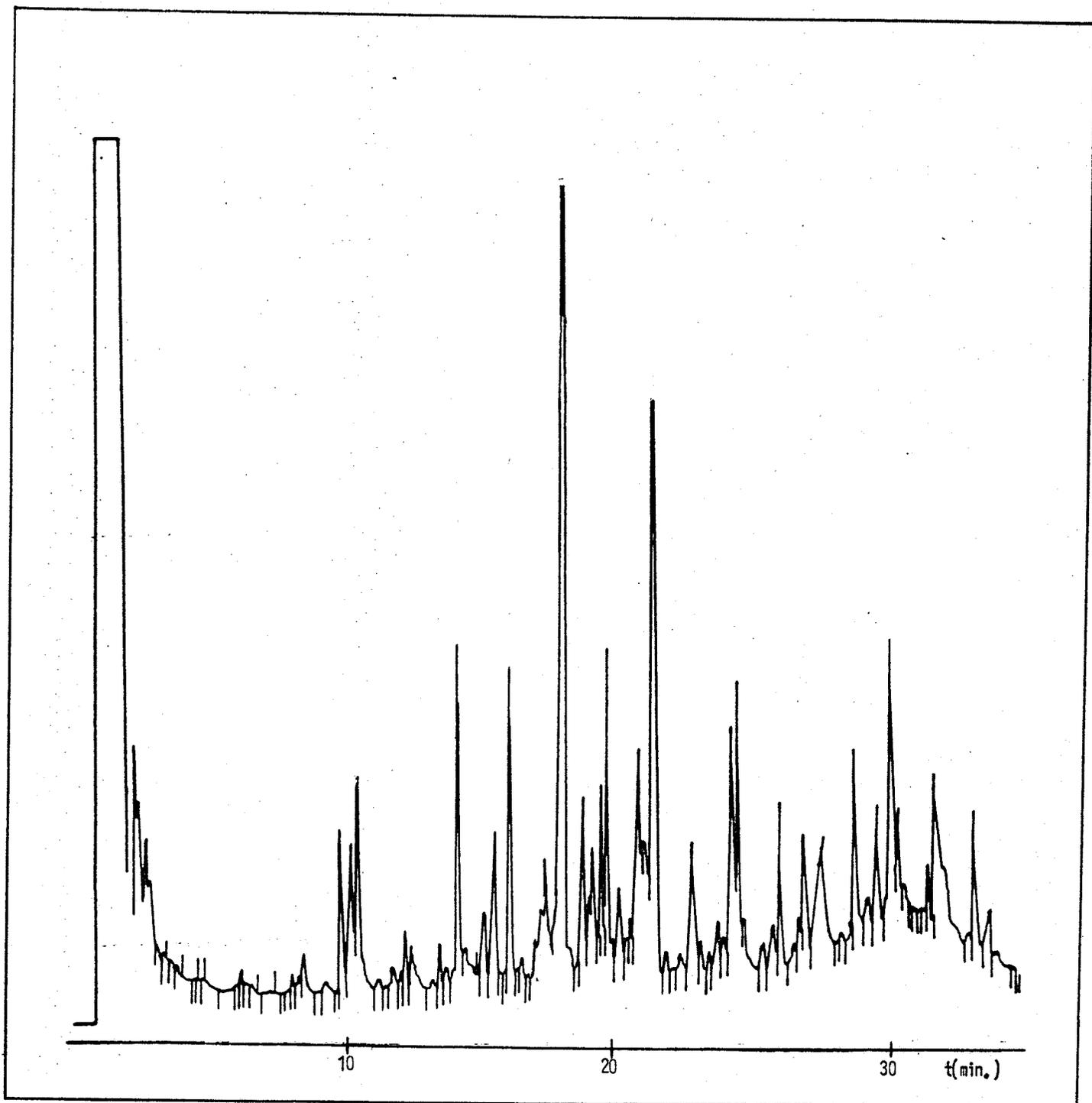


Fig., IV.43 Cromatograma del extracto en benceno del AH-1 metilado

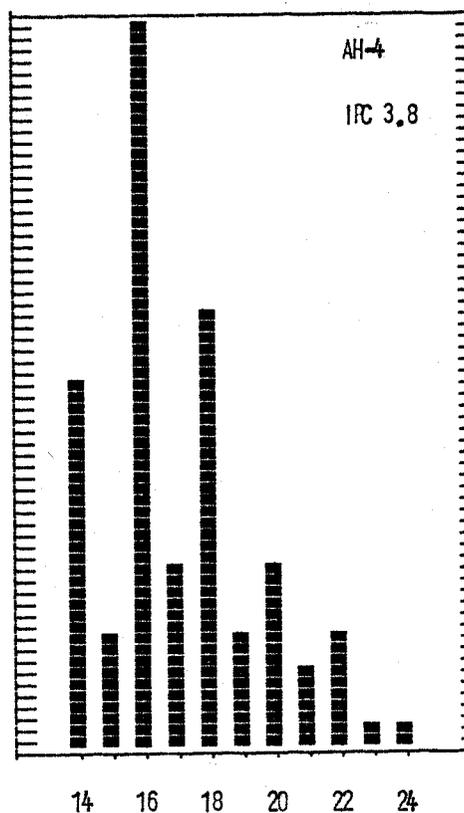
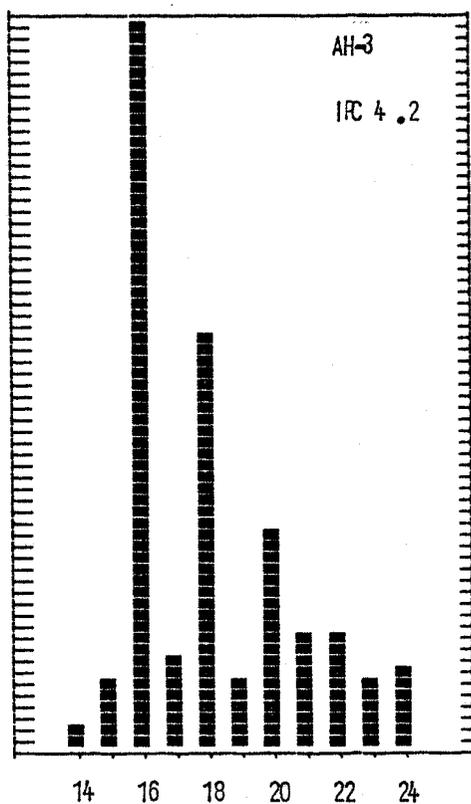
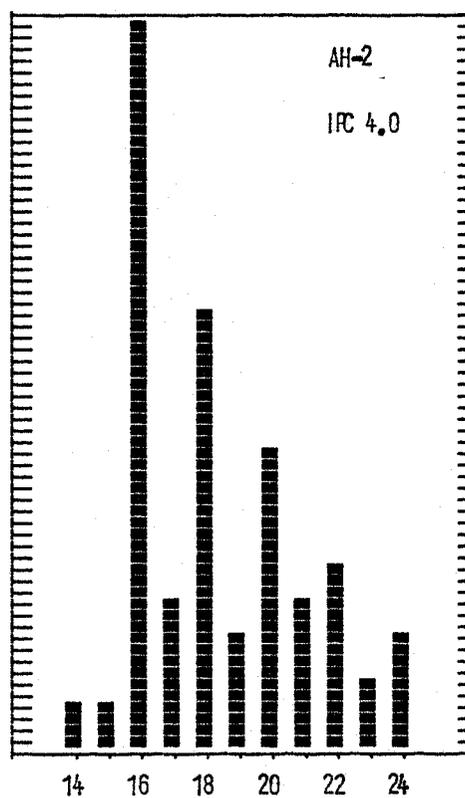
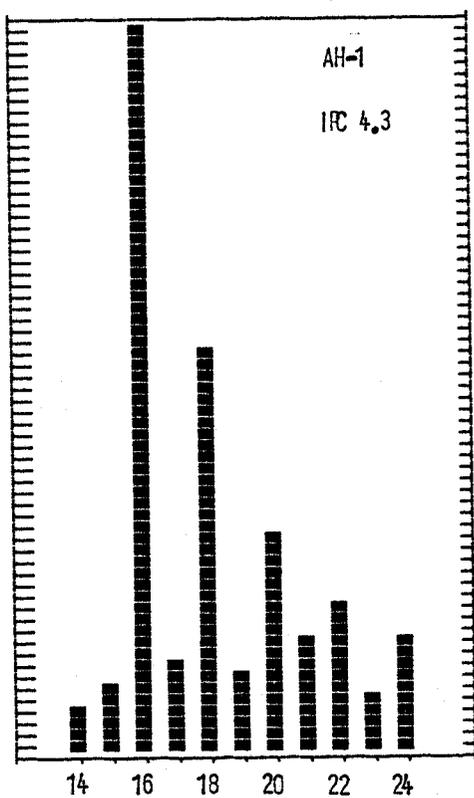


Fig., IV.44 Distribución de ácidos grasos en extractos de benceno de los AH's antes de metilar

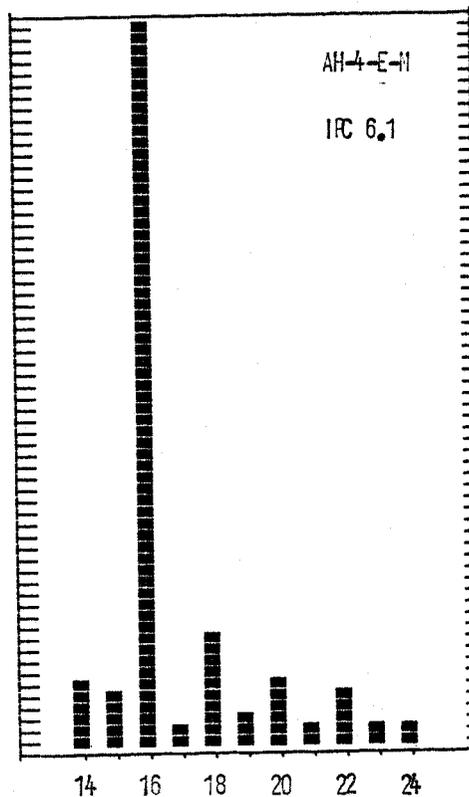
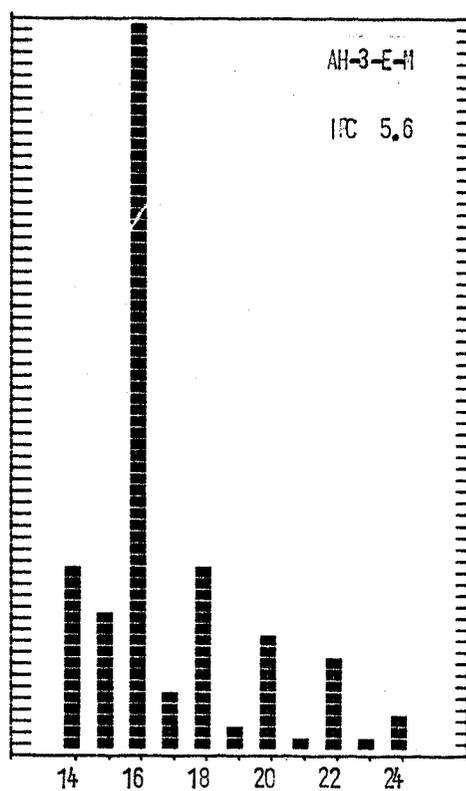
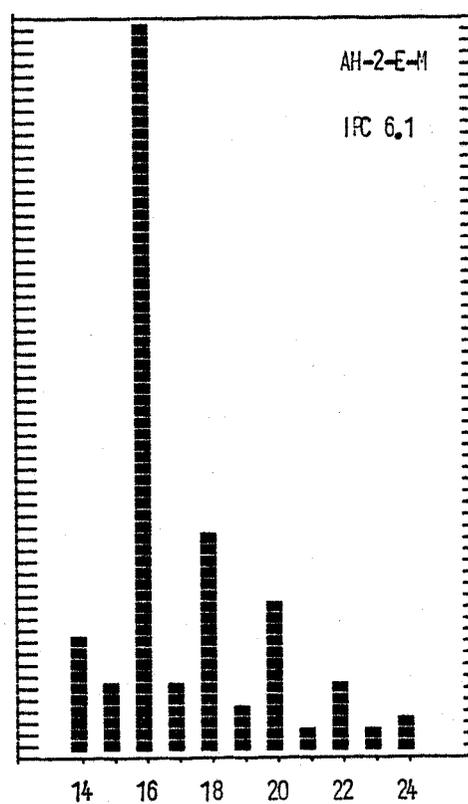
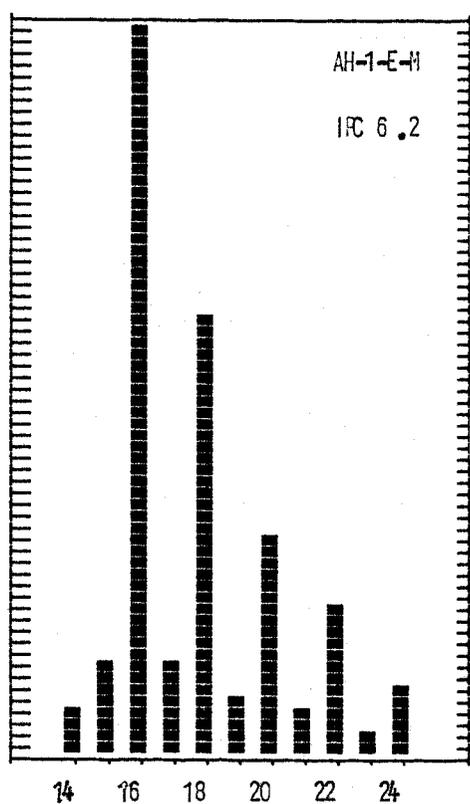


Fig., IV.45 Distribución de ácidos grasos en extractos de benceno de los AH's metilados

y C(18) (Kvenvolden , 1966 ; Eglinton , 1968 ; Gunasekaran et al., 1972) .

Ácidos monoinsaturados

Entre los ácidos grasos que constituyen los extractos se identificaron los monoinsaturados C(15:1) , C(16:1) y C(18:1) , siendo más abundantes en los extractos de AH metilados que en los no metilados aunque en todos los casos el ácido C(18:1) es el preponderante .

Estos ácidos fueron estudiados en los bitúmenes (**fracción** resina) y su presencia en los extractos de benceno, vuelven a confirmar las suaves condiciones diagenéticas que debieron influir en la formación del lignito .

Ácidos grasos ramificados

En los extractos de benceno de los AH también se han identificado los siguientes ácidos ramificados : iso-C(15) , anteiso-C(15) , 4-metil-C(15) , iso-C(16) , 4-metil-C(17) , 2-metil-C(17) , 2-metil-C(19) . Es posible que los ácidos ramificados en las posiciones 2-metil o 4-metil posean además otras ramificaciones de grupos metilo , cuya exacta localización no ha sido posible determinar .

Globalmente , los ácidos grasos ramificados son más abundantes en los AH metilados que en los no metilados .

Hidrocarburos saturados de cadena normal

De la misma manera que ocurría con los n-alcanos extraídos con hexano , la concentración de estos compuestos es superior en los extractos de AH metilados que en los no metilados , disminuyendo la concentración de AH-1 a AH-4.

En los histogramas de las figuras IV.46 y IV.47, se muestran las abundancias relativas de los n-alcános en cada uno de los extractos en benceno. En todos los casos, se observa que el rango es de C(16) a C(26), siendo el hidrocarburo n-C(20) el más prominente.

También puede verse que los n-alcános de los extractos de AH metilados muestran valores de IPC (entre 0.33 y 0.47) inferiores a los no metilados (entre 0.55 y 0.67), debido a que estos últimos poseen una mayor concentración de los homólogos de número impar de átomos de carbono, siguiendo una tendencia similar a la observada en los extractos en hexano. El menor valor de IPC para los n-alcános de AH metilados hacen suponer que su procedencia es mayoritariamente bacteriana.

Por otra parte, los n-alcános de estos extractos presentan rangos e IPC diferentes a los encontrados en los extractos de hexano, lo que parece indicar no sólo un estado de retención distinto, sino también una evolución diagenética diferente.

El hecho de que el benceno siga extrayendo estos componentes, tanto antes como después de metilar las muestras, parece indicar que las características físicas de este disolvente influye de alguna manera en la estructura húmica, haciéndola más accesible. Igualmente cabría especular con la existencia de un gradiente de poros en estructura "tipo esponja". De hecho, se ha comprobado la existencia en el carbón de poros de distinto diámetro (500 Å y 5-15 Å) (Van Krevelen, 1961).

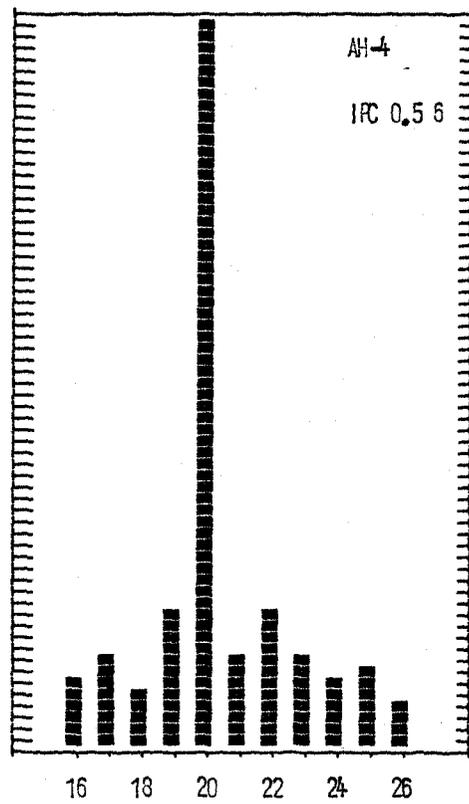
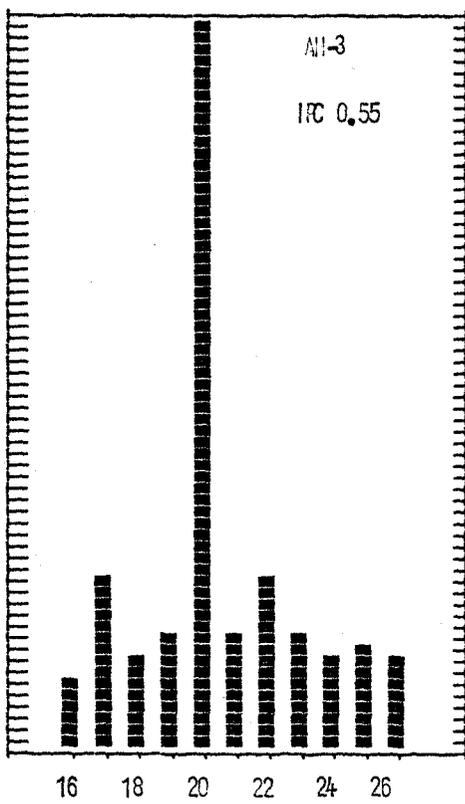
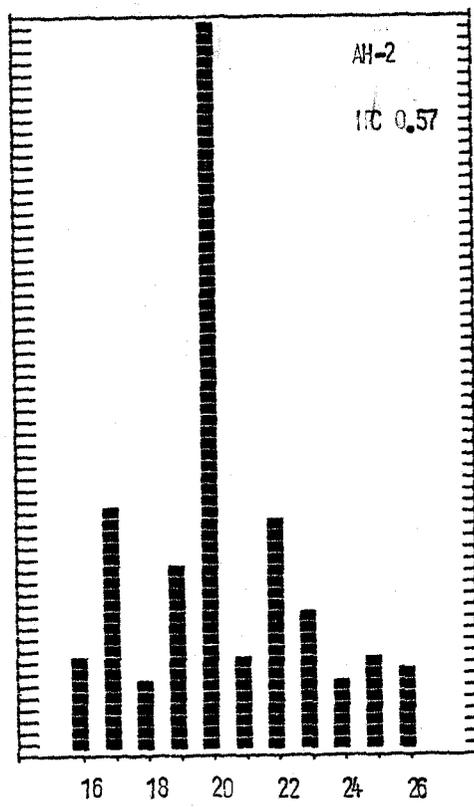
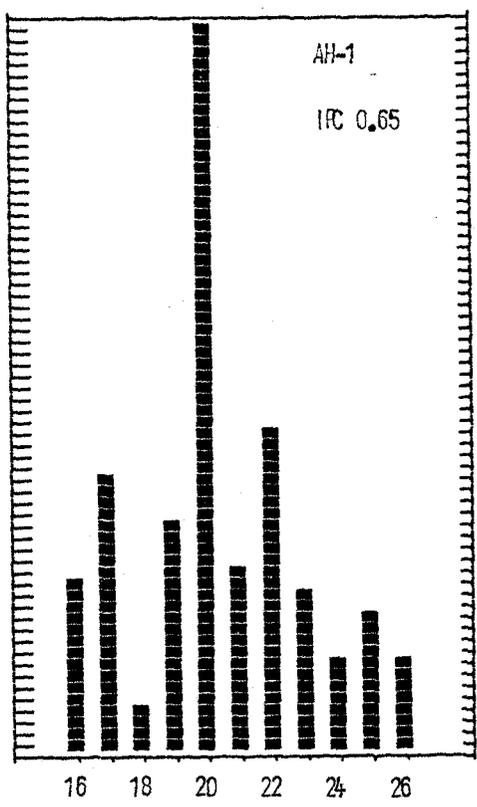


