

DISTRIBUCIÓN DE BIOMARCADORES EN UN CARBÓN SOBREMADURO OBTENIDOS POR DEPOLIMERIZACIÓN PARCIAL CON N-METIL-2-PIRROLIDINONA (NMP)

González,C., Balza,L., Garbán,G., Martínez, M., y Quintero,K.

Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela. Av. Los Ilustres, Los Chaguaramos, Caracas 1040. esaugonza@yahoo.com

RESUMEN

Toda la geoquímica orgánica aplicada a carbones y rocas fuente descansa sobre la habilidad del diclorometano para extraer bitumen de los mismos. Sin bitumen, difícilmente puede hacerse una caracterización geoquímica orgánica, ante la ausencia de biomarcadores sobre los cuales interpretar ambiente, tipo de materia orgánica, madurez alcanzada, o condiciones red ox. Cuando un carbón alcanza el estado de metagénesis (carbones bituminosos bajos en volátiles y antracitas), no se obtiene bitumen a partir de diclorometano. Sin embargo, la depolimerización del carbón asistida por solventes genera un extracto aún en carbones muy evolucionados. En este trabajo se reporta la existencia de biomarcadores aislados de la fracción no polar, eluida con n-hexano, de un extracto obtenido por depolimerización de un carbón de muy alto rango usando N-metil-pirrolidinona (NMP) como solvente específico. Se detectaron n-alcános, isoprenoides, e hidrocarburos cíclicos de las familias de los esteranos y terpanos tri- y pentacíclicos, todos ellos biomarcadores reconocidos en geoquímica orgánica por la valiosa información que aportan, tanto relativas a madurez, como a tipo de materia orgánica y condiciones fisicoquímicas de depositación. Estos resultados hacen necesario revisar algunos aspectos relacionados con la supuesta inestabilidad de los biomarcadores ante los procesos de maduración avanzada.

ABSTRACT

The whole organic geochemistry applied to coals and source-rocks rests on the skill of the dichloromethane to extract bitumen of the same ones. Without bitumen, an organic geochemical characterization is a hard task, since the absence of biomarkers for interpreting environment, type of organic matter, reached maturity, or redox conditions. When a coal reaches the metagenesis state (low-volatile bituminous coals or anthracites), it is not obtained bitumen from dichloromethane. Nevertheless, the solvent-assisted depolymerization of coal generates an extract in extremely mature coals. In this work, we report the existence of biomarkers isolated of the non-polar fraction, eluted with n-hexane, from an extract obtained by depolymerization of a very-high rank coal using N-methyl-pyrrolidinone (NMP) as specific solvent. N-alkanes, isoprenoids and cyclic hydrocarbons were detected, together with tri- and pentacyclic terpanes, all of them recognized biomarkers in organic geochemistry for the valuable information that they contribute, relative to maturity, as like to type of organic matter, and physicochemical redox conditions. These results necessarily will make us to re-think some aspects related to the supposed instability of the biomarkers during the metagenesis.

INTRODUCCIÓN

A través de la depolimerización con ayuda de solventes orgánicos, se pueden obtener conversiones del carbón en materiales líquidos solubles que varían entre 1 y 70 %, dependiendo de varios factores¹⁻³: 1) naturaleza del solvente; 2) rango del carbón; 3) condiciones de reacción; 4) tratamientos previos en el carbón; 5) asistencia de catalizadores.

El rango o madurez térmica del carbón es determinante. De los carbones de bajo rango e intermedio (por ejemplo, carbones subbituminosos y bituminosos altos en material volátil) se puede obtener rendimientos de extracción de hasta 70 %²; sin embargo, al pasar a carbones más evolucionados, los rendimientos caen a valores mínimos. Este hecho afecta adversamente al estudio geoquímico de carbones de muy alto rango, tales como carbones bituminosos bajos en volátiles y antracitas, puesto que la geoquímica orgánica del carbón se lleva a cabo tradicionalmente a través de la fracción del carbón que es soluble en diclorometano. Éste es el solvente ideal para la extracción de bitúmenes a partir de rocas ricas en materia orgánica (lutitas, calizas, fanitas) y carbones, debido a que no reacciona con la materia orgánica de las rocas, sólo actúa solubilizando la fracción de menores pesos moleculares y químicamente más simples. Aunque es menos polar que el cloroformo, aventaja a éste por su menor punto de ebullición (42 °C) y su menor toxicidad. En los carbones, la fracción extraída con cloroformo alcanza valores máximos de 2-3 % en carbones bituminosos. No obstante, y como se aclaró en un párrafo previo, si el carbón es excesivamente maduro, el diclorometano es incapaz de extraer bitumen. Por consiguiente, carbones muy