Fig., IV.46 Distribución de n-alcenos en extractos de benceno de los AH's no metilados

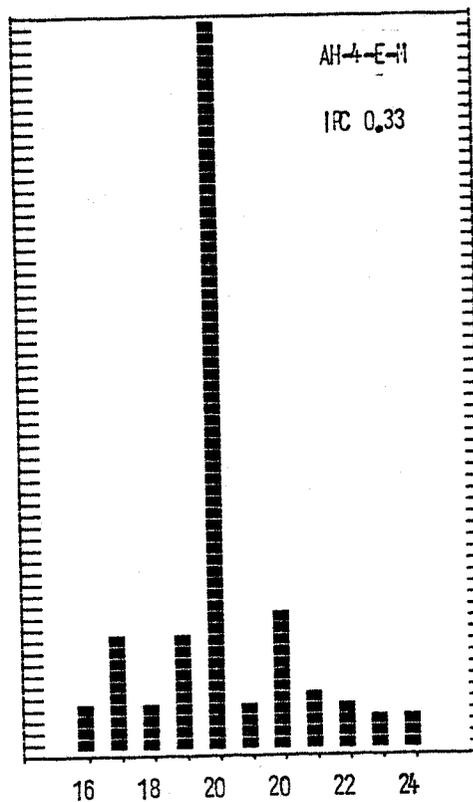
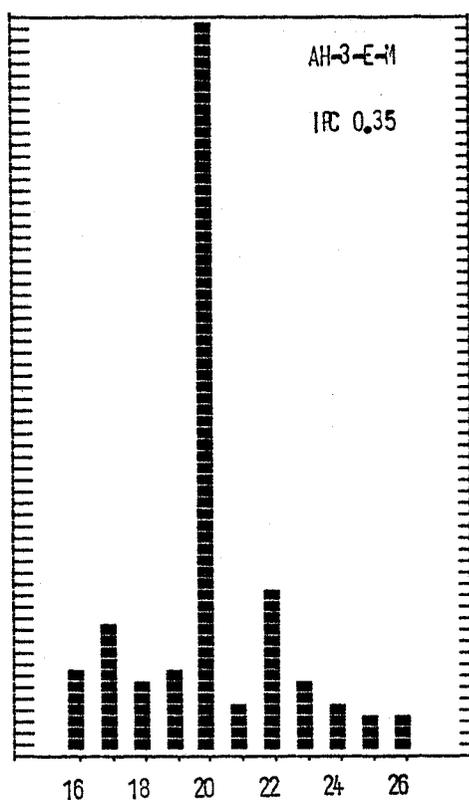
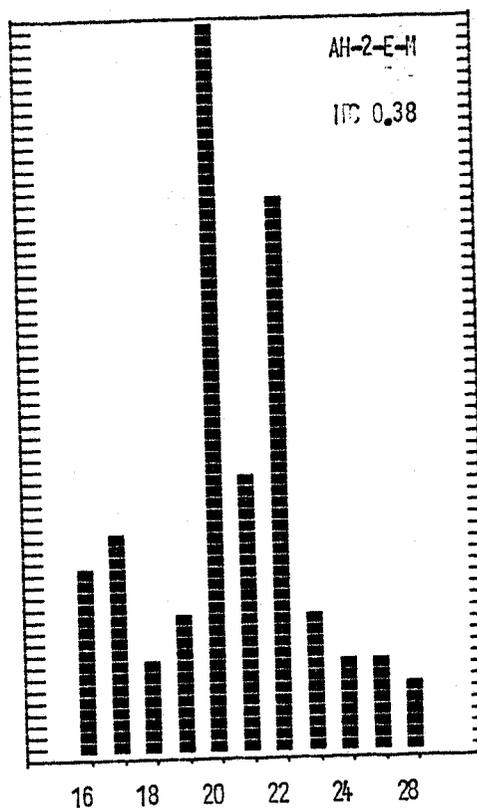
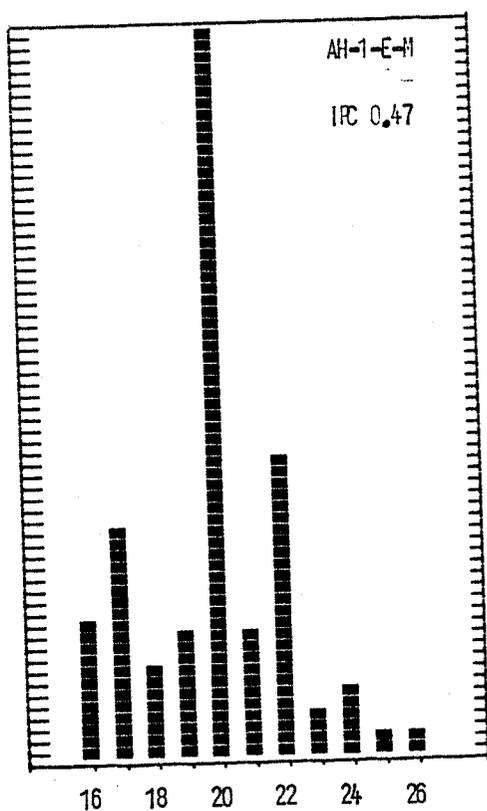


Fig., IV.47 Distribución de n-alcenos en extractos de benceno de AH's metilados

IV.2.5 ESTUDIO DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS POR MÉTODOS DESTRUCTIVOS

Como se ha visto que las técnicas no destructivas (IR , RSE , RMN -C-13) apenas establecen diferencias significativas entre los cuatro AH extraídos del lignito , se emplearon métodos degradativos con el fin de complementar el estudio estructural de los mismos .

Estos métodos tienen por finalidad la división de la estructura macromolecular en los fragmentos que la componen (Maximov et al., 1972, 1977) , mediante técnicas de hidrólisis , oxidación y reducción . Sin embargo , el concepto de estructura única o de estructura repetitiva de monómeros no es aplicable a los AH , dada la extensa polidispersidad y heterogeneidad de estos materiales . De hecho los AH deben ser considerados como el resultado de mezclas complejas de componentes individuales , distribuidas al azar en las tres dimensiones , aunque manteniendo una estructura terciaria de tipo macromolecular.

Muchos han sido los reactivos oxidantes empleados en los últimos años para tratar de definir los monómeros estructurales que permitan reconstruir la macromolécula húmica . Entre ellos cabe distinguir los de acción drástica como el ácido peracético o el permanganato potásico , que degradan prácticamente el 100% del material de partida , de otros agentes de acción suave como la mezcla CuO/NaOH o el persulfato potásico que dejan sin degradar un porcentaje más o menos elevado de material húmico , que puede emplearse en posteriores degradaciones (Schnitzer y Khan , 1978 ; Hayes y Swift , 1978 ; Martín et al., 1981 ; Stevenson , 1982). Naturalmente , la acción degradativa varía no sólo con el agente oxidante y las condiciones de la reacción , sino también con el material de origen .

Los métodos degradativos elegidos en el presente trabajo , las oxidaciones con persulfato potásico en medio ácido y con permanganato potásico en medio alcalino , se incluyen en los dos grupos anteriormente citados .

IV.2.5.1 DEGRADACIÓN CON PERSULFATO POTÁSICO

El empleo de oxidantes en medio ácido es frecuente en los estudios estructurales de AH . Sin embargo , los resultados encontrados con ellos apenas difieren de los obtenidos con oxidantes en medio alcalino . Así , tanto las oxidaciones con ácido nítrico (Hansen y Schnitzer , 1967) como con peracético (Schnitzer y Skinner , 1974) , muestran elevados porcentajes de degradación y dan lugar a productos similares a los obtenidos en las degradaciones drásticas en medio alcalino , más propensas a alteraciones estructurales . De ahí , que se planteara la necesidad de buscar oxidantes que en medio ácido no actuaran tan drásticamente.

Numerosos trabajos han puesto de manifiesto las propiedades del ácido persulfúrico y del persulfato potásico como agentes oxidantes (Kolthoff y Miller , 1951 ; Baumgartner, 1973) . Menzel y Vaccaro (1964) emplearon la oxidación con persulfato para determinar el carbono orgánico disuelto en aguas marinas . Sharp (1973) y Gersley (1979) encuentran que el persulfato comparado con otros agentes oxida incompletamente el carbono orgánico a CO_2 .

Martín et al., (1981) emplean el persulfato potásico por primera vez en la oxidación de AH no metilados de suelos , observando que queda como residuo el 65-70 % de los mismos . Posteriormente , Martín et al., (1983) y Martín y González-Vila (1983), aplican el método a AH de otros orígenes , obteniendo como productos de oxidación ácidos alifáticos , fenólicos y bencenocarboxílicos , en propor-

ciones diferentes según el origen del AH . Se comprobó así que el persulfato se diferencia de otros agentes oxidantes no sólo en la magnitud de la degradación , sino también en la proporción y naturaleza de los productos de oxidación que libera.

El persulfato actúa como un agente oxidante electrofílico , mostrando unos mecanismos de reacción muy complejos.

Una de las ventajas que ofrece la oxidación con persulfato es que hace innecesaria la metilación como tratamiento previo a la oxidación del AH , con el fin de conseguir una estabilización de los grupos OH , ya que éstos son más estables en medio ácido que en medio básico .

En la tabla IV.17 , se muestran los rendimientos de oxidación de los AH antes y después de purificar mediante extracciones con disolventes orgánicos . En los primeros,

Tabla IV.17

Rendimientos de la degradación con persulfato potásico de los cuatro ácidos húmicos

<u>Muestra</u>	<u>Rend.(%)</u>	<u>Muestra</u>	<u>Rend.(%)</u>
AH-1	8.00	AH-1-p	6.50
AH-2	8.20	AH-2-p	6.80
AH-3	12.50	AH-3-p	7.20
AH-4	7.50	AH-4-p	7.50

el porcentaje varía entre 7.5 y 12.5% , destacando AH-3 con el mayor porcentaje de degradación . Los AH purificados (AH-1-p a AH-4-p) muestran rendimientos degradativos inferiores a los no purificados , situándose todos alrededor del 7 % .

Comparando estos rendimientos con los encontrados por Martín y González-Vila (1982 , 1983) para AH de suelos (30 al 40 %) y de melaninas (15 al 50 %) , resultan ser muy inferiores . No obstante , dado que se trata de una técnica reciente , sólo aplicada en los casos anteriormente citados , no es posible establecer comparaciones más significativas . La homogeneidad y el grado en los rendimientos de degradación observados sólo indican una gran estabilidad de los AH del lignito frente a este agente oxidante .

Si se comparan estos porcentajes con los obtenidos en las extracciones con hexano y benceno de los AH (0.4 a 1.6 %) , se observa que son más elevados . La única explicación plausible a estos resultados es que el material liberado con persulfato es diferente al extraído con disolventes orgánicos , estando éste adsorbido físicamente a la matriz húmica global y el otro a estructuras individuales que se romperían por la acción del persulfato .

La tabla IV.18 , recoge los porcentajes de los extractos de las mezclas de productos de degradación , observándose una variación de un 0.64 a un 0.12 % entre los AH sin purificar y de un 0.42 a un 0.10 % entre los purificados . La diferencia de porcentajes entre los productos extraídos y el material degradado se debe , como ocurre en todos los procesos degradativos , a que la mayor parte del material evoluciona a anhídrido carbónico y a productos de bajo peso molecular , tales como ácidos oxálico , acético , etc.

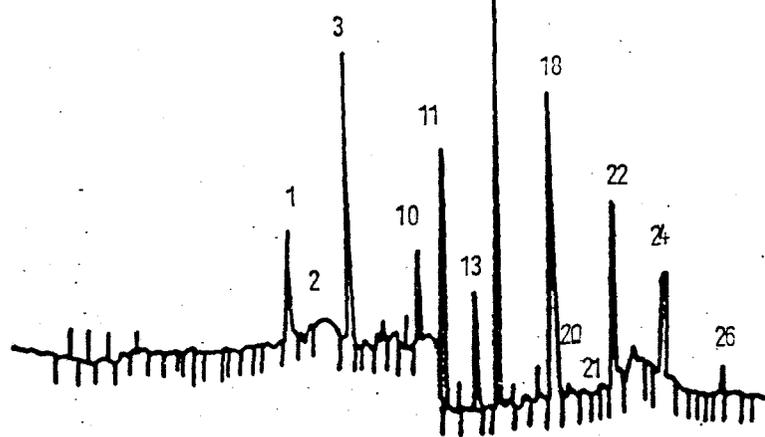
Tabla IV.18

Rendimientos de productos de oxidación con persulfato potásico que se extraen con acetato de etilo .

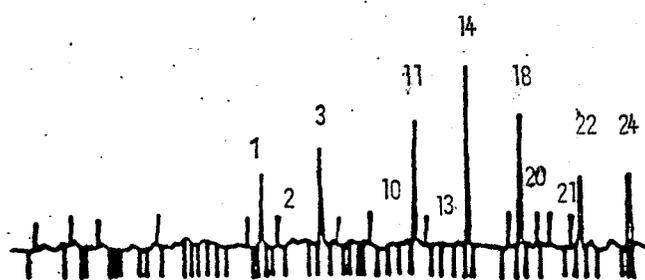
Muestra	Rend.(%)	Muestra	Rend.(%)
AH-1	0.64	AH-1-p	0.42
AH-2	0.40	AH-2-p	0.32
AH-3	0.12	AH-3-p	0.08
AH-4	0.12	AH-4-p	0.10

Hay que tener en cuenta , además , que los productos de oxidación extraídos al introducirlos en el inyector del CG se dividen en una fracción volátil , constituida por compuestos definidos , que es la que verdaderamente se analiza por CG , y otra fracción no volátil que queda retenida en el inyector .

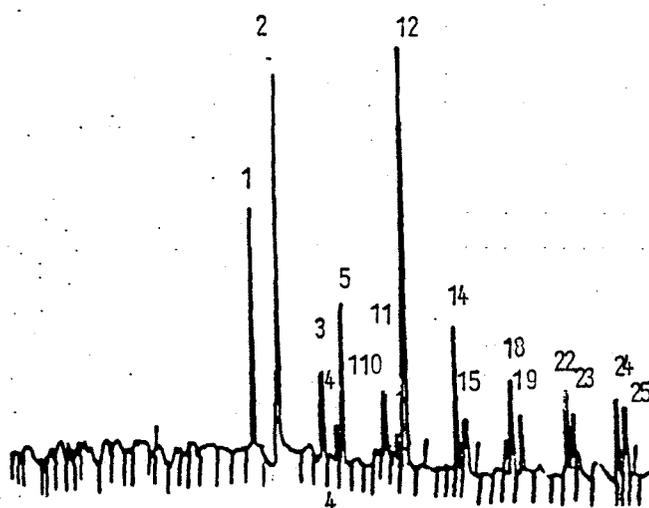
En los cromatogramas obtenidos (figura IV.48) , se observa una mayor riqueza en picos y en intensidad en los correspondientes a AH-3 y AH-4 . La degradación de las muestras purificadas dió lugar a resultados cualitativamente semejantes . Los números en cada pico cromatográfico corresponden a los compuestos identificados , que se presentan en la tabla IV.19 , en la que puede observarse que los compuestos que se liberan tras la oxidación con persulfato son de tipo alifático . Entre los compuestos identificados se distinguen dos grupos , uno formado por ácidos grasos nor-



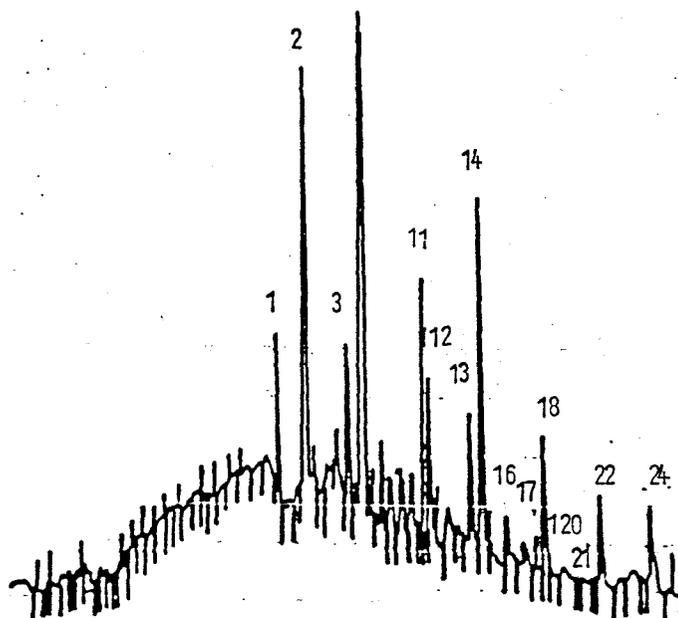
AH-1



AH-2



AH-3



AH-4

Fig., IV.48 Cromatogramas de los productos obtenidos en la degradación con persulfato de los AH's.

Tabla IV.19

Relación de compuestos identificados en la mezcla de productos de oxidación con persulfato potásico de los ácidos húmicos

Compuestos	AH-1	AH-2	AH-3	AH-4
1.-Ácido graso r-C(16)	+	+	+	+
2.-Ácido graso C(16)	+	+	+	+
3.-Ácido graso r-C(17)	+	+	+	+
4.-Alcano n-C(20)	-	-	+	+
5.-Ácido graso C(17)	-	-	+	-
6.-Alcano r-C(20)	-	-	-	-
7.-Alcano r'-C(20)	-	+	-	-
8.-Alcano r''-C(20)	-	-	-	-
9.-Alcano r'''-C(20)	-	-	-	-
10.-Ácido graso r-C(18)	+	+	+	-
11.-Alcano n-C(21)	+	+	+	+
12.-Ácido graso n-C(18)	-	-	+	+
13.-Ácido graso r-C(19)	+	+	-	+
14.-Alcano n-C(22)	+	+	+	+
15.-Ácido graso C(19)	-	-	+	-
16.-Alcano r-C(22)	-	-	-	+
17.-Alcano r'-C(22)	-	-	-	+
18.-Alcano n-C(23)	+	+	+	+
19.-Ácido graso C(20)	-	-	+	-
20.-Alcano r-C(23)	+	+	-	+
21.-Alcano r'-C(23)	+	+	-	+
22.-Alcano n-C(24)	+	+	+	+
23.-Ácido graso C(21)	-	-	+	-
24.-Alcano n-C(25)	+	+	+	+
25.-Ácido graso C(22)	-	-	+	-
26.-Alcano n-C(26)	+	+	-	-

(r',r'' y r''' indican distintos tipos de ramificación de la cadena)

males y ramificados , en el rango C(16) a C(20) , y otro formado por hidrocarburos normales y ramificados . El contenido de estos grupos de compuestos no es uniforme en todos los AH . Así , se observa en AH-1 y AH-2 un predominio de los ácidos grasos ramificados sobre los de cadena normal y de los n-alcanos sobre los ramificados . Por contra , entre los productos de degradación de AH-3 y AH-4 , se puede ver un predominio de ácidos grasos de cadena normal sobre ramificados y de hidrocarburos ramificados sobre n-alcanos . Esta circunstancia , permite , según la sugerencia de Martín et al., (1981 , 1983) , diferenciar el material débilmente retenido de AH-1 y AH-2 del correspondiente a AH-3 y AH-4 .

IV.2.5.2 DEGRADACIÓN CON PERMANGANATO POTÁSICO

A pesar de una serie de inconvenientes que se discutirán más adelante , la degradación con permanganato potásico en medio básico es un método válido para recibir información estructural y diferenciar AH de diferente naturaleza (Schnitzer , 1978 ; Martín y Saíz , 1978) , siempre que las oxidaciones se hagan en las mismas condiciones.

Un estudio previo sobre la influencia de las condiciones de oxidación , modificando la concentración del agente oxidante , la temperatura y el tiempo de reacción , aconsejó elegir los parámetros que se detallan en el apartado de material y métodos (página 54) .

En la tabla IV.20 , se muestran los porcentajes de productos extraídos tras la oxidación de los AH antes y después de ser purificados .

Tabla IV.20

Rendimientos de productos de oxidación con permanganato potásico que se extraen con acetato de etilo .

Muestra	Rend(%)	Muestra	Rend(%)
AH-1	17.50	AH-1-p	9.20
AH-2	13.20	AH-2-p	8.50
AH-3	14.00	AH-3-p	7.50
AH-4	5.00	AH-4-p	4.50

Es de destacar el escaso porcentaje de productos de oxidación que se recogen en acetato de etilo , teniendo en cuenta que se degrada el 100% de las muestras . Esto se debe a que una parte considerable de las mismas se transforman en anhídrido carbónico , agua y oxálico (Schnitzer y Desjardins , 1970 ; Maximov et al., 1972) y , además , a que en la mezcla de productos de oxidación permanecen fracciones degradadas de los AH de menor peso molecular que no se extraen con acetato de etilo (Maximov et al., 1977) .

Se observa (tabla IV.20) , generalmente , un descenso de los porcentajes de productos de oxidación desde AH-1 a AH-4 , tanto en los purificados como en los no purificados.

Estos rendimientos son similares a los obtenidos por Schnitzer (1978) para AH de carbones pardos (14.88%) , pero inferiores a los rendimientos encontrados por Maximov et al., (1977) , en AH de igual origen (27.53%) .

Para Khan y Schnitzer (1971 , 1972) , la diferencia en rendimientos de productos de oxidación en AH de suelos , puede ser un índice del grado de humificación , estableciéndose una relación inversa entre ambos parámetros . Si asociamos grado de humificación a grado de condensación , éste aumentaría de AH-1 a AH-4 , tanto en los AH purificados como no purificados , si bien , los primeros al dar rendimientos inferiores , estarían globalmente más condensados que los AH de procedencia .

En la figura IV.49 , se presenta el cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación obtenida a partir del AH-3 . Los otros AH (tanto purificados como sin purificar) dan lugar a cromatogramas similares , si bien existen entre ellos diferencias cuantitativas (abundancias relativas de los diferentes compuestos) que se discutirán posteriormente .

En la tabla IV.21 , se recogen las identidades de los diferentes componentes aromáticos y alifáticos que integran las mezclas de productos de oxidación . Por repetidas inyecciones de las muestras más concentradas y mediante la técnica de monotorización de ión simple (MIS) se han detectado una serie de componentes en cantidades trazas que no figuran en la relación de la tabla IV.21 . Así , existen completas las series de ácidos α,ω -dicarboxílicos en el rango C(5) a C(12) , las de n-alcanos en el rango n-C(20) a n-C(30) y de ácidos grasos en el rango C(12) a C(26) , además del ácido bencenohecarboxílico (ácido melítico) .

Aunque en la tabla IV.21 figuran como ácidos , todos estos compuestos se identificaron como metil-ésteres y

Relación de compuestos identificados en las mezclas de productos de oxidación con permanganato potásico de las muestras de AH's

-
- 1.-Ácido glutárico
 - 2.-Ácido adípico
 - 3.-Ácido pimélico
 - 4.-Ácido propano 1,2,3 tricarboxílico
 - 5.-Ácido subérico
 - 6.-Ácido 1,2 bencenodicarboxílico
 - 7.-Ácido 1,3 bencenodicarboxílico
 - 8.-Ácido 1,4 bencenodicarboxílico
 - 9.-Ácido metoxi-bencenodicarboxílico
 - 10.-Ácido 1,2,3 bencenotricarboxílico
 - 11.-Ácido graso C(14)
 - 12.-Di-p-anisil metil éter
 - 13.-Ácido 1,2,4 bencenotricarboxílico
 - 14.-Ácido α,ω -undecanodicarboxílico
 - 15.-Ácido metilbencenotricarboxílico
 - 16.-Ácido α,ω -dodecanodicarboxílico
 - 17.-Metil trimetoxi-bencenocarboxílico
 - 18.-Ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico
 - 19.-Ácido metilbencenotricarboxílico (isómero)
 - 20.-Ácido trimetoxi-bencenodicarboxílico
 - 21.-Ácido graso C(16)
 - 22.-Ácido dimetilbencenotricarboxílico
 - 23.-Ácido trimetilbencenotricarboxílico
 - 24.-Alcano $n-C(20)$
 - 25.-Ácido metoxi-bencenotricarboxílico
 - 26.-Ácido graso C(17)
 - 27.-Ácido metoxibifenildicarboxílico
 - 28.-Ácido 1.2.3.4 bencenotetracarboxílico
 - 29.-Ácido dimetil dimetoxi-bencenodicarboxílico
 - 30.-Ácido 1,2,4,5 bencenotetracarboxílico
 - 31.-Ácido graso C(18)
 - 32.-Ácido 1,2,3,5 bencenotetracarboxílico
 - 33.-Ácido metilbencenotetracarboxílico
 - 34.-Alcano $n-C(22)$
 - 35.-Alcano $n-C(23)$
 - 36.-Ácido graso C(20)
 - 37.-Ácido bencenopentacarboxílico
 - 38.-Alcano $n-C(24)$
 - 39.-Compuesto con m/e a 291
 - 40.-Alcano $n-C(25)$
 - 41.-Alcano $n-C(26)$
 - 42.-Alcano $n-C(27)$
 - 43.-Alcano $n-C(28)$
 - 44.-Alcano $n-C(29)$
-

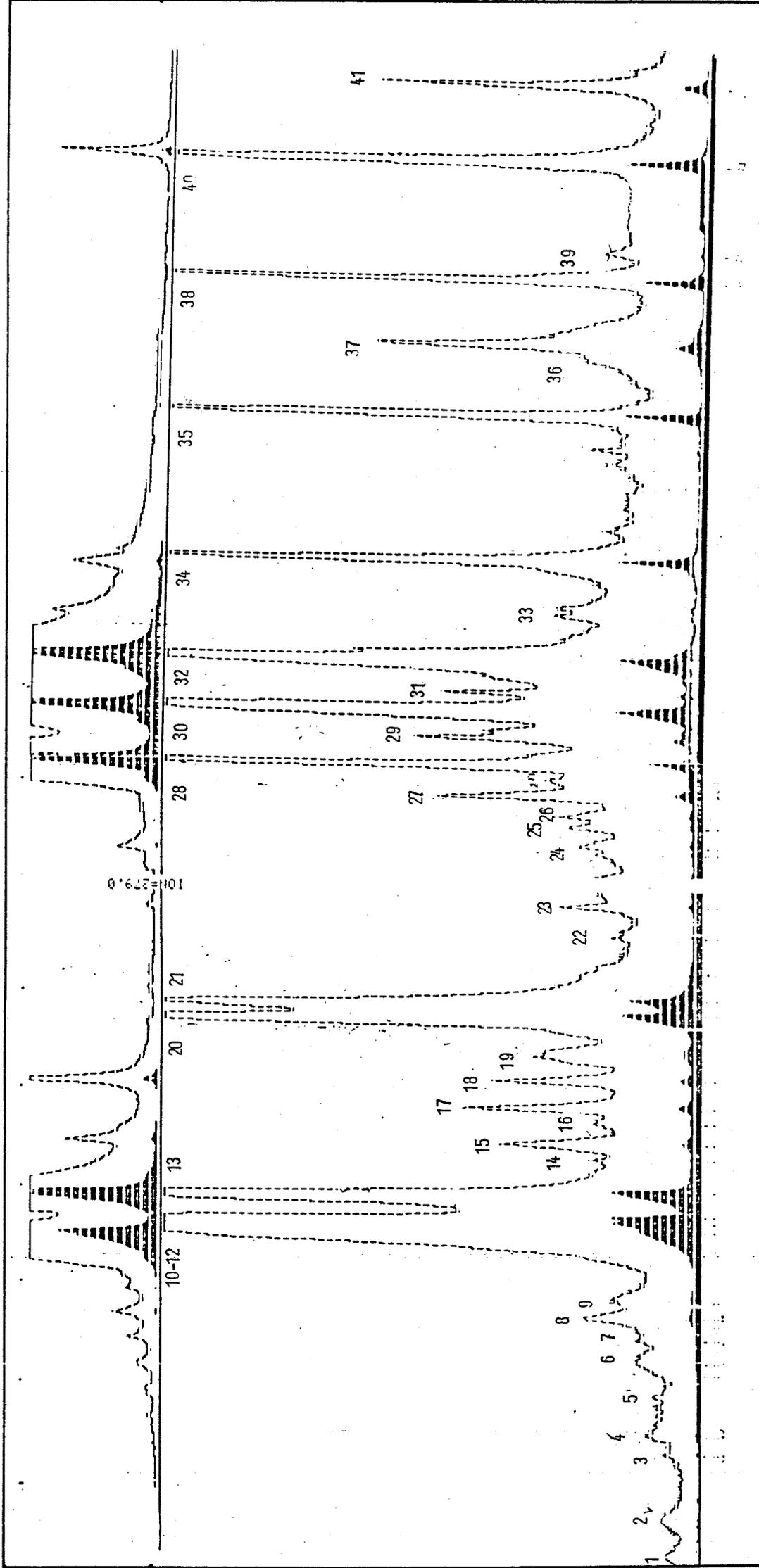


Fig., IV.49 Cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación con permanganato potásico de AH-3

metil-éteres , ya que los extractos se metilaron con diazometano antes de su inyección . Sin embargo , debido al bajo porcentaje en metoxilos de las muestras , es probable que todos los compuestos ácidos existan como tales en los extractos . Parte de los grupos carboxílicos pueden provenir del material húmico original , pero la mayoría se formaron durante la degradación . Por el contrario , los grupos fenólicos difícilmente pueden formarse durante la degradación y , por tanto , no es posible asegurar si estaban presentes como éteres o hidróxilos en el polímero , aunque en la tabla se refieren todos como metoxi-derivados .

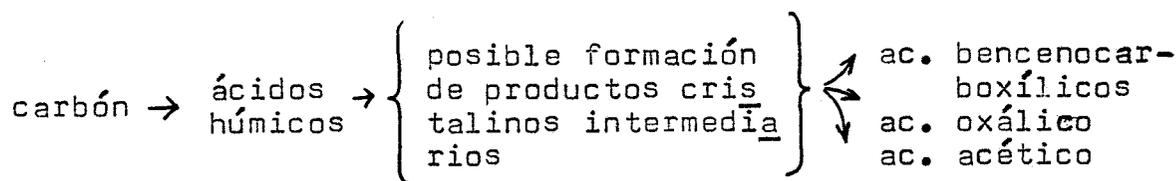
Los diferentes porcentajes de extractos recogidos en la tabla IV.20 no se corresponden exactamente con las cuantificaciones efectuadas sobre los cromatogramas teniendo en cuenta alturas de picos , ya que , al igual que ocurría en las oxidaciones con persulfato potásico , los extractos totales contienen una porción volátil mayoritaria que se resuelve por CG-EM y otra no volátil que se queda retenida en el portal de inyección del cromatógrafo , formada por compuestos oligoméricos de alto peso molecular (Maximov et al.,1977) .

De los ácidos bencenocarboxílicos se han identificado todos los posibles a excepción del ácido benzoico , siendo los de mayor concentración, los isómeros tri- y tetra-sustituidos (10,13,18,28 ,30 y 32) , seguidos del pentacarboxílicos (37) , habiéndose observado que van disminuyendo en proporción global de AH-1 a AH-4 .

De los ácidos fenólicos , los que se encuentran en mayor cantidad son el 3-metoxi bencenodicarboxílico (20) y el metoxi bencenotricarboxílico (15) , disminuyendo igualmente su presencia de AH-1 a AH-4 , con un considerable descenso en AH-3 y AH-4 .

Estos ácidos aromáticos son los que se encuentran normalmente en las oxidaciones con permanganato de AH de distinto origen , desde los procedentes de carbones (Maximov et al., 1977 ; Young y Yeng, 1977 ; Martín y Saíz , 1978 ; Hayatsu et al., 1982) hasta los obtenidos de melaninas de hongos (Schnitzer et al., 1973 ; Schnitzer y Neyroud , 1975).

Según Bone et al., (1928 ,1934) , la oxidación directa del carbón transcurre según el esquema siguiente



Estos autores sugieren que el ácido oxálico puede provenir tanto de estructuras alifáticas como aromáticas , y el ácido acético de estructuras no aromáticas . La principal conclusión de los trabajos de Bone es que el carbón pasa durante la oxidación por etapas de ácidos húmicos y subhúmicos que tienen un predominante carácter aromático .

A partir de estos trabajos iniciales , han sido varios los autores que han utilizado esta técnica como medio de determinar la aromaticidad tanto de carbones como de AH. En la actualidad se admite que los ácidos bencenocarboxílicos pueden haberse formado por oxidación de sustituyentes alifáticos lineales o ramificados sobre un simple anillo bencénico , a partir de estructuras alifáticas cíclicas o estructuras hidroaromáticas o bien a partir de estructuras aromáticas condensadas, en base a diversas experiencias de oxidación de compuestos modelos (Freudenberg y Neish , 1968 ; Schnitzer y Ortiz de Serra , 1973 ; Hayes y Swift ,

1978) .

Las estructuras aromáticas metoxi-derivadas indican la presencia de fenoles o uniones por puentes de oxígenos en los AH , así como la contribución de estructuras procedentes de la lignina (Freundenberg y Neish , 1968 ; Hayes y Swift , 1978) . En todo caso , es difícil asignar a estructuras determinadas la procedencia de los ácidos aromáticos encontrados , toda vez que no se conoce si se localizan en la matriz húmica o tienen su origen en complejas (Schnitzer , 1978 ; Maximov et al., 1977) o sencillas estructuras (Martín et al., 1984b) que durante la reacción oxidativa se transforman en los compuestos señalados .

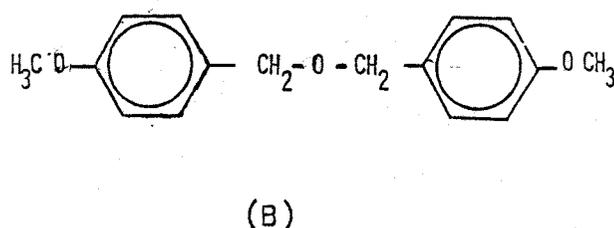
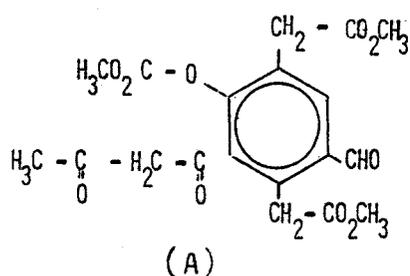
La disminución observada de ácidos bencenocarboxílicos y fenólicos de AH-1 a AH-4 , puede ser debida al aumento en éste sentido de la condensación del material , como proponen Maximov et al., (1972) .

Un resultado destacado es la identificación de una amplia serie de ácidos aromáticos que contienen uno o más grupos metilos directamente sustituidos al anillo . Este tipo de compuestos no han sido aislados a partir de AH de otro origen , y tan sólo Hayatsu et al., (1981) los encuentran en la oxidación de un lignito , siendo también difícil precisar cuál puede ser su origen .

La presencia del ácido OH-bifenil dicarboxílico (27), estructura similar a otros compuestos bifenilos identificados entre los productos de degradación de AH de diverso origen (Hayes y Swift , 1978) y de carbones (Hayatsu et al., 1982), podría ser indicativa de la contribución de estructuras lignínicas en la composición de los AH . No obstante, no debe descartarse la posibilidad de que compuestos de este tipo se formen por acoplamientos a través de mecanismos de

radicales libres (Lai y Sarkanen , 1971) durante el proceso de degradación oxidativa.

El compuesto (39) de la tabla IV.21 tiene un peso molecular de 408 y un pico base a m/e 291 , coincidiendo en su fragmentograma con un éster aromático complejo idéntico al encontrado por Schnitzer y Ortiz de Serra (1973) , en la oxidación de AH de suelos . La estructura propuesta por estos autores (A) supondría la pervivencia , difícil



de aceptar , en las drásticas condiciones de oxidación empleadas , de cadenas alifáticas sustituidas , si bien el mismo razonamiento valdría para el compuesto (12) (B) y para los metil-derivados antes mencionados . Vuelve pues a plantearse la duda de si estas estructuras existen realmente en la molécula húmica como tales o sean artefactos producidos durante el proceso oxidativo .

En general , por la naturaleza y contenidos relativos de los productos identificados , los AH del lignito en estudio responden de manera diferente a la oxidación con permanganato potásico que otros AH aislados de otros substratos e incluso de otros carbones de bajo rango (Maximov et al., 1977 ; Schnitzer , 1978). Esto hace pensar que además del origen, han podido influir las condiciones de oxidación empleados en cada caso . Aunque la concentración del agente oxidante es algo superior a la utilizada por Schnitzer (1978) no debe ser ésta la causa determinante de estos resultados , sino más bien el tiempo de oxidación (cuatro horas) , insu-

ficiente quizás para destruir un número considerable de enlaces C-C y por tanto favorecer la formación no sólo de polibencenocarboxílicos superiores y ácidos fenólicos, sino también a bencenocarboxílicos de bajo peso molecular y estructuras con apreciable contenido alifático.

En cuanto a los productos exclusivamente alifáticos identificados en las mezclas de oxidación, hay que señalar en primer lugar que sus porcentajes globales descienden del AH-1 al AH-4, como consecuencia lógica de los tratamientos desbituminizadores progresivos a los que se sometió el lignito antes de obtener los distintos AH. Asimismo la concentración global del material alifático identificado en los productos de oxidación de los AH purificados es significativamente inferior a los correspondientes sin purificar, lo que pone de manifiesto el efecto conseguido por la purificación con disolventes orgánicos.

Las series homólogas identificadas siguen el siguiente orden de abundancia: ácidos α,ω -dicarboxílicos > ácidos grasos de cadena normal > n-alcanos.

Los primeros se han aislado en cantidades muy pequeñas, aunque similares a las encontradas por Schnitzer y Khan (1978), y Maximov et al. (1977). Según Hayes y Swift (1978), estos compuestos pueden originarse a partir de enlaces insaturados separados por 3 a 12 enlaces simples, a través de la formación intermedia de glicoles que se oxidarían finalmente a grupos carboxílicos.

La presencia de ácidos grasos de cadena normal en el rango C(12) a C(26) y de n-alcanos en el rango n-C(20) a n-C(30) en concentraciones más notables aunque descendientes del AH-1 al AH-4 viene a confirmar la gran ubicuidad y persistencia de estos componentes en todas las fracciones

orgánicas del lignito , así como su estabilidad por razones estéricas o puramente químicas a las condiciones de oxidación empleadas .

Por último es de señalar el aislamiento del ácido propano 1,2,3 tricarboxílico (4) (pico base a m/e 127) originado posiblemente a partir de cadenas alifáticas conteniendo un sustituyente carboxílico , o bien de cadenas hidroximetil u olefínicas ramificadas complejas (Hayes y Swift , 1978) .

Haciendo la importante salvedad de que el protocolo de oxidación puede influir en la obtención de resultados dispares , y que, con los actuales conocimientos , no es posible discernir si determinadas estructuras son parte integrante de la macromolécula degradada o artefactos producidos en la oxidación , los resultados obtenidos por métodos degradativos permiten concluir que en los AH no existe un claro predominio de material aromático sobre alifático , confirmando datos anteriores obtenidos en la degradación con permanganato de AH de este lignito (Martín y Saiz., 1978) y los reflejados en la cuantificación realizada mediante espectroscopía de RMN de C-13 , en contraposición a lo encontrado por Hatcher et al., (1981 b), los cuales presentan datos de aromaticidad muy divergentes según se cuantifique por métodos destructivos o no destructivos .

IV.3 QUERÓGENO DEL LIGNITO

Como se indicó en la introducción , el término querógeno ha sido definido de formas muy diversas . Tradicionalmente se aplica a la materia orgánica, alterada diagenéticamente, insoluble en disolventes orgánicos, en sedimentos litificados antiguos (Robinson et al., 1963 ; Gallegos , 1975) .