maduros no son susceptibles de estudio a través de los parámetros de la Geoquímica Orgánica, como por ejemplo la distribución de n-alcenos, isoprenoides, esteranos, terpanos tri-, tetra- y pentacíclicos, fenantrenos, naftalenos, tiofenos y esteranos mono- y triaromáticos⁴. Un ejemplo de esta situación se encuentra en un carbón venezolano (El Paraíso). Este carbón está contenido en la formación del mismo nombre (de Edad Oligoceno Temprano), que aflora en toda la región sur-central del estado Falcón. Los carbones son negros, fuertemente brillantes, de características húmicas muy pronunciadas, y está presente en mantos delgados, aunque hacia el tope de la unidad se reporta un estrato de más de 2 m de espesor. Estos carbones no poseen materia orgánica soluble en diclorometano (bitumen) a causa de su extrema madurez, por lo que no se posee información sobre las condiciones fisicoquímicas de formación, o el tipo de materia orgánica que le dio origen⁵. Debido al extensivo nivel de depolimerización que genera la N-metil-2-pirrolidiona (NMP) en la estructura del carbón, se hace de sumo interés establecer si este solvente podrá degradar a un carbón sobremaduro como el de El Paraíso. El presente trabajo reporta por vez primera información geoquímica derivada del carbón de El Paraíso, obtenida a través de su extracto con NMP. También es el primer reporte sobre la utilización del NMP en carbón con fines geoquímicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Una muestra de carbón de El Paraíso (estado Falcón), debidamente secada, pulverizada, homogenizada y tamizada (fracción 60 – 100 mesh) fue previamente desmineralizada con una solución 2M de ácido metanosulfónico. Ya preparada la muestra, fue sometida a una extracción Soxhlet con NMP (punto de ebullición = 202 °C) por 24 horas. Al término, se recuperó el solvente por destilación a presión reducida y se cuantificó el extracto obtenido. El extracto de NMP obtenido a partir del carbón de El Paraíso fue posteriormente colocado en reflujo con tolueno por 30 minutos, separando así por decantación una solución que contiene a la fracción del extracto que se solubilizó en este solvente. La fracción soluble en tolueno fue posteriormente cromatografiada sobre alúmina activada en una microcolumna, y se separó la fracción no polar por elución con n-hexano. La fracción obtenida así, equivalente a los hidrocarburos saturados que se aíslan del bitumen en la geoquímica orgánica convencional, fue analizada en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890N acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca, modelo 5975 MSD, usando una columna DB-1 de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La extracción con diclorometano del carbón de El Paraíso no arrojó bitumen alguno; sólo se obtuvieron cristales bien desarrollados de azufre monoclinico⁵.