Sedimentos recientes no litificados pueden contener biopolímeros insolubles procedentes de las ligninas o componentes celulares de las plantas y/o microorganismos , aún propensos a alteraciones como resultado de oxidación química o catabolismos microbianos . Para definir la materia orgánica insoluble no sólo en disolventes orgánicos sino también en ácidos y bases , en sedimentos jóvenes , Stuermer et al., (1978), introducen el término de protoquerógeno también utilizado recientemente por Hayatsu et al., (1981) para definir el querógeno de un lignito de Wyoming.

Este precedente ha sido la base conceptual del término querógeno utilizado en este trabajo , definido , por tanto , como el residuo del lignito insoluble en disolventes orgánicos , en ácidos y en bases . No obstante , hay que insistir que al igual que el concepto de sustancias húmicas se ha extendido desde su primitiva localización en el suelo a otros materiales como son los sedimentos (de distinto origen y edades) , el término querógeno se ha aplicado desde las pizarras de Green River Shale a materiales muy diversos, lo que implica, de igual modo, que en las sustancias húmicas (Ishiwatari, 1971, 1972) que al variar las fuentes originales del geopolímero y sus condiciones diagenéticas, varien los constituyentes del querógeno , de ahí , que tal término no se refiere a una estructura única y universal sino más bien a un concepto de separación .

Siguiendo el protocolo de separación seguido en el presente trabajo (página 44) , la cantidad de querógeno residual fué del 18.72% respecto al del lignito bruto, o bien del 23.80% respecto al lignito desmineralizado. Estos porcentajes son muy similares a los encontrados por Hayatsu et al., (1961) para un lignito de Wyoming, a pesar de que ambos materiales son muy diferentes en origen y en las condiciones diagenéticas que influyeron en su formación.

La metodología empleada en el estudio del querógeno es similar a la utilizada con los AH , dada su complejidad estructural . No obstante , se ha obviado la realización de la RSE por la escasa información suministrada y la RMN C-13 por la insolubilidad de la muestra. Se ha introducido , además , y como complemento a los métodos destructivos anteriores, un estudio de degradación termica por pirólisis-flash , habitualmente empleada en materiales poliméricos insolubles.

IV.3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

A pesar del proceso de desmineralización a que el lignito fue sometido el contenido en cenizas del querógeno fue del 31% . El análisis de dichas cenizas por espectroscopía de absorción atómica y difracción de rayos-X reveló en las mismas la presencia de restos de silicatos (caolinita sobre todos) alterados y de meta-

les individuales entre los que el aluminio (4.38%) , potasio (0.25%) , calcio (4.03%) , sodio (11.25%) y magnesio (0.25%) , eran los más importantes . Esto indica que el tratamiento desmineralizador aplicado al lignito fué insuficiente o bien que no toda la matriz mineral era accesible al ataque ácido.

El análisis elemental del querógeno del lignito , libre de cenizas , arrojó los siguientes valores : carbono (82.30%) , hidrógeno (7.75%) , nitrógeno (1.05%) y oxígeno (8.90%) .

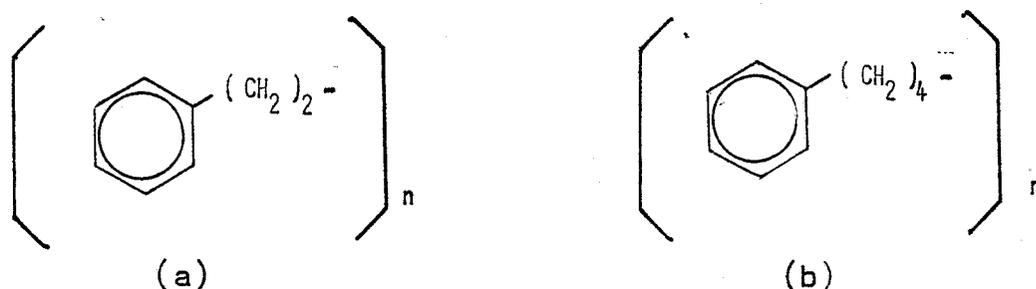
Si se comparan estos datos con los de AH del lignito (página 140) , se puede ver que los porcentajes de carbono e hidrógeno del querógeno son superiores a los de AH , siendo por contra , el porcentaje de oxígeno muy inferior al de éstos. Estas diferencias han sido también observadas por Verheyen y Johns, (1981) para AH y querógenos de carbones pardos australianos , aunque no tan acusadamente .

Al comparar las razones atómicas H/C (1.13) y O/C (0.08) del querógeno con las de los AH del lignito , se observa que la razón H/C del querógeno tiene un valor similar al de los AH , mientras que la razón O/C del querógeno es muy inferior a la de éstos . Verheyen y Johns, (1981) , también encuentran diferencias similares entre los dos tipos de materiales , en querógenos de carbones pardos australianos, aunque con valores diferentes de las relaciones H/C y O/C.

Tanto en sedimentos recientes como antiguos , se ha encontrado que las razones H/C y O/C de los protoquerógenos son inferiores a las de sus AH correspondientes (Nissebaum y Kaplan, 1976 ; Stuermer y Harvey , 1974 ; Stuermer y Payne , 1976 ; Stuermer et al., 1978). Diversos

autores han sugerido que ambos materiales proceden de la misma fuente de materia orgánica, existiendo a lo largo del proceso diagenético, particularmente en las etapas de alteración biológica y de humificación, una interconversión entre las mismas (Tissot y Welte, 1978). Mientras que otros autores (Hayatsu et al., 1981) suponen que pueden coexistir dos tipos de macromoléculas diferentes en naturaleza e incluso origen en la estructura íntima del geopolímero.

Con todas las limitaciones que supone el empleo de la razón H/C (Hayes y Swift, 1978), el valor encontrado para el querógeno, indica que el tipo de estructura preponderante en el mismo estaría comprendida entre las formas (a y b) (Van Krevelen, 1960; Ishiwatari, 1974).



También se han utilizado las razones atómicas H/C y O/C en la clasificación del origen de la materia orgánica que constituye el querógeno del carbón. Así, Tissot et al., (1974); Robinson, (1969); Tissot y Welte, (1978); Stürmer et al., (1978) y Hayatsu et al., (1981), clasifican a los querógenos según las razones atómicas mencionadas. La clasificación más completa (Hayatsu et al., 1982) es la siguiente:

Tipo. I, comprenden a los querógenos que poseen una razón H/C alta y una razón O/C baja. Son querógenos derivados de materia orgánica acuá-

tica autóctona (algas) y contienen estructuras predominantemente alifáticas .

Tipo II , comprenden a los querógenos que poseen una razón H/C baja y una razón O/C alta . Son querógenos derivados de plantas superiores , con núcleos poliaromáticos .

Tipo III, comprenden a querógenos que poseen razones atómicas H/C y O/C intermedias entre las anteriores . Son querógenos probablemente derivados de algas y plantas superiores .

Es a éste último al que se aproximan los valores de las razones H/C y O/C obtenidas del análisis elemental del querógeno del lignito

IV.3.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

En la figura IV.50 , se muestra el espectro de IR-TF del querógeno del lignito . Sus características son similares al que presentan querógenos de sedimentos antiguos (Robinson , 1969) o de carbones pardos australianos (Verheyen y Johns., 1981) .

Si se compara el espectro de IR del querógeno con los correspondientes espectros de AH's del lignito , se observan algunas diferencias significativas .

Así , de las bandas asignadas a vibraciones de grupos hidroxilos , sólo destaca la de 3200 cm^{-1} asignada a grupos OH unidos por tipo quelato C=O .. OH , habiendo prácticamente desaparecido las bandas a 3640 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} que en los espectros de AH ofrecían una cierta intensidad de absorción .

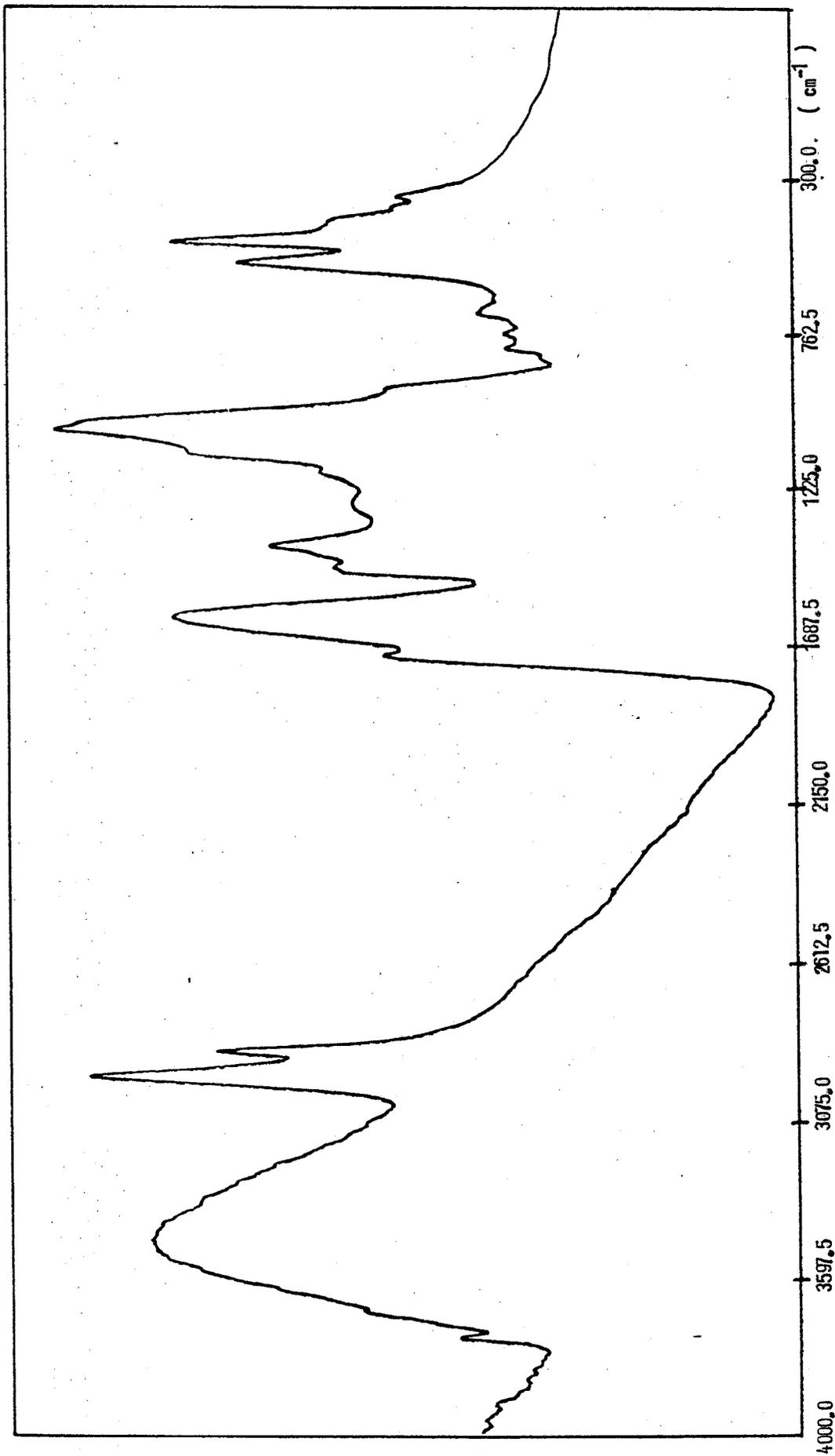


Fig., IV.50 Espectro de IR del querógeno

Son realmente significativas las bandas a 2920 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$, y cuyas intensidades son similares a las que muestran los espectros de AH-1 y AH-2 y mayores que las que presentan los espectros de AH-3 y AH-4, lo cual nos indica un contenido alifático similar, al menos, al que presentan los AH-1 y AH-2.

Las diferencias más acusadas con los cuatro AH viene dada por la disminución de la banda a 1705 cm^{-1} (asignada a grupos $\text{C}=\text{O}$ carboxílicos y cetónicos) y la elevada intensidad de la banda a 1380 cm^{-1} asignada tanto a vibraciones de flexión de grupos $-\text{CH}_3-$ como a grupos COO^- (Stevenson, 1982). La disminución de la banda a 1705 cm^{-1} se debe a que los grupos carboxilos responsables de la misma se encuentran sustituidos por metales, formando sales, lo que concuerda con el aumento de la banda a 1380 cm^{-1} (COO^-) anteriormente citado.

Las restantes bandas son similares a las de los espectros de AH y sus asignaciones quedan recogidas en la tabla IV.11 (página 146).

Del espectro de IR se deduce como principal información estructural el elevado contenido en material alifático del querógeno, como se refleja en el valor (1.3) de la relación cuantitativa entre las bandas a 2920 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , superior al que presentaban tanto el lignito como los AH extraídos del mismo (página 151).

IV.3.3 DEGRADACIÓN CON PERSULFATO POTÁSICO

No hay precedentes bibliográficos del empleo del persulfato potásico en la degradación de querógenos.

El porcentaje de la degradación obtenido (20%) es

el doble del observado para los AH (página 142) . Asimismo , el rendimiento de productos de oxidación (40%) es muy superior al observado para los AH (página 194) .

Estos resultados muestran que el querógeno en estudio presenta una estructura lábil y con mayor riqueza de material oxidable débilmente ligado (Martín y González Vila , 1984) .

En la figura IV.51 , se presenta el cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación , correspondiendo los números de cada uno de los picos con los compuestos relacionados en la tabla IV.22 .

Se observa, que el material identificado es totalmente alifático distinguiéndose dos series homólogas , una constituida por n-alcanos en el rango n-C(18) a n-C(24) con predominio de los hidrocarburos de número par de átomos de carbono , siendo n-C(18) y n-C(20) los más abundantes; y otra constituida por ácidos grasos de cadena normal , en el rango C(12) a C(18) con predominio del C(16) . Además se identificaron ácidos grasos ramificados del C(15) y C(16) y dos del C(17) con ramificaciones en las posiciones 2-metil y 3-metil respectivamente y ácidos monoinsaturados C(16:1) y C(18:1) . La presencia de estos dos lábiles componentes en el querógeno , pone una vez más de manifiesto el carácter suave de los procesos que iniciaron la diagénesis del lignito .

Finalmente se observa que la concentración de n-alcanos entre los productos de oxidación con persulfato potásico del querógeno es superior cuantitativamente a la de ácidos grasos .

La presencia de n-alcanos y ácidos grasos normales (y ramificados) en los rangos mencionados y con el predo-

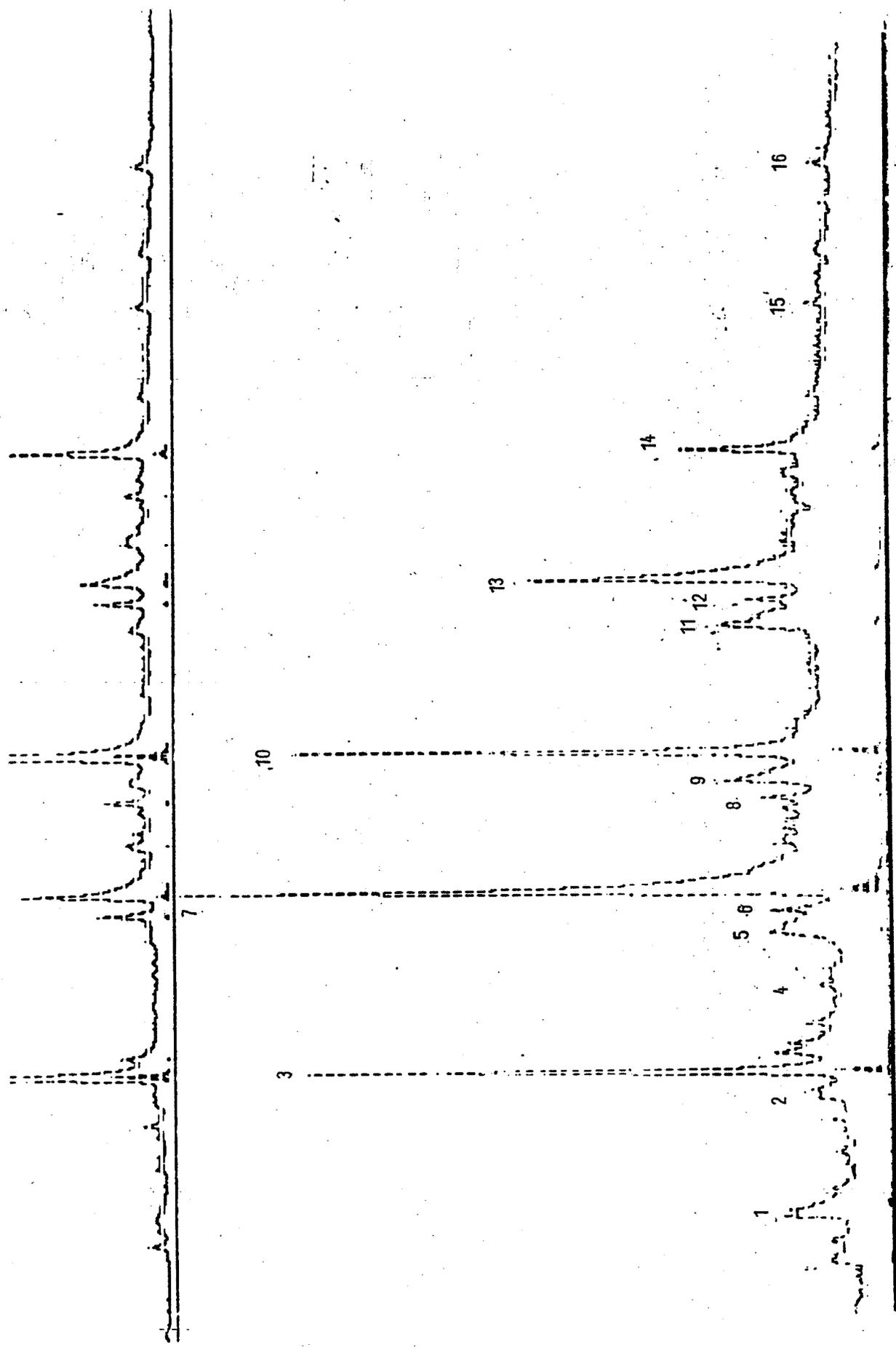


Fig., IV.51 Cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación con persulfato potásico del. querógeno.

Tabla IV.22

Relación de compuestos identificados en la mezcla de productos
de oxidación con persulfato potásico del querógeno

-
- 1.-Ácido graso C(14)
 - 2.-Ácido graso r-C(15)
 - 3.-Alcano n-C(18)
 - 4.-Ácido graso r-C(16)
 - 5.-Ácido graso moinsaturado C(16:1)
 - 6.-Alcano n-C(19)
 - 7.-Ácido graso C(16)
 - 8.-Ácido graso r-C(17)
 - 9.-Ácido graso r'-C(17)
 - 10.-Alcano n-C(20)
 - 11.-Ácido graso moinsaturado C(18:1)
 - 12.-Alcano n-C(21)
 - 13.-Ácido graso C(18)
 - 14.-Alcano n-C(22)
 - 15.-Alcano n-C(23)
 - 16.-Alcano n-C(24)
-

minio de homólogos señalados , indican que en la formación del querógeno influyeron algas y microorganismos (Oró et al., 1965 ; Khan y Schnitzer, 1972b) . Este dato , que se ha repetido en los restantes materiales orgánicos del lignito , cobra gran interés referido al querógeno , ya que este material representa mejor que otros la materia orgánica original, pues ésta ha estado menos sujeta a posibles contaminaciones.

IV.3.4 DEGRADACION CON PERMANGANATO POTASICO

El permanganato potásico ha sido empleado frecuentemente por numerosos investigadores en la oxidación de querógenos . Así , Robinson et al., (1965 y 1969) , Burlingame et al., (1968) , Simoneit y Burlingame (1973) , Young y Yeng, (1977) , lo emplearon para degradar querógenos de las pizarras de Green River. Djuridic et al., (1971) , lo utilizaron para degradar querógenos de sedimentos recientes y Hayatsu et al., (1981) para oxidar querógenos de carbones.

La degradación del querógeno del lignito , dió un rendimiento de productos de oxidación del 15% , similar al obtenido para los AH.

En la figura IV.52 se presenta el cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación . Por la traza superior correspondiente a la monotorización del ión a m/e 57 , típico de alcanos , se aprecia la riqueza de la mezcla en estos componentes . El conjunto de los compuestos identificados se recogen en la tabla IV.23 .

Entre los compuestos aromáticos se encuentran los

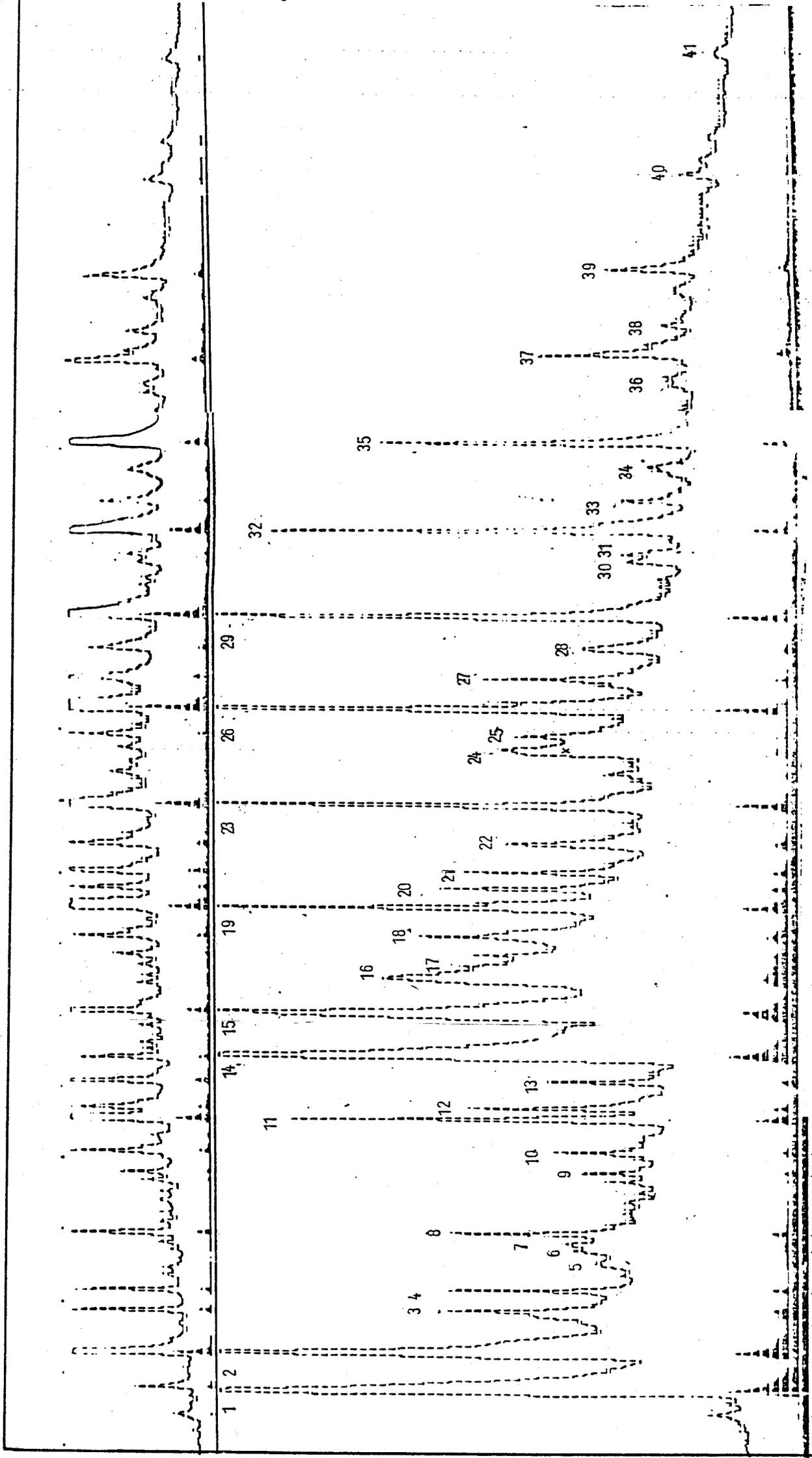


Fig., IV.52 Cromatograma de ión total de la mezcla de productos de oxidación con permanganato potásico del querógeno.

Tabla IV.23

Relación de compuestos identificados en la mezcla de productos
de oxidación con permanganato potásico del querógeno

- 1.-Ácido 1,2,3 bencenotricarboxílico
 - 2.-Ácido 1,2,4 bencenotricarboxílico
 - 3.-Alcano r-C(18)
 - 4.-Alcano r'-C(18)
 - 5.-Ácido metilbencenotricarboxílico
 - 6.-Ácido 1,3,5 Bencenotricarboxílico
 - 7.-Ácido metilbencenotricarboxílico (isómero)
 - 8.-Alcano n-C(19)
 - 9.-Alcano r-C(19)
 - 10.-Alcano r'-C(19)
 - 11.-Alcano n-C(20)
 - 12.-Alcano r-C(20)
 - 13.-Alcano r'-C(20)
 - 14.-Ácido 1,2,3,4 bencenotetracarboxílico
 - 15.-Alcano n-C(21)
 - 16.-Ácido 1,2,4,5 bencenotetracarboxílico
 - 17.-Alcano r-C(21)
 - 18.-Alcano r'-C(21)
 - 19.-Alcano n-C(22)
 - 20.-Alcano r-C(22)
 - 21.-Alcano r'-C(22)
 - 22.-Alcano r''-C(22)
 - 23.-Alcano n-C(23)
 - 24.-Alcano r-C(23)
 - 25.-Alcano r' C(23)
 - 26.-Alcano n-C(24)
 - 27.-Alcano r-C(24)
 - 28.-Alcano r'-C(24)
 - 29.-Alcano n-C(25)
 - 30.-Alcano r-C(25)
 - 31.-Alcano r'-C(25)
 - 32.-Alcano n-C(26)
 - 33.-Alcano r-C(26)
 - 34.-Alcano r'-C(26)
 - 35.-Alcano n-C(27)
 - 36.-Alcano r-C(27)
 - 37.-Alcano n-C(28)
 - 38.-Alcano r-C(28)
 - 39.-Alcano n-C(29)
 - 40.-Alcano n-C(30)
 - 41.-Alcano n-C(31)
-

los tres ácidos bencenotricarboxílicos , siendo los isómeros 1,2,3 (1) y 1,2,4 (2) muy prominentes , dos ácidos bencenotetracarboxílicos , el 1,2,3,4 (14) y el 1,2,4,5 (16) y dos isómeros del ácido metil-bencenotricarboxílico (5 y 7) , presentes en muy pequeña cantidad . El resto de compuestos identificados son de naturaleza alifática , destacando entre ellos la serie de n-alcanos lineales en el rango n-C(18) a n-C(31) , con predominio del n-C(24) . Junto a cada alcano lineal aparecen dos o más isómeros ramificados , de los que en muchos casos no ha podido precisarse su exacta identidad , indicándose por r , r' , r'' distintos tipos de ramificaciones simples o múltiples .

En conjunto , es evidente el predominio cuantitativo de compuestos alifáticos sobre aromáticos , resultado coincidente con el obtenido en degradaciones oxidaciones drásticas de otros querógenos (Robinson et al., 1963 ; Burlingame et al., 1968 ; Young et al., 1977) . Hayatsu et al., (1982) , en una oxidación con permanganato potásico del querógeno de un lignito de Wyoming encuentra que la relación componentes alifáticos a aromáticos es de 3.1 , inferior a la encontrada en el presente caso , aunque la naturaleza de los componentes liberados varía , como era de esperar , de un geopolímero a otro.

El rango de n-alcanos y el predominio de los de alto peso molecular (mayor de 20 átomos de carbono), sugiere una contribución de plantas superiores a la formación del querógeno (Eglinton, 1968).

La ausencia de ácidos grasos, que sí fueron detectados en la oxidación con persulfato potásico , se debe probablemente a su destrucción en las condiciones de oxidación empleadas o su descarboxilación y transformación en hidrocarburos alifáticos . En contraste con la oxidación de otros

querógenos no se encontraron ácidos α,ω -dicarboxílicos de alto peso molecular entre los productos de degradación del lignito (Simoneit y Burlingame , 1973 ; Burlingame et al., 1978 ; Hayatsu et al., 1982 ; Djuridic et al., 1971) .

IV.3.5. PIRÓLISIS-CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La pirólisis-CG/EM ha sido frecuentemente empleada en la caracterización de querógenos de diversa procedencia (Granch y Eisma, 1966 ; Barker , 1974 ; Maters et al., 1977 ; Larter y Douglas, 1978 ; Van de Meent et al., 1980 ; McKugh et al., 1976) , e incluso se han basado en esta técnica algunos modelos estructurales propuestos para querógenos de pizarras bituminosas (Scrima et al., 1974) y lignitos (Maters et al., 1977) .

La figura IV.53 muestra el pirograma del querógeno del lignito , y en la tabla IV.24 se relacionan los compuestos identificados, que se corresponden con la numeración sobre los picos del cromatograma .

En comparación con el pirograma del asfalteno (figura IV.30) , el querógeno produce también pirograma complejo aunque la intensidad de los picos es menor , como consecuencia del menor porcentaje de material volátil , como se observa en la distribución de fracciones del querógeno tras la pirólisis :

Querógeno	→	Volátiles +	Condensado +	Residuo
2.8 mg		0.4 mg	0.2 mg	2.2 mg

Destaca el porcentaje alto del residuo , pero hay que tener

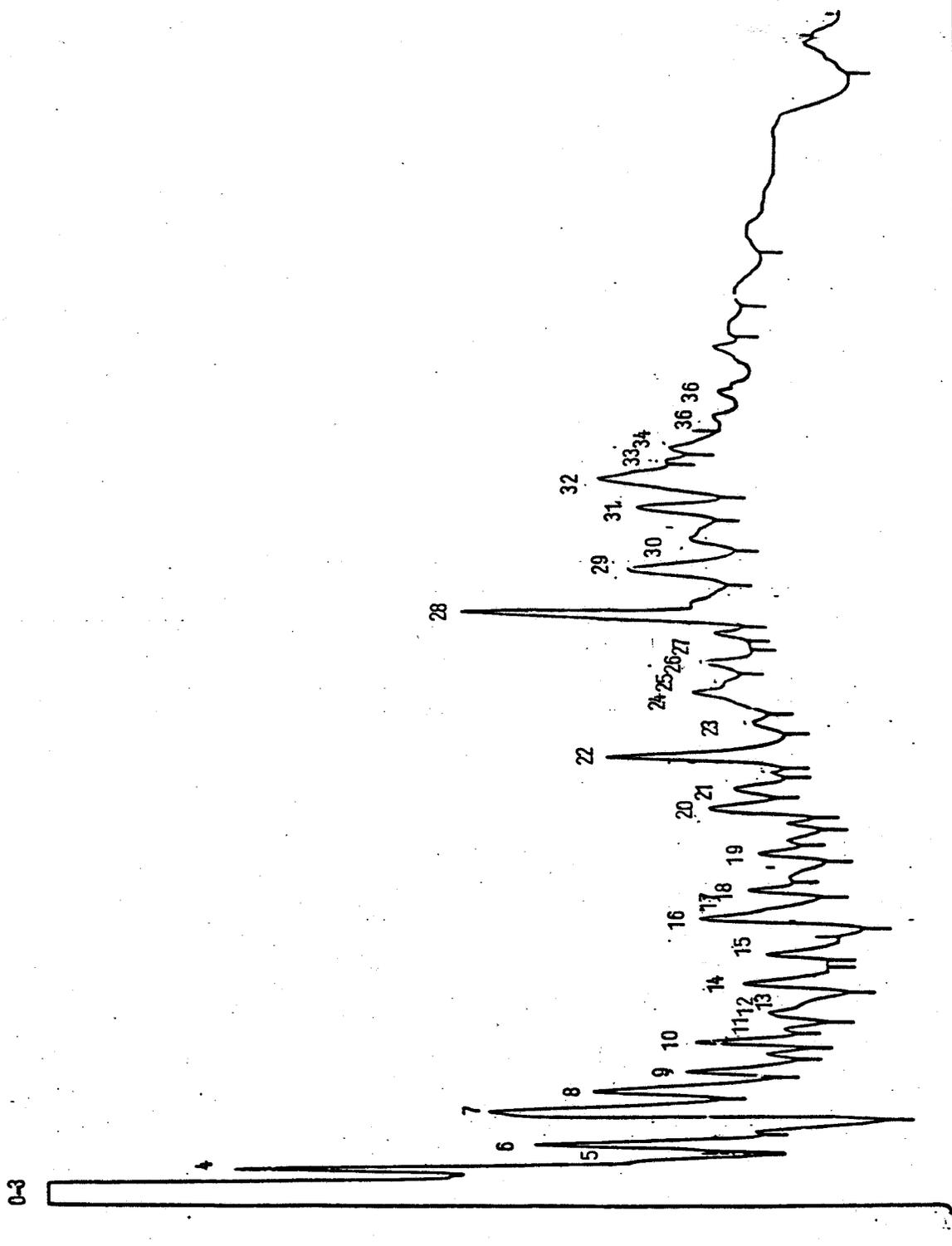


Fig., IV.3 Cromatograma de los productos liberados en la pirólisis-flash (700°C) del querógeno.

Tabla IV.24

Productos volátiles identificados en la pirólisis-flash
del querógeno

-
- 0-3.-Alcano C(8) y C(9) + olefina C(8) y C(9) + benceno
 - 4.-Alcano-C(10)
 - 5.-Olefina-C(10)
 - 6.-Tolueno
 - 7.-Alcano-C(11)
 - 8.-Olefina-C(11) + C(2)-benceno
 - 9.-Alcano-C(12)
 - 10.-Olefina-C(12) + C(2)-benceno
 - 11.-C(2)-benceno
 - 12.-Alcano-C(13) + C(3)-tiofeno
 - 13.-Olefina-C(13) + C(3)-tiofeno
 - 14.-C(3)-benceno
 - 15.-C(4)-benceno
 - 16.-C(4)-benceno
 - 17.-Metilestireno
 - 18.-Alcano-C(14)
 - 19.-Olefina-C(14) + C(4)-benceno
 - 20.-Alcano-C(15)
 - 21.-Olefina-C(15)
 - 22.-Metilbenzofurano
 - 23.-C(3)-furano
 - 24.-Alcano-C(16)
 - 25.-Metilindeno
 - 26.-Olefina-C(16)
 - 27.-Alcano-C(17)
 - 28.-Olefina-C(17) + metoxitiofenol
 - 29.-Alcano-C(18)
 - 30.-Fenol + O-cresol
 - 31.-Alcano-C(20) + (m-p)-cresol
 - 32.-Olefina-C(20)
 - 33.-Alcano-C(21)
 - 34.-C(2)-naftaleno
 - 35.-Olefina-C(21)
 - 36.-C(2)-fenol
-

en cuenta que el contenido en materia mineral del querógeno es del 31% .

Como se observa en la tabla IV.24 , en las condiciones de trabajo empleadas , los productos más abundantes son series de n-alcanos y alquenos en el rango C(8) a C(21), cuya probable procedencia fue anteriormente discutida (página 134) . Esta preponderancia de material alifático ha sido encontrada en la pirólisis de otros querógenos (Grimalt et al., 1984 ; Larter y Douglas, 1978) y se ha relacionado con el origen marino de los mismos . Realmente , el rango de n-alcanos y alquenos encontrado indica un origen algal de los mismos y una menor contribución de plantas superiores , pero tal vez en otras condiciones cromatográficas sea posible apreciar mejor la mayor influencia del segundo origen , señalado por las técnicas anteriores .

El resto de los componentes del pirolizado del querógeno son compuestos heterocíclicos de oxígeno y azufre , alquilbencenos de bajo peso molecular y derivados de fenol y naftaleno , cuyo posible origen fue asimismo discutido anteriormente (página 135) .

V. CONCLUSIONES

1.- El lignito de Puentes de García Rodríguez está constituido de forma global por una fracción mineral del 21.4% y una orgánica del 79.6% cuyo estudio desde el punto de vista de la GEOQUÍMICA ORGÁNICA ha sido el objeto de esta tesis .

Como la fracción orgánica está íntimamente ligada a la matriz mineral , su aislamiento se favoreció tras someter el lignito a un tratamiento desmineralizador.

Según el protocolo de fraccionamiento empleado en este trabajo la distribución porcentual de los distintos tipos de materia orgánica es la siguiente :

BITUMEN : 28.2 %

ÁCIDOS HÚMICOS : 48.0 %

QUERÓGENO : 23.4 % — [Fracción mineral : 31.0 %
Fracción orgánica : 69.0 %

Destaca el elevado porcentaje de ÁCIDOS HÚMICOS , que clasifica a este lignito como un carbón húmico . Igualmente es de señalar la elevada proporción de BITUMEN aislado , debido al especial proceso de extracción seguido .

2.- El empleo de la secuencia de disolventes elegida ha permitido la diferenciación clara de dos tipos de bitúmenes , en base a los porcentajes de extracción , análisis elemental y análisis por espectroscopía de infrarrojos . Los extraídos con hexano y benceno (BITUMEN-1 y BITUMEN-2) son de carácter exclusivamente alifático y los extraídos con acetato de etilo y dioxano (BITUMEN-3 y BITUMEN-4) muestran un

creciente carácter aromático , debido a la coextracción de fracciones húmicas de bajo peso molecular .

Esta clasificación de bitúmenes responde a las diferentes polaridades y propiedades aceptoras-donadoras de electrones de los cuatro disolventes empleados .

3.- El fraccionamiento de los distintos bitúmenes en ceras , resinas y asfaltenos diferencia claramente el BITUMEN-4 de los restantes , por no contener ceras y sí un elevado porcentaje de asfaltenos .

La distribución en fracciones de cada bitumen concuerda con la particular afinidad de cada disolvente por los distintos grupos de componentes .

El estudio de la fracción de asfaltenos del BITUMEN-4 mediante análisis elemental , análisis por espectroscopía de infrarrojos y degradación térmica por pirólisis-flash , reveló que su naturaleza es similar a la de ácidos húmicos de bajo peso molecular .

4.- El estudio de caracterización de ceras y resinas permitió el aislamiento e identificación de series homólogas de los siguientes tipos de compuestos : ácidos grasos saturados (lineales y ramificados) e insaturados ; ácidos α,ω -dicarboxílicos ; hidrocarburos saturados (lineales , ramificados y cíclicos) e insaturados ; cetonas ramificadas (metilcetonas e isoprenoideas) y derivados diterpénicos .

Teniendo presente una serie de parámetros, tales como los "índices preferenciales de carbono" (para ácidos grasos de cadena normal y n-alcanos), rango de compuestos identificados en cada serie , significación de los homólogos más prominentes , así como el posible origen diagenético

de algunos de ellos , se han establecido las contribuciones de diversos tipos de precursores (autóctonos y alóctonos) que influyeron en la formación del lignito en estudio . Así:

a) La influencia de las plantas terrestres queda marcada por:

- La presencia de ácidos grasos saturados de cadena normal en el rango C(20) a C(30) .
- La presencia de n-alcenos en el rango C(18) a C(30)
- La presencia de derivados diterpénicos

b) La influencia de organismos fotosintetizadores queda marcada por :

- La presencia de ácidos ramificados isoprenoides
- La presencia de hidrocarburos aromáticos isoprenoides
- La presencia de cetonas isoprénicas

c) La influencia de organismos inferiores (bacterias , algas y hongos) queda marcada por :

- La presencia de α, ω -dicarboxílicos
- La presencia de ácidos grasos ramificados con configuraciones iso y anteiso
- La presencia de ácidos grasos saturados de cadena normal en el rango C(12) a C(20)

La influencia de plantas terrestres y algas se aprecia mejor en BITUMEN-1 y BITUMEN-2 , mientras que en el BITUMEN-3 se identifican principalmente compuestos de origen microbiano .

5.- El estudio de los cuatro ÁCIDOS HÚMICOS por medios no destructivos ha puesto de manifiesto una disminución gradual del carácter alifático al pasar del ÁCIDO HÚMICO-1

al ÁCIDO HÚMICO-4 . Esta disminución se evidencia en los resultados de análisis elemental , de espectroscopía de infrarrojos y de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 , en tanto que la espectroscopía de resonancia de spin electrónico indica que los cuatro ÁCIDOS HÚMICOS tienen el mismo tipo y similar cantidad de radicales libres (semiquinonas dentro de un sistema de anillos condensado , unidades hidroaromáticas y complejos metal-orgánicos) responsables del paramagnetismo .