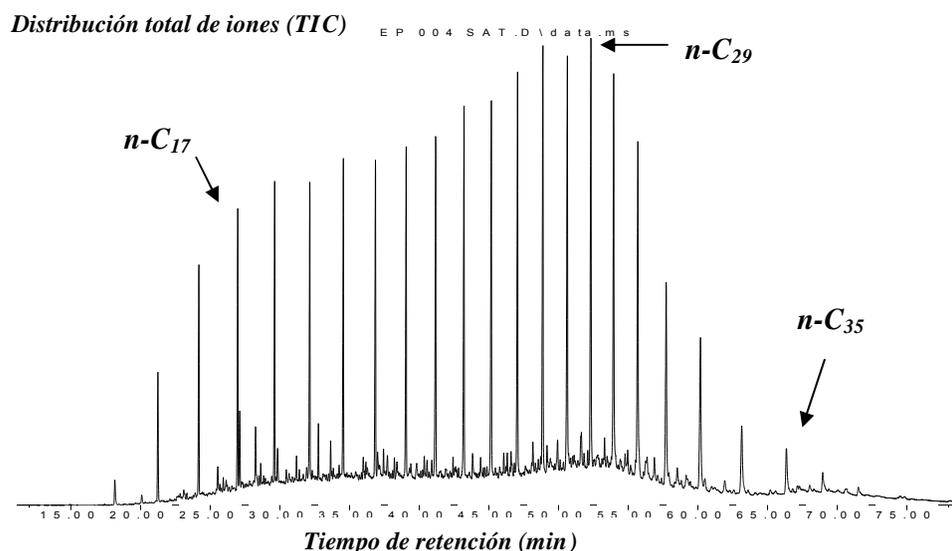


Figura 1: Distribución de iones (equivalente a un cromatograma) para la fracción de hidrocarburos saturados del extracto de carbón EP-004.

Con NMP, el rendimiento de extracción alcanzó 39%. La fracción del extracto soluble en tolueno representó algo menos del 20 % en peso, del extracto total.

La subfracción equivalente a los hidrocarburos saturados (fracción del extracto soluble en tolueno que eluyó con n-hexano) mostró, en el análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas, un patrón típico de un análisis geoquímico convencional para un carbón (figura 1). La distribución mostrada en la figura es cónsona con la esperada en un carbón: claro predominio de n-alcenos –señales sobresalientes en la figura) sobre los restantes alifáticos (cíclicos, ramificados); entre los n -alcenos, mayor concentración de aquellos de alto peso molecular (n-C₂₄ a n-C₃₁) sobre los de menor longitud (n-C₁₅ a n-C₂₃), lo que indica aporte básico de material vegetal precursor de tipo leñoso, continental; ausencia de una alternancia impar – par, característico de un producto muy maduro. La relación pristano a fitano (pri/fi) vale 2,9, lo que indica claramente que se trata de materia orgánica depositada bajo condiciones óxicas, específicamente materia orgánica terrestre⁶.

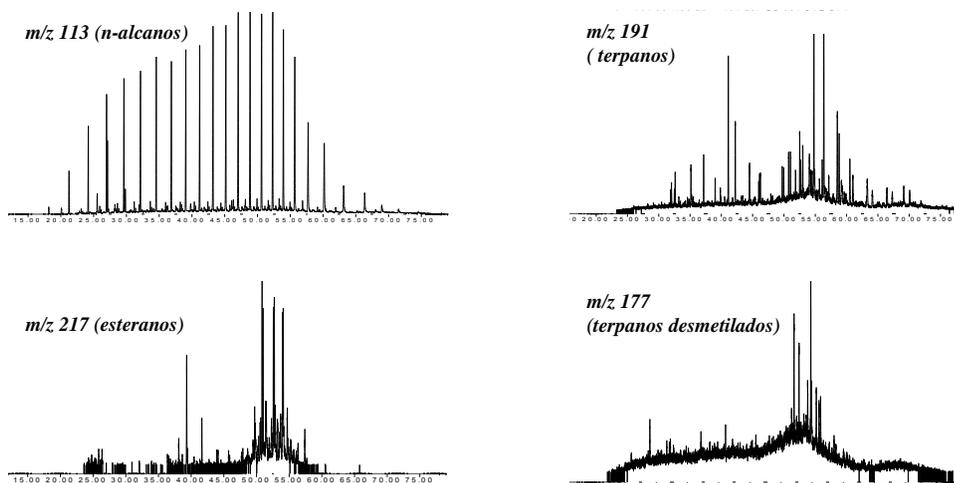


Figura 2: Relaciones m/z comúnmente utilizadas en geología, para la muestra de carbón de Paraíso: m/z 113, 191, 217 y 177, que corresponden, respectivamente, a las familias de n-alcenos, terpanos, esteranos y terpanos desmetilados.

La figura 2 muestra varios iones que revelan cómo la extracción efectuada con NMP sobre un carbón sobremaduro, sin bitumen extraíble con diclorometano, permite obtener información de biomarcadores. El ión 113 es característico de los n-alcenos ya mencionados y discutidos; el ión 191, propio de los terpanos tri- tetra y pentacíclicos. Entre los tricíclicos se identifica toda la serie entre C₂₀₋₃ hasta C₂₅₋₃, con máximo en C₂₃₋₃. Entre los pentacíclicos se presentan los homohopanos desde C₃₁ hasta C₃₅, con los correspondientes enantiómeros R y S. Se identifican también el C₂₉ norhopano (17 ,21 (H) -30-norhopano) y el C₃₀ hopano (17 ,21 (H)-hopano) También se encuentran los C₃₀ y C₂₉. Se presume la presencia de 18 -(H)-oleanano, aunque no se puede identificar inequívocamente. La distribución de homohopanos se presenta con una disminución paulatina que va desde el C₃₁ hasta el C₃₅, característico de materia orgánica terrestre.