En cualquier caso , a pesar de la progresiva desbituminización del lignito , los ÁCIDOS HÚMICOS extraídos del mismo contienen un importante componente alifático , alrededor del 50% , cuantificado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 .

6.- Las purificaciones con hexano y benceno de los cuatro ÁCIDOS HÚMICOS antes y después de metilar ha permitido identificar hasta cuatro niveles diferentes de asociación de material alifático a la matriz húmica .

En forma más débilmente adsorbida (extraíbles con hexano y benceno antes de metilar) existen series de n-alcanos , ácidos grasos saturados e insaturados y monoolefinas , diferentes en rango e "índices preferenciales de carbono " a otras series de los mismos compuestos retenidos con mayor fuerza (extraíbles tras la metilación de las muestras) .

7.- La degradación con persulfato pone de manifiesto la elevada estabilidad de estos ÁCIDOS HÚMICOS dado el bajo rendimiento de productos de oxidación , que disminuyen del ÁCIDO HÚMICO-1 al ÁCIDO HÚMICO-4 .

El material liberado es exclusivamente de naturaleza

alifática , existiendo algunas diferencias cualitativas entre los productos de oxidación de los ÁCIDOS HÚMICOS , ya que a partir del ÁCIDO HÚMICO-1 y ÁCIDO HÚMICO-2 se liberan predominantemente ácidos grasos ramificados y alcanos lineales , mientras que del ÁCIDO HÚMICO-3 y ÁCIDO HÚMICO-4 liberan ácidos grasos lineales y alcanos ramificados fundamentalmente . Se comprueba así que la degradación con persulfato , al contrario que otros métodos degradativos , permite distinguir entre los diferentes materiales húmicos .

El material alifático liberado mediante esta técnica degradativa se encuentra retenido de forma diferente al extraído con disolventes orgánicos , lo que indica la existencia de nuevos niveles de asociación de constituyentes alifáticos .

8.- La degradación con permanganato ha permitido revelar la existencia de material aromático (ácidos bencenocarboxílicos y fenólicos) como unidades estructurales de los ÁCIDOS HÚMICOS , aunque no se observa un claro predominio de éste (como es usual en ácidos húmicos de otros orígenes) con relación al material alifático (ácidos α,ω -dicarboxílicos , ácidos grasos saturados de cadena normal e hidrocarburos saturados de cadena normal) .

Atendiendo a los rendimientos de productos de oxidación y a las abundancias relativas de constituyentes aromáticos en los mismos , se puede afirmar que del ÁCIDO HÚMICO-1 al ÁCIDO HÚMICO-4 aumenta el grado de condensación .

9.- Atendiendo al análisis elemental y al estudio de las razones atómicas H/C y O/C , el QUERÓGENO del lignito de

Puentes de García Rodríguez se clasifica (Tissot y Welte, 1974) entre los derivados de algas y plantas terrestres .

Su estudio por espectroscopía de infrarrojos indica la notable presencia de material alifático , posteriormente confirmada por los resultados de degradaciones químicas y térmicas .

10.- La degradación con persulfato del QUERÓGENO libera un material exclusivamente alifático (Hidrocarburos saturados de cadena normal , ácidos grasos saturados de cadena normal , ramificados, e insaturados) que según rango e " índices preferenciales de carbono" de las series, demuestran la contribución de algas y bacterias a la materia orgánica del QUERÓGENO .

Entre los productos de degradación con permanganato, se observó un predominio del material alifático (hidrocarburos de cadena normal y ramificados) sobre el aromático (ácidos benceno tri y tetracarboxílicos) . Por la naturaleza del material alifático se deduce la contribución de plantas terrestres a la materia orgánica del QUERÓGENO .

La degradación térmica del QUERÓGENO muestra asimismo una preponderancia del material alifático (hidrocarburos saturados de cadena normal e insaturados) , también de origen algal .

11.- La identificación de alquenos , ácidos grasos insaturados y cetonas ramificadas en las diferentes fracciones orgánicas del lignito de Puentes de García Rodríguez indican que este carbón se encuentra en un estado inicial o intermedio de evolución diagenética .

La detección de contribuciones de algas , microorganismos y plantas terrestres a la mayor parte del material

alifático identificado, indican que este lignito tuvo un doble origen, sapropélico y húmico.

12.- El conjunto de resultados encontrados establecen que el lignito de Puentes de García Rodríguez contiene estructuras alifáticas, en cada una de las fracciones y en diversos estadios de unión o atrapamiento, en mayor grado que aromáticas, lo que está en desacuerdo con la presunción generalmente aceptada de que los carbones son básicamente aromáticos.

El modelo estructural que cabría sugerir para este lignito sólo coincide en aspectos parciales con los propuestos por diversos autores para otro tipo de carbones, debido sin duda a la diversidad en los materiales de partida y en las condiciones geológicas de formación que influyeron en cada caso. Tan sólo el modelo de tamiz molecular, que se superpone a todos los demás, sería enteramente válido para el lignito estudiado.

VI. BIBLIOGRAFIA

ACHARI, R.G.; SHAW, G. y HOLLEYHEAD, R.- Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of sporopollenins derived from some pollen exines, a spore coal and the Green River Shale. Chem. Geol., 12, 229-234, (1973).

ACZEL, T.; GORBATY, M.L.; MAA, P.S. y SCHLOSBERG, R.H.- Coal Chem. Workshop Conf. (1976). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London. 1982) .

ACZEL, T.; GORBATY, M.L.; MAA, P.S. y SCHLOSBERG, R.H.- Fuel, 58, 228-230, (1979). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London. 1982).

ADAMSON, A.W.- Physical Chemistry of Surfaces. Wiley Interscience, New York, (1976).

ALLAN, J. y DOUGLAS, A.G.- Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1223-1230, (1977).

ANDERS, D.E y ROBINSON, W.E.- Cicloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 661-678, (1971).

ANTONOW, G.- J. Chim. Phys., 5, 372, (1907). (Citado en Adamson, 1976).

ATTAR, A. y DUPUIS, T.- Data on the distribution of organic sulphur functional groups in coals. En: "Coal Structure", M. Gorbaty y K. Ouchi, Eds. American Chemical Society. Washington, D.C., 376 pp. (1981).

- AUSTEN, D.E.G.; INGRAM, D.J.E y TAPLEY, J.G.- Trans. Faraday Soc., 54, 400, (1958), (Citado en Retcofsky et al., 1981).
- ATHERTON, N.M.; CRANWELL, P.A.; FLOYD, A.J. y HAWORTH, R.D.- Humic acid I. ESR spectra of humic acids. Tetrahedron, 23, 165, (1967).
- BARTLE, K.D.; MARTIN, J.G. y WILLIAMS, D.F.- Chemical nature of a supercritical gas extract of coal at 350°C. Fuel, 54, 226-235, (1975).
- BARKER, C.- Programmed temperature pyrolysis of vitrinites of various ranks, Fuel, 53, 176-177, (1974).
- BARTH, E.J.- Asphalt Science and Technology. Gordon Beach, New York, (1968).
- BAUMGARTNER, J.- Beitrag zur Oxidation pflanzlicher Phenole insbesondere der Ferulasaure. Thesis E.T.H. Zurich Nr.4923, Juris-Verlag, Zürich, (1973).
- BELLAMY, L.J.- The Infrared Spectra of Complex Molecules. Vol. II. Chapman and Hall, London, 299 pp., (1980).
- BEL'KEVITCH, P.I.; VERKHOLETOVA, G.P.; KAGANOVICH, F.L. y TORGOV, I.V.- β Sitosterol from peat wax. Chem. Abst., 58, 10011, (1963).
- BLAYDEN, H.E.; GIBSON, J. y RILEY, H.L.- An X-ray study of the structure of coal, Cokes and Chars. Proc. Conf. Ultra-fine structure of coals and cokes. Brit. Coal. Utilisation Res. Assoc., 176-231. (1944).
- BLOIS, M.S.; BROWN, H.W. y MARLING, J.E.- Precision G-value measurements on free radicals of biological interest. En: "Free Radicals in Biological Systems", M.S. Blois; H.W. Brown; R.M. Lemmon; R.O. Lindblom y M. Weissbluth, Eds. Academic Press, New York, (1961).

BLUMER, M., MULLIN, M.M. y THOMAS, D.W.- Pristane in the marine environment. Helgolaender Wiss. Meeresuntersuch, 10, 187, (1964).

BONE, W.A.; HORTON, L. y TEI, L.J.- Proc. Roy. Soc. (London), A, 120, 523 (1928), (Citado en Van Krevelen, 1961).

BONE, W.A. y TEI, L.J.- Researches on the chemistry of coal. Part 7.- An investigation of German brown coals and Irish peat. Proc. Royal Soc. (London), A, 147, 58, (1934).

BOVŠKA, V.- Geochemistry of Coal. En: Coal Science and Technology. Elsevier. Amsterdam. (1981).

BRACEWELL, J.M.; ROBERTSON, G.W. y WELCH, D.I.- Polycarboxylic acids as the origin of some pyrolysis products characteristics of soil organic matter. J. Anal. Appl. Pyrol., 2, 239-248, (1980).

BREITMAIER, E. y VOELTER, W.- ¹³C-NMR Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim (1974).

BROWN, J.K. y WYSS, W.F.- Oxygen groups in bright coals. Chem. Ind. London, 1955, 1118, (1955).

BROWN, F.S.; BAEDECKER, M.J.; NISSEBAUM, A. y KAPLAN, I.R.- Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1185-1203, (1972). (Citado en "Marine Chemistry in the Coastal Environment", T.M. Church Ed. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1975).

BROOKS, J.D. y SMITH, J.W.- The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. Geochim. Cosmochim. Acta., 31, 2389-2397, (1967).

BROOKS, J. y SHAW, G.- Relationship of kerogen and sporopollenin - a reply. Nature, 227, 195-196, (1970).

BROOKS, P.W.- Isoprenoids and other lipids in recent sediments. Ph. Thesis. University of Bristol, (1974).

BROOKS, P.W.; MAXWELL, J.R. y PATIENCE, R.L.- Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C₁₈ ketone in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1175-1180, (1978).

BUDZIKIEWICZ, H.; DJERASSI, C. y WILLIAMS, D.H.- *Mass Spectrometry of Organic Compounds*". Holden-Day, Inc. San Francisco, Cal., 690pp. (1967).

BURLINGAME, A.L.; HAUGH, P.A.; SCHNOES, H.K. y SIMONEIT, D.R.- Fatty acids derived from the Green River Shale formation oil shale by extractions and oxydations. A review. *Proc. UN-Symposium "Utilisation of oil shale"*, Tallin, 85-129, (1968).

BURLINGAME, A.L. y SIMONEIT, B.R.- Isoprenoid fatty acids isolated from kerogen matrix of the Green River formation (Eocene). *Science*, 160, 531-533, (1968).

BURLINGAME, A.L. y SIMONEIT, B.R.- Analysis of the mineral entrapped fatty acids isolated from the Green River formation. *Nature*, 218, 252-256 (1968).

BURLINGAME, A.L. y SIMONEIT, B.R.- High resolution Mass spectrometry of Green River formation kerogen oxidations. *Nature*, 222, 741-747, (1969).

CABAL, J.M. y BACELAR, J .- Comunicación personal, (1982).

CASON, J. and GRAHAM, D.W.- Isolated isoprenoid acids from a California petroleum. *Tetrahedron*, 21, 471-483, (1985).

CAMIER, R.J.- Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering. University of Melbourne, (1979), (Citado en Verheyen y Johns, 1981).

CARMAN, R.M. y DENNIS, L.W.- The diterpene acids of Agathis robusta oleoresin. Australian J. Chem., 19, 2403-2406, (1966).

CAWLEY, C.M. y KING, J.G.- Ester waxes from British lignite and peat, J. Soc. Chem. Ind. (London), 64, 237, (1945).

CLARK, R.C. Jr.- Occurrence of normal paraffin hydrocarbons in nature. Technical report ref. No. 66-34, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts, (1966).

CLARK, R.C. Jr. y BLUMER, M.- Distribution of paraffins in marine organisms and sediment. Limnol. Oceanogr. 12, 79 (1967).

COOPER, J.E. y BRAY, E.E.- A postulated role of fatty acids in petroleum formations. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1113-1127, (1963).

CURTIS, C.D.- Diagenetic processes occurring in compacting clay-rich sediment sequences. En: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology", W. E. Krumbein, Ed. Ann. Arbor Science. Michigan. 394 pp. (1978) .

CHAKRABARTTY, S.K. y KRETSCHMER, H.O.- Fuel 51, 160-162, (1972). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London. 1982).

CHAKRABARTTY, S.K. y BERKOWITZ, N.- Non-aromatic skeletal structures in coal. Fuel, 55, 362-369, (1976).

CHAFFEE, A.L.; PERRY, G.J.; JOHNS, R.B. y GEORGE, A.M.- Carboxylic acids and coal structure. En: "Coal Structure", M. Gorbaty y K. Ouchi, Eds. American Chemical Society, Washington, D.C., 376 pp. (1981).

CHESHIRE, M.V.; CRANWELL, P.A.; FALSHAW, C.P. y FLOYD, A.J.- Humic Acid.- II . Structure of humic acids. Tetrahedron, 23 1669-1682, (1967).

DeJONGH, D.C.- Pyrolytic reaction mechanisms. En "Proc. 3rd Int. Symp. Anal. Pyrol. Amsterdam, C.E.R. Jones and C.A. Cramers Eds., Elsevier. 261-275, (1977).

DENNIS, L.W.; MACIEL, G.E.; HATCHER, P.G. y SIMONEIT, B.R.T.- ¹³C Nuclear magnetic resonance studies of kerogen from cretaceous black shales thermally altered by basaltic intrusions and laboratory simulations. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 901-907, (1982).

DJURICIC, M.; MURPHY, R.C.; VITOROVIC, y BIEMANN, K.- Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River (Colorado) Shale. Geochim. Cosmochim. Acta., 35, 1201-1207, (1971).

DENO, N.C., GREIBBER, B.A., JONES, D., RAKITSKY, G., SMITH, K.A. y MINARD, R.D.- Chemical structure of a Wyodak coal. Fuel, 59, 699-700, (1980).

DORADO, E.; POLO, A.; AREVALO, P., y VILLALBA, L.- Sustancias húmicas y mineralógicas de los lignitos (Yacimiento S. Andrés de Meirama), Bol. Geol. Min., 88, 244, (1977).

DOUGLAS, A.G. y EGLINTON, G.- The distribution of alkanes. En: Comparative ¹⁴C hytochemistry, T. Swain. Ed., 57-71. Academic Press. London (1966).

DOUGLAS, A.G.; DOURAGHI-ZADEH, K.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J.R. y RAMSAY, J.N.- Fatty acids in sediments including the Green

River Shale (Eocene) and Scottish torbanite (Carboniferous).
En: "Advances in Organic Geochemistry". G.D. Hobson y Speers,
Eds., Pergamon Press. Oxford, 315-334, (1966).

DRAGUNOV, S.S.- A comparative study of humic acids from
soils and peats. Pochvovedenie, 7, (1948).

DRYDEN, I.G.C.- Action of solvents on coals at lower tempe-
ratures. I. A qualitative survey of effects of liquids upon
bright coals of low rank. Fuel, 30, 39-44, (1951).

DURAND-SOURON, C.; BOULET, R y DURAND, B.- Formation of me-
thane and hydrocarbons by pyrolysis of immature kerogens.
Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1193-1202, (1982).

EGLINTON, G.; GONZALES, A.G.; HAMILTON, R.J. y RAPHAEL, R.A.-
Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves.
Phytochemistry, 1, 89-95, (1962).

EGLINTON, G.; DOUGLAS, A.G.; MAXWELL, G.R.; RAMSEY, J.H. y
STALLBERG-STENHAGEN, S.- Occurrence of isoprenoid fatty acids
in the Green River Shale. Science, 153, 1133-1139, (1966).

EGLINTON, G. y HAMILTON, R.J.- Leaf epicuticular wax. Science,
156, 1322, (1967).

EGLINTON, G.- Hydrocarbons and fatty acids in living organis-
ms and recent and ancient sediments. En: "Advances in Orga-
nic Geochemistry". P.A. Schenck y I. Havenaar, Eds. Pergamon
Press. Oxford (1968).

EGLINTON, G.- The organic chemist's approach. En: "Advances
in Organic Geochemistry". G. Eglinton y M.T.J. Murphy, Eds.
Pergamon Press. New York, 1-24, (1969).

EKMAN, R. y KETOLA, M.- Long chain ω -hidroxy acids in a Finnish Sphagnum Peat. Finn. Chem. Lett., 44-48, (1981).

EMMET, J.K.- M. Sc. Thesis, University of Melbourne, Parkville, Victoria, (1977), (Citado en "Coal Structure" . L. Gorbaty y K. Ouchi, Eds., 1981).

ERTEL, J.R. y HEDGES, J.I.- Bulk chemical and spectroscopic properties of marine and terrestrial humic acids, melanoindins and catechol-based synthetic polimers. En "Aquatic and Terrestrial Humic Materials". R.F. Christman y E.T. Gjessing, Eds., Ann Arbor Sci. Michigan. (1983).

ERWIN, J. y BLOCH, K.- Lipid metabolism of ciliated protozoa. J. Biol. Biochem., 238, 1618-1624, (1973).

ESNAULT, C.- These, L'Université de Pau et des Pays de l'Adour. (Citado en Douglas et al., 1977).

FANTER, D.L.; WALKER, J.Q. y CLARENCE, J.W.- Pyrolysis gas chromatography of hydrocarbons. Anal. Chem. 40, 2168-2175, (1968).

FARMER, V.C. y MORRINSON, R. I.- Chemical and infrared studies on Phragmites peat and its humic acids. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A, 1, 85-104, (1960).

FELBECK, G.T.-Structural chemistry of soil humic substances. Adv. Agron., 17, 327-368, (1965).

FLAIG, W.- The chemistry of humic substances. En : The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies. 103-127. New York. Pergamon Press, Inc., (1966).

FLAIG, W.- Chemistry of humic substances in relation to coalification. En : "Coal Science". Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., 55, 58-68, Washington, (1969).

FOSTER, J.W.- Hydrocarbons as substrates for microorganisms. Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol, 28, 241-247, (1962)

FRANCIS, W.- Coal . Arnold Ltd., London, 567 pp., (1961).

FREUNDEMBERG, K. and NEISH, A.C.- Constitution and Biosynthesis of Lignin. Springler, New York, 129 pp., (1968).

FRIENDLAND, Y.V.- Some characteristics of soil lipids as function of ecological conditions. Soviet Soil Sci., 14, 80-88, (1982).

FUCHS, W.- Recent investigations on the origin of coal. Chem.-Ztg., 76 , 61-66, (1952).

FUSTEC-MATHON, P., JAMBU, P., JOLY, G. y JACQUESY, R.- Analyse et rôle des bitumes dans les sols sableux acides. En: Soil Organic Matter Studies (Proc. Symp. International Atomic Energy Agency, Vienna) Vol. II, 388 pp. (1977).

GALLEGOS, E.J.- Terpane-sterane release from kerogen by pyrolysis-gas chromatographic mass spectrometry. Anal. Chem., 47, 1524-1528, (1975).

GARTSMAN, B.B.; RUMVANTSEVA, Z.A.; GRISHIN, N.N. y ZAIKIN, V.G.- Khim.Tverd. Topl., 2, 105-111, (1979). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London. 1982).

GAVILAN, J.M.; ROMERO, C. y MASTRAL, A.M.- Estudio de la extracción del bitumen del carbón. Ion , 37, 521-524, (1977).

GAVILAN, J.M.; MASTRAL, A.M. y ROMERO, C.- Estudio de la composición del bitumen del carbón. An. Quim., 74, 355-356, (1978).

GAVILAN, J.M.; MASTRAL, A.M.; ROMERO, C. y SUSO, J.L.- Bi-tumen from Spanish lignites: nature of their solvent fractions. Fuel, 57, 653-655, (1978).

GERSHEY, R.M.; MACKINNON, M.D.; WILLIAMS, P.J. y MOORE, R. M.- Comparison of three methods used for the analysis of the dissolved organic carbon in seawater. Mar. Chem., 7, 289-306, (1979).

GHIGI, E. y FABBRI, G.- Sulla struttura de un terpenoide fossile. Atti. Accad. Sci. Istit. Bologna, 2, 83-91, (1965).

GIVEN, P.H.- The distribution of hydrogen in coal and its relation to coal structure. Fuel, 39, 147-163, (1960).

GIVEN, P.H. y PEOVA, M.E.- Investigations of CO-groups in solvent extracts of coals. J. Chem. Soc., 394-400, (1960).

GIVEN, P.H.- En: " The Fundamental Chemistry of Coal", J.M. Larsen., Ed. PB-264119, 42-57. University of Tennessee, Knoxville, (1975).

GJESSING, E.T.- Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus. Ann Arbor Science. Michigan, (1976).

GOMEZ-ARANDA, V.; GOMEZ, F. y ROMERO, C.- Producción de ácidos húmicos y regenerados por oxidación del carbón con aire. Combustible, 23, 29-63, (1963).

GONZALEZ-VILA, F.J.; LENTZ, H. y LUDEMANN, H.- FT-¹³C NMR spectra of natural humic substances. Biochem. Biophys. Res. Comm., 72, 1068-1070, (1976).

GONZALEZ-VILA, F.J. y MARTIN, F.- Fraccionamiento de ácidos húmicos de vertisoles por geles de Sephadex. Comportamiento según los métodos empleados. Ann. Edaf. Agrobiol., 36, 1113-1124, (1977).

GONZALEZ-VILA, F.J.; SAIZ, C. y MARTIN, F.- Identification of free organic chemicals found in composted municipal refuse. J. Environ. Qual., 11, 251-254, (1982).

GONZALEZ-VILA, F.J.; MARTIN, F. y CAZORLA, A.- Estudio de los bitúmenes del lignito de Arenas del Rey (Granada), (en preparación), (1985).

GONZALEZ-VILA, F.J.- Comunicación personal, (1984).

GRANCH, J.A. y EISMA, E.- Characterization of the insoluble organic matter of sediments by pyrolysis. En: "Advances in Organic Geochemistry". G.D. Hobson y G.C. Speers, Eds. Pergamon Press. Oxford, 407-426, (1966).

GRANTHAM, P.J. y DOUGLAS, A.G.- Carboxylic acids in some Uinta basin bitumen. En "Advances in Organic Geochemistry", R. Campos y J. Goñi, Eds. ENADIMSA. Madrid, (1975).

GRAY, J. y BOUCOT, J.J.- Colour changes in pollen and spores. A review. Geol. Soc. America Bull., 86, 1019-1033, (1975).

GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. y SIMONEIT, B.R.T.- Investigación de recursos energéticos fósiles mediante espectrometría de masas y técnicas complementarias. Química e Industria, 30, 481-486, (1984)

HAN, J.; McCARTHY, E.D.; CALVIN, M. y BENN, M.D.- Hydrocarbon constituents of the blue-green algae Nostoc muscorum, Anacystis nidulans, Phormidium luridum and Chlorogloea fritschii. J. Chem. Soc., (C), 2785-2791, (1968).

HANSEN, E.H. y SCHNITZER, M.- Nitric acid oxidation of Danish illuvial organic matter. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31, 79-85, (1967).

HATCHER, P.G.; ROMAWAN, R. y MATTINGLY, M.A.- ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids. Org. Geochem., 2, 77-85, (1980).

HATCHER, P.G.; VAN DER HART, D.L. y EARL, W.C.- Use of solid state ^{13}C NMR in structural studies of humic acids and humin from holocene sediments. Org. Geochem., 2, 87-92, (1980).

HATCHER, P.G.; DENNIS, L.W. y MACIEL, G.E.- Aliphatic structures of humic acids, a clue to their origin. Org. Geochem., 3, 43-48, (1981a).

HATCHER, P.G.; SCHNITZER, M.; DENNIS, L.W. and MACIEL, G.E.- Aromaticity of humic substances in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 1089-1094, (1981b).

HATCHER, P.G.; SIMONEIT, B.R.T., MCKENZIE, F.T.; NEUMANN, A.C.; THORNSTENSON, D.C. y GERCHAKOV, M.- Organic geochemistry and pore water chemistry of sediments from Mangrove Lake, Bermuda. Org. Geochem., 4, 93-112, (1982).

- HAUGH, P.; SCHNOES, H.K. y BURLINGAME, A.L.- Isoprenoid and dicarboxylic acid isolated from Colorado Green River Shale (eocene). *Science*, 158, 772-773, (1967).
- HAWLENA, V.- Tesis doctoral. Universidad Karlovy. Praga, (1974). (Citado en Bovška, 1981).
- HAWORTH, R.D.- The chemical nature of humic acids. *Soil Sci.*, 111, 71-79, (1971).
- HAYATSU, R.; WINANS, R.E.; SCOTT, R.G.; MOORE, L.P. y STUDIER, M.H.- Characterisation of organic acids trapped in coals. *Nature*, 275, 116-118, (1978).
- HAYATSU, R.; WINANS, R.E.; SCOTT, R.G.; McBETH, R.L. y VANDERGRIFT, G.F.- Is kerogen-like material present in coal?. Chromic acid oxidation of coal and kerogen. *Fuel*, 60, 161-163, (1981).
- HAYATSU, R.; SCOTT, R.G. y WINANS, R.E.- Oxidation of Coal. En: "Oxidation in Organic Chemistry". Academic Press, (1982).
- HAYES, M.H. and SWIFT, R.S.- The Chemistry of Soil Organic Constituents. D.J. Greenland y M.H. Hayes, Eds. John Wiley & Sons, London, (1978).
- HILDITCH, T.P.- The chemical constitution of Natural Fats. Chapman and Hall, London, 131 pp., (1956).
- HIRSCH, P.B.- X-ray Scattering from coals. *Proc. Roy. Soc. (London)*. A226, 143-169, (1954).
- HOHN, M.E. y MEINSCHEN, W.G.- Fatty acids in fossil fruits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 189-193, (1977).

HOSKING., J.R.- Kauri resins. Rec. Trav. Chim., 48, 622-636, (1929).

HUBACEK, J. y LUSTOGOVA, H.- (1962). (Citado en Bovška, V., 1981).

HUC, A.Y. y DURAND, B.M.- Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments. Fuel, 56, 73-80, (1977).

IBARRA, J.V. y JUAN, R.- Estudio de ácidos húmicos de carbón por espectroscopía IR no dispersiva. Afinidad, 39, 554-555, (1982).

IKAN, R. y MacLEAN, J.- Triterpenoids from lignite. J. Chem. Soc., 893-894, (1960).

IKAN, R.; BAEDECKER, M.L. and KAPLAN, I.R.- C₁₈-isoprenoid ketone in recent sediment. Nature, 224, 154-155, (1973).

IRWING, W.J.- Analytical Pyrolysis. An overview. J. Anal. Appl. Pyrol., 1, 89-122, (1979).

ISHIWATARI, R.- Fractionation and characterization of humic acids from a lake sediment. Geochim. J., 2, 175-184. (1969).

ISHIWATARI, R.- Organic polymers in recent sediments. Chemical nature and fate in geological environment. Doc. Th. Department of Chemistry. Faculty of Science. Tokyo Metropolitan University. 156pp, (1971).

ISHIWATARI, R.- Chemical nature of sedimentary humic acids. Proc. Int. Meet. Humic Substances. Nieuwerluis, 1972. Pudoc, Wageningen., 87-107, (1972).

ISHIWATARI, R.- Electron spin resonance of sedimentary humic acids in relation to their aromatic character. Geochim. J., 8, 687-692, (1978).

ISHIWATARI, R.; RORHBACK, B.G. y KAPLAN, I.R.- Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different marine sediments. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist, 62 687-692, (1978).

IVANOV, G.A.- (1975).(Citado en Bovška, V., 1981).

IVANOV, Ch. P.; POPOV, A.D.; DODOVA-ANGHELOVA, D.; ROUSCHEV, D. y ZLATANOV, A.- Content and composition of normal saturated long-chain caustobioliths of different geological age by means of lead salts. Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences, 26, 1205-1208, (1973).

JACKSON, T.A.- Humic matter in the bitumen of ancient sediments: variations through geological time. Geology, 1, 163-166, (1973).

JAMBU, P.; DUPUIS, Th. y DUPUIS, J.- Etude par spectrographie infrarouge de bitumes extraits de sols calciques hydro-morphes. Sci. du Sol., 1, 31-41, (1970).

JEFFRIES, H.P.- (1972).(Citado en Marine Chemistry in the Coastal Environment. T.M. Church, Ed. ACS Symposium Series, 18, American Chemical Soc., 710 pp., 1975).

JOHNS, R.B.; BELSKY, T.; MCCARTHY, E.D.; BURLINGAME, A.L.; HANG, P.; SCHNOES, H.K.; RICHTER, W. y CALVIN, M.- The organic geochemistry of ancient sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 1191-1222, (1966).

JOHNS, R.B.; PERRY, G.J. y JACKSON, K.S.- Contribution of bacterial lipids to recent marine sediments. Estuarine Coastal Mar. Sci., 5, 521-529. (1977).

JOHNSON, R.W. y CALDER, J.A.- (1973).(Citado en Marine Chemistry in the Coastal Environment. T.M. Church, Ed. ACS Symposium Series, 18, American Chemical Soc., 710 pp., 1975).

JONES, J.G.- The origin and distribution of hydrocarbons in upland and moorland soil and underlying shale. *J. Soil Sci.*, 21, 330-339, (1970).

JUAN, R.; OSACAR, J. y GAVILAN, J.M.- Determinación de pesos moleculares de ácidos húmicos del carbón por crioscopia. *Afinidad*, 38, 513-517, (1980).

JURG, J.W. y EISMA, E.- Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids. *Science*, 114, 1451-1452, (1964).

KAGANOVICH, F.L. y RAKUSKIY, V.E.- Selective extraction of peat bitumen of low temperature. *Chem. Abs.*, 57, 3271c, (1958).

KANEDA, P.- Biosynthesis of branched fatty acids. I. Isolation of fatty acids from *B. subtilis*, *J. Biol. Chem.*, 238, 1222-1228, (1963).

KATES, M.; YENGOYAN, L.S. y SASTRY, P.S.- A diether analogue of phosphatidyl glycerophosphate in *Halobacterium cutirubrum*. *Biochem. Biophys. Acta*, 98, 252-268, (1965).

KARRER, P.- Tratado de Química Orgánica. Manuel Marín, Ed., Buenos Aires, 1950, (1152).

KESTER, A.S. y FOSTER, J.W.- (1963). (Citado en Chafee, A.L. et al., 1981).

KHAINSKII, A.- Organic substances in the soil humus. *Pochvo-vedenie*, 18, 49-97, (1964).

KHAN, S.U. y SCHNITZER, M.- Further investigations on the chemistry of fulvic acids, a soil humic fraction. *Can. J. Chem.*, 49, 2202-2309, (1971).

KHAN, S.U. y SCHNITZER, M.- The retention of organic compounds by humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 745-754, (1972a).

KHAN, S.U. y SCHNITZER, M.- Permanganate oxidation of humic acids, fulvic acids and humin extracted from Ah horizons of a black chernozem, a black solod and a black solonetz soil. *Can. J. Soil. Sci.*, 52, 43-51, (1972b).

KLEIST, H. y MUCKE, D.- Stabile freie Radikale in Huminsäuren. *Experientia*, 22, 136-137, (1966).

KÖLLING, G. y SCHNUR, F.- Introduction. En: *Chemical Feedstocks from coal*. Fürgen Falbe Ed. John Wiley & Sons. New York. (1982).

KOLTHOFF, I.M. y MILLER, I.K.- The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanisms of decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3055-3059, (1951).

KOMISSAROV, I.D. y LONGINOV, L.F.- Electron paramagnetism of humic acids extracted from peat and oxidized coal. *Chemical Abstracts*, 72, 169, (1970).

KONONOVA, M.M.- *Soil Organic Matter*, 2nd Ed. Pergamon Press, Oxford, 460pp. (1966).

KUYL, O.S. y PATIJN, R.J.H.- Coalification in relation to depth of burial and Geothermal gradient. En: *Congr. Avan. Etudes Stratigraphie et Geologie Carbonifère*, 2, 357-365, (1961).

KREULEN, D.J.- *Elementos de Química del Carbón*. Ediciones Aguilar, 263 pp. (1952).

KUSKA, H.A. y ROGERS, M.T.- Electron spin resonance on first Transition metal complex ions. Radical Ions. E.T. Kaiser y L. Kevan, Eds. Interscience Publ., 579-745, (1968).

KVENVOLDEN, K.A.- Molecular distributions of normal fatty acids and paraffins in some lower crataceous sediments. Nature, 209, 573-577, (1966).

LAI, Y.Z. y SARKANEN, K.W.- Isolation and Structural Studies. En "Lignins", K.V Sarkanen y C.H. Ludwig, Eds., 165-240, Wiley, New York, (1971).

LADNER, W.R. y WHEATLEY, R.- Brit. Coal Util. Res. Assoc. Mon. Bull., 29, 102, (1965). (Citado en Retcofsky H.L., et al., 1981).

LARSEN, J.W. y KOVAC, J.- ACS Symp. Ser. 71, 36-49, (1978). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure", Pergamon Press, London, 1982).

LARTER, S. y DOUGLAS, A.G.- Low molecular weight aromatic hydrocarbons in coal maceral pyrolysisates as indicators of diagenesis and organic matter type. En: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology", W.E. Crumbein Ed. Vol. 1, 373-386. Ann Arbor, (1978).

LAWSON, G.J. y PURDUE, J.W.- Chemical constitution of coal. XI.- Examination of sub-humic acids produced by ozonization of humic acid. Fuel, 45: 115-130, (1966).

LEO, R.F.- The geochemistry of fatty acids in recent marine sediments, M.A. Thesis, University of Texas (1966).

LEO, R.F. y PARKER, P.L.- Branched chain fatty acids in sediments. Science, 152, 649-650, (1966).

- LUDEMANN, H.D. y NIMZ, H.- Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of lignins. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 52, 1162-1169, (1973).
- LYNCH, B.M.; BROOKS, J.D., DURIE, R.A. y STERNHELL, S.- Chemistry of humic acids formed by alkali treatment of brown coal. *Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc. Ser. A*, 1, 123-131 (1960).
- MAEKAWA, V.; YOSHIDA, T. y YOSHIDA, Y.- Quantitative ¹³C NMR spectroscopy of a coal derived oil and the assignments of chemical shifts. *Fuel*, 58, 864-872, (1979).
- MANERA-BASSA, A., BARRERA-MORATE, S.L.; CABAL-GARCIA, J.M. y BACELAR, J.- Aspectos geológicos de la cuenca terciaria de Puentes de García Rodríguez (La Coruña). *Bol. Geol. Min.*, 95, 451-461, (1979).
- MANSKAYA, S.M. y KODINA, L.A.- *Geokhimiya Lignina*. Nauka, Moscú., 229 pp. (1975).
- MARZEC, A.; JUZWA, M. y SOBKOWIAK, M.- Gasification and Liquefaction of Coal, COAL/SEM. 6/R.62. Economic Commission for Europe, United Nations, (1979).
- MARTIN, F.- Humic acids from lignite. I. Analytical characteristics and thermal degradation. *Fuel.*, 54, 236-240, (1975).
- MARTIN, F. y SAIZ JIMENEZ, C.- Humic acids from lignite. 2. Alkaline permanganate oxydation. *Fuel*, 57, 353-356, (1978).
- MARTIN, F.; SAIZ JIMENEZ, C. y GONZALEZ VILA, F.J.- Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of lignins. *Holzforschung*, 33, 210-212, (1979).

MARTIN, F.; SAIZ JIMENEZ, C. y GONZALEZ VILA, F.J.- The per sulfate oxidation of a soil humic acid. *Soil Sci.*, 132, 200-203, (1981).

MARTIN, F.; GONZALEZ VILA, F.J. y MARTIN, J.P.- The persulfate oxidation of fungal melanins. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 1145-1148, (1983).

MARTIN, F. y GONZALEZ VILA, F.J.- The persulfate oxidation of fulvic acids. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 146, 409-414, (1983).

MARTIN, F. y GONZALEZ VILA, F.J.- Persulfate oxidation of humic acids extracted from three different soils. *Soil Biol. Biochem.*, 16, 207-210, (1984).

MARTIN, F.; GONZALEZ VILA, F.J. y LÜDEMAN, H.D.- About the similarity between polymaleic acid and water soluble humic fractions. *Z. Naturforsch.*, 396, 244-248, (1984).

MATERS, W.L.; MEENT, V.D.; SCHUYL, P.J.W.; DE LEEUW, J.W.; SCHENCK, P.A. y MEUZELAAR, H.L.C.- Curie-point pyrolysis in organic geochemistry. En "Analytical pyrolysis", C.E. Roland y C.A. Cramers, Eds. Elsevier, Sci. Pub. Co. Amsterdam, 203-216, (1977).

MAYO, F.R. y KIRSHEN, N.A.- *Fuel*, 57, 405-408 (1978). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London, 1982).

MAYO, F.R. y KIRSHEN, N.A.- *Fuel.*, 58, 698-704, (1979). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London, 1982).

MAXIMOV, O.B.; SCHAPOVALOV, V.E. y SHVETS, T.V.- Alkaline permanganate oxidation of methylated humic acids. *Fuel*, 51, 185-189, (1972).

MAXIMOV, O.B.; SVETS, T.V. y ELKIN, Yu.N.- On permanganate oxidation of humic acids. *Geoderma*, 19, 63-78, (1977).

McKAY, J.F; AMEND, P.J.; COGSWELL, T.E.; HARNSBERGER, P.M. ; ERIKSON, R.B. y LATHAN, D.R.- Petroleum asphalthenes-chemistry and composition. *Ann. Chem. Soc. Dir. Fuel Chem. Preprints*, 21, 708-715, (1977).

McKENZIE, E.- *Fuel*, 7, 227-230 (1928). (Citado en Kreulen, D.J., 1952).

McKUGH, D.T.; SAXBY, J.P. y TARDY, J.W.- Pyrolysis-hydrogenation-gas chromatography of carbonaceous material from Australian sediments. I. Some Australian coals. *Chem. Geol.*, 17, 243-259, (1976).

MEDUS, J.L.- L'évolution bioestratigraphique d'une lagune néogène de Galice (Espagne). *Pollen et spores*, 7, 381-391, (1965).

MENZEL, D.W. y VACCARO, R.F.- The measurement of dissolved organic and articulate carbon in seawater. *Limnol Oceanogr.*, 9, 138-142, (1964).

MILLER, D.; BROWN, D.M.; PEARSON, T.H. y STANLEY, S.O.- Some biologically important low molecular weight organic acids in the sediments of Loch Eil. *Mar. Biol.*, 50, 375-383, (1979).

MINDERMAN, G.- A tentative approach to the molecular structure of humic acids. The spectral evidence for a derivation of humic acids from plant-borne esters. 1. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra. *Neth. J. Agric. Sci.*, 27, 79-91, (1979).

MOLINER, R. y GAVILAN, J.N.- Amino-acids on humic, nitrohumic and nitrofulvic acids from coal. *Fuel*, 60, 64-66, (1980).

- MOLINER, R.; OSACAR, J. y GAVILAN, J.M.- Gel permeation chromatography applied to the study of the nitrohumic acids from coal. *Fuel*, 61, 443-445, (1982).
- MORRIS, R.J.; CULKIN, F.- Marine lipids: Analytical techniques and fatty acid ester analyses. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 14, 391-443, (1976).
- MORRISON, R.I. y BICK, W.- Long-chain methyl ketones in soils. *Chem. Ind. (London)*, 596-597, (1966).
- MOSCHOPEDIS, S.E.- Studies in humic acid chemistry. III.- Research Council of Alberta, 167, 425-435, (1962).
- MOUCAWI, J.; FUSTHEC, E. y JAMBU, P.- Decomposition of lipids in soils. Free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. *Soil Biol. Biochem.*, 13, 355-342, (1981).
- MULLIK, J.D. y ERDAM, J.G.- Genesis of hydrocarbons of low molecular weight in organic-rich aquatic systems. *Science*, 141, 806-807, (1963).
- MURPHY, M.T.J.- Analytical methods. En: "Organic Geochemistry". G. Eglinton y M.T. Murphy, Eds. Sprigler Verlag, Berlin, 828 pp. (1969).
- NAGY, B. y BITZ, Sr.M.C.- Long-chain acids from the Orgueil meteorite. *Arch. Biochem. Biophys.*, 101, 240-248, (1963).
- NISSENBAUM, A. y KAPLAN, I.R.- Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances. *Limnol. Oceanogr.*, 17, 570-582, (1972).
- NIGRO, C.; BEUTELSPACHER, H.; FLAIG, W. y MORANI, V.- Ricerche sulla preparazione di concimi umo-azotati per ammonizzazione delle ligniti. *Agrochimica*, 9, 53-74, (1964).