Las señales correspondientes a los iones 217 y 177, aunque no tan claras como los fragmentogramas discutidos, también permiten identificar todo un conjunto de biomarcadores de las familias de los esteranos y los hopanos desmetilados, respectivamente. Se identifican tentativamente, entre otros, los diasteranos C₂₇ R y S, así como los epimeros de C₂₉.

Origen de los biomarcadores detectados

Todo un caudal de información proveniente de la literatura especializada enfatiza en el hecho de que la madurez muy avanzada de la materia orgánica o metagénesis es un proceso que tiende a destruir por craqueo térmico los biomarcadores pre-existentes en la roca o carbón, razón por la cual no se puede obtener bitumen a partir de estos materiales, si ya llegaron a tal nivel de maduración. De acuerdo a esta tesis, la extracción de un carbón sobremaduro con un solvente degradativo como el NMP, que depolimeriza la estructura del carbón, no debería contener los biomarcadores originales, sino que los

productos solubilizados serían fragmentos de la macroestructura aromática policondensada. Sin embargo, los resultados mostrados señalan sin lugar a dudas de que el carbón sobrema duro de El Paraíso sí contiene aún biomarcadores. Este hecho obliga a repensar acerca de la estabilidad de los biomarcadores a altos niveles de madurez. A su vez, amplía las perspectivas analíticas de la geoquímica orgánica y extiende sus horizontes de aplicación a rocas y carbones en estado de metagénesis. Por supuesto, queda por establecer si los solventes no convencionales utilizados para depolimerizar el carbón pudieran modificar la distribución "original" de estas moléculas ocluidas en la estructura. En los actuales momentos se desarrolla un intenso estudio comparativo de la distribución de biomarcadores en carbones inmaduros, tanto con diclorometano como con solventes nitrogenados, entre ellos el NMP.

CONCLUSIONES

- 1.- Los carbones de alto rango, que han sufrido metagénesis, también contienen biomarcadores; éstos no son extraídos con solventes convencionales como el cloroformo o diclorometano, sino por depolimerización parcial asistida con solventes mas agresivos como la N -metil-2-pirrolidinona (NMP).
- 2.- Entre los biomarcadores identificados están: toda la gama de n-alcános, isoprenoides, esteranos y hopanos. Las relaciones entre ellos son las esperadas para un material muy maduro.
- 3.- El carbón de El Paraíso proviene de materia orgánica terrestre, acu mulada bajo condiciones óxicas, y presenta un nivel de madurez avanzado, según revelan los biomarcadores detectados y su distribución relativa.
- 4.- Se hace necesario ahondar más en los alcances de los resultados aquí presentados, pues abren una puerta hacia la caracterización geoquímica orgánica en rocas fuente y carbones sobremaduros, de los que ya no se puede extraer bitumen con diclorometano.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue totalmente financiado por FONACIT a través del proyecto de Grupo G -2005000438.

REFERENCIAS

1. Van Krevelen,D. (1961). "Coal". Elsevier Scientific. Publishing Company, 513 páginas.
2. Shui,H. (2005). "Effect of coal extracted with NMP on its aggregation". Fuel 84, 939 -941.
3. Iino,M., Takanohashi,T., Oshuga,H, Toda,K. (1988). "Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature". Fuel **67**, 1639-1647.
4. Hunt,J. (1995) "Petroleum Geochemistry and Geology". Editor: W. H. Freeman; 2° edición, 743 p.
5. Lastra,D. (2004). "Estudio de los carbones de la Formación El Par aíso (Oligoceno Inferior-Medio) de la Cuenca de Falcón Central, estado Falcón -Venezuela". Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, 65 p.
6. Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. (2005). "The Biomarker Guide, 2nd Edition. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History", Cambridge University Press, Cambridge, 679 p.