NIGRO, C.; BEUTELSPACHER, H.; FLAIG, W. y MORANI, V.- Indagini sul meccanismo di reazione ed esperienze preliminari per la caratterizzazione agronomica degli ammonizzati. *Agrochimica*, 12, 52-59, (1967).

OBERLIN, A. ; BOULMIER, J.L y DURAND, D.- Electron microscope investigations of the structure of naturally and artificially metamorphosed kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 647-650, (1974).

OGNER, G. y SCHNITZER, M.- The occurrence of alkanes in fulvic acids, a soil humic fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 921-928, (1970).

ORO, J.; NOONER, D.W. y WIKSTROW, S.A.- Paraffinic hydrocarbons in pasture plants. *Science*, 147, 870-874, (1965).

OUCHI, K. y IMUTA, K.- The analysis of benzene extracts of Yu bari coal. II. Analysis by gas chromatography. *Fuel*, 42, 445-456, (1963).

PAINTER, P.C.; SNYDER, R.W.; STARSINIC, M.; COLEMAN, M.M.; KUEHN, D.W. y DAVIS, A.- Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy*, 35, 475-485, (1981).

PARKER, P.L. y LEO, R.F.- Fatty acids in blue-green algal mat communities. *Science*, 148, 373-374, (1965).

PARKER, P.L.; van BAALEN, C. y MAURER, L.- Fatty acids in eleven species of blue-green algae : Geochemical significance. *Science*, 155, 707-708, (1967).

PEDERSON, K.R. y LAM, J.- Precambrian organic compounds from the Ketilidian of South West Greenland. *Medd. Groenl.*, 185, 1-12, (1970).

PHILP, R.P.; BROWN, S.; CALVIN, M.; BRASSELL, S. y EGLINTON, G.- Hydrocarbon and fatty acid distributions in recently deposited algal mats at Laguna Guerrero, Baja California. En: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology" Vol. 1. E. Krumbein, Ed. Ann. Arbor Science, Michigan, 394 pp. (1978).

PITT, G.J.- En "Coal and Modern Coal Processing, an introduction" G.J. Pitt y G.R. Millward, Eds. Academic Press. New York, 27-50, (1979).

POSTHUMUS, M.A. y NIBBERING, N.M.M.-Pyrolysis-mass spectrometry of model compounds labelled with stable isotopes. En: Proc. 3rd Int. Symp. Anal. Pyrol. Amsterdam. C.E.R. Jones y C.A. Cramers Eds., 277-288, (1977).

POTONIE, H.- Die Entstehung der Kohle und der Kaustobiolithe. Borntraeger, Berlin. (1910).

PRESTING, W. y KREUTZER, T.- Zur Kenntnis der Wachsbausteine des Montanwachses. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 67, 334-340, (1965).

PRESTON, C.M. y RIPMEESTER, J.A.- Application of solution and solid-state ¹³C NMR to four organic soils, their humic acids, fulvic acids, humins and hydrolysis residues. *Can. J. Spectroscopy*, 27, 99-105, (1982).

RASHID, M.A. y KING, L.H.- Major oxygen containing functional groups present in humic and fulvic acids fractions isolated

from contrasting marine environment. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 193-202, (1970).

REED, W.E.; KAPLAN, I.R., SANDSTROM, M. y MANKIEWICZ, P.- Petroleum and anthropogenic influence on the composition of sediments from the southern California Bight. Proc. 1977 Oil Spill Conf., New Orleans, 183-188, (1977).

RETCOFSKY, H.L.; STARD, J.M. y FRIEDEL, R.A.- Electron spin resonance in American Coals. Anal. Chem. 40, 1699-1704, (1968).

RETCOFSKY, H.L. y VAN DER HART, D.L.- Fuel, 57, 421-423, (1978). (Citado en Meyers, R.A., "Coal Structure". Pergamon Press, London 1982).

RETCOFSKY, H.L. y LINK, T.A.- High resolution ^1H , ^2H y ^{13}C NMR in coal research. En: "Analytical Methods for Coal and Coal Products, VII". Academic Press, New York, Chap. 24, 161 pp. (1978).

RETCOFSKY, H.L.; HOUGH, M.R.; MAGUIRE, M. y CLARKSON, R.B.- Nature of the free radicals in coals, pyrolyzed coals, solvent refined coal and coal liquefaction products. En "Coal Structure". M.L. Gorbaty y K. Duchi, Eds. Advances in Chemistry Series, American Chemical Society. Washington, (1981).

RHEAD, M.M.; EGLINTON, G. y ENGLAND, P.J.- En: "Adv. Organic Geochemistry". R.V. Gaertner y H.W. Wehner, Eds., Pergamon Press, Oxford, 323-333 pp. (1971)

REX, R.W.- Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. Nature, 188, 1185-1186, (1960).

RIESER, B.; STARSINIC, M.; SQUIRES, E.; DAVIS, A. y PAINTER, P.C.- Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR . 2 . Studies of coals and vitrinite concentrates. Fuel, 63, 1253-1261, (1984).

RIFFALDI, R. y SCHNITZER, M.- Electron spin resonance spectrometry of humic substance. Soil Sci. Soc. Proc., 36, 301-305, (1972).

ROBINSON, W.E.; LAWLOR, D.L.; CUMMINGS, J. y FESTER, W.E.- Oxidation of Colorado oil shale. Report of investigations. Bureau of mines N°6166. United States Department of the Interior, 33 pp. (1963).

ROBINSON, W.E.; CUMMINGS, J. y DINNEEN, G.U.- Changes in Green River oil-shale paraffins with depth. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 249-258, (1965).

ROBINSON, W.E.- Kerogen of Green River formation. En: "Organic Geochemistry. G.E. Eglinton y M.T.J. Murphy, Eds. Springer-Verlag. Berlin, 828 pp. (1969).

ROBIN, P.L. y ROUXHET, P.G.- Contribution of molecular water in the infrared spectrum of kerogen and coals. Fuel, 55, 177-183, (1976).

ROUXHET, P.G.; VILLEY, M. y OBERLIN, A.- Infrared study of the pyrolysis products of sporopollenin and lignite. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1705-1713, (1979).

ROSELLO, A.- Comunicación personal, (1984).

RUBINSTEIN, I.; SPYCKERELLE, C. y PSTRAUZ, O.P.- Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1-6, (1979).

RYHAGE, R. y STENHAGEN, E.- Mass Spectrometry of long-chain esters. Citado en "Mass Spectrometry of Organic Ions", McLafferty, F.W. Ed., Academic Press, New York, 399 pp. (1963).

SANGSTER, A.G. y DALE, H.M.- Degradation of pollen and spores in different environments. Can. J. Bot., 4, 35-52, (1961).

SCARONI, A.W. y ESSENHIGH, R.H.- Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 23, 124-131, (1978). (Citado en Meyers, R. A., "Coal Structure". Pergamon Press, London, 1982)

SARKENEN, K.V. y LUDWIG, C.H.- Lignins. Ocurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley Interscience. New York., (1971).

SCHEFFER, F. y ULRICH, B. - Humus und Humusdüngung. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, (1960).

SHIH, J.W., OSAWA, Y. y FUJII, S.- Infra-red spectra of heat-treated coal. Fuel, 51, 153-155, (1972).

SCHNITZER, M. y SKINNER, S.I.M.- Free radicals in soil organic compounds. Soil Sci, 108, 389-390, (1969).

SCHNITZER, M. y DESJARDINS, J.G.- Alkaline permanganate oxidation of methylated and unmethylated fulvic acid. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, 77-79, (1970).

SCHNITZER, M. y KHAN, S. U.- Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, New. York, (1972).

SCHNITZER, M. y ORTIZ de SERRA, M.I.- The chemical degradation of a humic acid. Can. J. Chem., 51, 1154-1566, (1973a).

SCHNITZER, M.; CRTIZ de SERRA, M.I. e IVARSON, K.- The chemistry of fungal humic-acid like polymers and of soil humic acids. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 229-236, (1973a).

SCHNITZER, M. y SKINNER, S.I.- The peracetic acid oxidation of humic substances. Soil Sci., 118, 322-331, (1974b).

SCHNITZER, M. y NEYROUD, J.A.- Further investigations on the chemistry of fungal "humic acids". Soil Biol. Biochem., 7, 365-371, (1975).

SCHNITZER, M.- On permanganate oxidation of humic acids. A discussion. Geoderma, 21, 239-243, (1978).

SENESI, N.; TESTINI, C. y POLEMIO, M.- Chemical and spectroscopic characterization of soil organic matter fractions isolated by sequential extraction procedure. Soil Sci., 34, 801-813, (1983).

SCRIMA, D.A.; YEN, T.F. y WARREN, P.L.- Thermal chromatography of Green River Oil Shale. I. Bitumen and kerogen. Energy Sources, 1, 321-336, (1974).

SEYLER, C.A.- Petrology and the classification of Coal. Proc. S. Wales Inst. Engr. 53, 254-327, (1938).

SEVER, J. y PARKER, P.L.- Fatty alcohols normal and isoprenoids in sediments. Science, 164, 1052-1054, (1969).

SHARP, J.H.- Total organic carbon in seawater. Comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. Mar. Chem., 1, 211-229, (1973).

SIEFERT, V.K.- Carboxylic acids in petroleum and sediments. Fortsch. Chem. Org. Naturst. 32, 1-49, (1975).

SIMONEIT, B.R. - Identification of isoprenoidal ketones in deep-Sea Drilling Project core samples and their geochemical significance. En: "Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project., 21, 909-923, U.S. Government Printing Office, (1974).

SIMONEIT, B.R.T.- Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 463-476, (1977).

SIMONEIT, B.R.T.; MAZUREK, M.A.; BRENNER, S., CRISP, P.T. y KAPLAN, I.R.- Organic Geochemistry of recent sediments from Guaymas basin, Gulf of California. Deep-Sea Research, 26A. 879-891, (1979).

SIMONEIT, B.R.T.; HALPERN, H.I. and DIDYK, B.M.- Lipid productivity of a high Andean Lake. En: "Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments", P.A. Trudinger; M.R. Walter y B.J. Ralph, Eds. Australian Academy of Sciences, Canberra and Springer-Verlag, New York, 201-209, (1980).

SIMONEIT, B.R.T.; BRENNERS, S.; PETERS, K.E y KAPLAN, I.R.- Thermal alteration of cretaceous black shale by diabase intrusions in the eastern Atlantic. II. Effects on bitumen and kerogen. Geochim. Cosmochim. Acta., 45, 1581-1602, (1981).

SIMONEIT, B.R.T. y MAZUREK, M.A.- Organic matter on the troposphere.- II. Natural background on the biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmospheric Environment, 16, 2139-2159, (1982).

SIMONEIT, B.R.T. and STUERMER, D.H.- Organic Geochemical indicators for sources of Organic Matter and paleoenvironmental conditions in Cretaceous oceans. Citado en "Nature and Origin of cretaceous carbon-rich facies", S.O. Schlanger y M.B. Cita, Eds. Academic Press, London, 145-163, (1982).

SIMMONDS, P.G.; SCHULMAN, G.P. y STEMBRIDGE, C.H.- Organic analysis by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. A candidate experiment for the biological exploration of Mars. J. Chromatogr. Sci., 7, 36-41, (1969).

SKRIGAN, A.I.- Preparation and utilisation of fichtelite and retene. Chem. Abstract. 62, 10064, (1965)

ŠKUTA, K.- Uhlí, 20, 109-113, (1972). (Citado en Bovška, V., 1981).

SOBKOWIAK, M.; REISSER, E.; GIVEN, P. y PAINTER, P.- Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR. 1. Studies of coal extracts. Fuel, 63, 1245-1252, (1984).

SPENCE, J.A y VAHRMAN, H.- Glefins in coal. Chem. Ind. (London), 1522, (1965).

STEELINK, C, Free radical studies of lignins, lignin degradation products and soil humic acids. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1615-1622, (1964).

STEELINK, C.- Electron paramagnetic resonance studies of humic acid and related model compounds. Citado en "Coal Science", R.F. Gould Ed., (Advances in Chemistry Series, 55), 80-90, (1966).

STEELINK, C. y TOLLIN, G.- Free radicals in soil. Soil Biochemistry. I. A.D. McLaren y C.H. Peterson, Eds. Marcel Dekker, New York, (1967).

STENHAGEN, E.- Mass Spectrometry in Fat Analysis. En: "Analysis and characterization of oils, fats and fat products" , 2, Interscience, New York., (1968)

STERNBERG, H.W.- Symposium on Progress in Processing Synthetic Crudes and Resins. Div. Petrol. Chem. ACS, Chicago, (1975).

STEVENSON, F.J.- Lipids in Soil. J. Am. Oil Chemists Soc., 43, 203-210, (1966).

STEVENSON, F.J. y GOH, K.M.- Infrared spectra of humic acids and related substances. Geochim. Cosmochim. Acta., 35, 471-483, (1971).

STEVENSON, F.J.- Humus Chemistry. Genesis. Composition. Reactions. John Wiley & Sons, Eds. Wiley Interscience, 443 pp., (1982).

STOTHERS, J.B.- Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York, (1972).

STREIBL, M. y ŠORM, F.- Über weitere, namentlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Montanwachses. Collectio Czech. Chem. Commun., 31, 1585-1595, (1955).

STREIBL, M. y HEROUT, V.- Terpenoids- Especially Oxygenated Mono, Sesqui, Di and Triterpenes. En: "Organic Geochemistry", G. Eglinton y M.T. Murphy, Eds. Springer Verlag. Berlin, 828pp., (1969).

STUERMER, D.H. y HARVEY, G.R.- Humic substances in seawater. Nature, 250, 481-482, (1974).

STUERMER, D.H. y PAYNE, J.R.- Investigations of seawater and terrestrial humic substances with carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1109-1114, (1976).

STUERMER, D.H. y HARVEY, G.R.- Structural studies on marine humus: a new reduction sequence for carbon skeleton determination. *Marine Chemistry*, 6, 55-70, (1978).

STUERMER, D.H.; PETERS, K.E y KAPLAN, I.R.- Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental composition and electron spin resonance spectra. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 989-997, (1978).

TEICHMÜLLER, M.- Generation of petroleum-like substances in coal-seams and seen under the microscope. En: "Advances in Organic Geochemistry", B. Tissot y F. Biennner, Eds. Paris. Editions Technip., (1974).

THENG, B.K.G. y POSNER, A.M.- Nature of the carboxyl groups in soil humic acids. *Soil Science*, 104, 191-201, (1967).

TISSOT, B. y BIENNER, F.- *Advances in Organic Geochemistry*. Editions Technip, (1974).

TISSOT, B.; DURAND, B.; EPITALIE, J. y COMBAZ, A.- Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 58, 499-506, (1974).

TISSOT, B.P. y WELTE, D.H.- *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, (1978).

TREIBS, A.- Chlorophyll- und Hämin-derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. *Ann. Chem.*, 510, 42, (1934).

TREYBAL, R.E.- *Liquid Extraction*. MacGraw Hill, (1963).

TSCHUDY, R.H.- Relationship of palynomorphs to sedimentation. En: "Aspects of Palynology". R.H. Tschudy y R.A. Scott, Eds. Wiley Interscience. New York, (1969).

VAHRMAN, M.- The smaller molecules- an overlooked component of coal. Chem. Br., 8, 16-24, (1972).

VAN DE MEENT, D.; BROWN, S.; PHILS, R.P. y SIMONEIT, B.R.T.- Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. Geochim.Cosmochim. Acta, 44, 999-1013, (1980).

VAN DER HART, D.L. y RETCOFSKY, H.L.- Estimation of coal aromaticities by proton decoupled carbon-13 magnetic resonance spectra of whole coals. Fuel, 55, 202-206, (1976).

VAN KREVELEN, D.W. y SCHUYER, J.- Coal Science; Aspects of Coal Constitution, Elsevier, Amsterdam, (1957).

VAN KREVELEN, D.W.- Coal: Tipology-Chemistry-Physics-Constitution.Elsevier, Amsterdam, 495 pp. (1961).

VERHEYEN, T.V. y JOHNS, R.B.- Structural investigations of Australian coals-1. A characterization of Victorian brown coal lithotypes and their kerogen and humic acids fractions by i.r. spectroscopy. Geochim.Cosmochim.Acta, 45, 1899-1908, (1981).

VERHEYEN, T.V.; JOHNS, R.B. y BLACKBURN, D.T.- Structural investigations of Australian coals II. A ¹³C-NMR study of the humic acids from Victorian brown coal lithotypes. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 269-277, (1982).

VALLENTYNE, J.R.- Geochemistry of carbohydrates. En "Organic Geochemistry". I. Breger, Ed., Macmillan, New York, 456-502, (1963).

VILLEY, M.; OBERLIN, A. y COMBAZ, A.- Pyrolysis of two organic substances (sporopollenin-lignites) as models of kerogens, 1979.(Citado en Rouxhet et al., 1979).

VOLBORTH, A.- Problems of oxygen stoichiometry in analysis of coal and related materials. En: " Analytical Methods for Coal and Coal Products. C. Karr, Ed., Chap. 55 . Academic Press. (1979).

WESHAW, R.L.; PINCKNEY, D.J. y BOCKER, S.E.- Chemical structure of humic acids. 1., A generalized structural model. Res. U.S. Geol. Survey, 5, 565-569, (1977).

WERTZ, J.E. y BODTON, J.R.- ESR. Elementary Theory and Practical Applications. Mc Graw-Hill. New York, (1972).

WHITEHURST, D.D.- A primer on the chemistry and constitution of coal. En:"Organic Chemistry of Coal". J.W. Larsen, Ed. , A.C.S. Symposium Series, 71, Chap. 1, 1-35, (1978).

WILSON, M.A. y GOH, K.M.- Proton decoupled pulse Fourier-transform ^{13}C magnetic resonance of soil organic matter. J. Soil Sci., 28, 645-652, (1977).

WILSON, M.A.- Application of NMR spectroscopy to the study of soil organic matter. J. Soil Sci., 32, 167, (1981).

WILSON, M.A.; BARRON, P.F. y GILLAM, A.H.- The structure of freshwater humic substances as revealed by ^{13}C -NMR spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1743-1750, (1981).

WILSON, M.A.; PHILP, R.P.; GILLAM, A.H.; GILBERT, T.D. y TATE, K.R.- Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sourced by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 497-502, (1983).

WILSON, S.A. y WEBER, J.H.- Electron spin resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil and humic acids. *Analytical Letters*, 10, 75-84, (1977).

WOLLRAB, V.; STREIBL, M. y SORM, F.- Über die Zusammensetzung der Braunkohle. IV. Über die Gruppentrennung des Wachsanteils des Montanwachses mit Hilfe der Chromatographie. *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28, 1316-1325, (1963).

WOROBAY, B.L. y WEBSTER, G.R.B.- Indigenous ^{13}C -NMR structural features of soil humic substances. *Nature*, 292, 526-529, (1981).

WYSS, W.F.- Meeting on Basic Coal Science . Working party on coal technology, paper 8, (1977). (Citado en Meyers, R.A, "Coal Structure". Pergamon Press, London. 1982).

YEN, R.F.; ERDMAN, J.G. y SARACENO, A.J.- Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance. *Anal. Chem.*, 34, 694-700, (1962).

YEN, T.F.- Structure of petroleum asphaltenes and its significance. *Energy Sources*, 1, 447-463, (1974).

YEN, T.F.; WEN, C.S.; KWAN, J.T. y COHW, E.- The role of asphaltenes in shale oil. *Am. Chem. Soc. Dir. Fuel Che. Preprints*, 22, 118-125, (1977).

YOUNG, D.K. y YENG, T.F.- The nature of straight-chain ali-
phatic structures in Green River Kerogen. Geochim. Cosmochim.
Acta, 41, 141-147, (1977).

ZELENKA, O.- Uhlí, 22, 321-325, (1974). (Citado en Bovška, .
1981).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Habiendo el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en la fecha para juzgar la Tesis Doctoral

Fernando Cuervo Garcia

sobre "Caracterización de las fracciones que
constituyen la materia orgánica del lignito
de Puente de Garcia Robliquez"

se acordó otorgarle la calificación de Apto Cum Laude

Sevilla, 19 de junio de 1985

El Vocal,



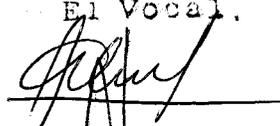
El Presidente,

El Vocal,



El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,

