PROPIEDADES ACUSTICAS Y DIELECTRICAS DE UN CARBON DEL GUASARE

R. Nava*, L. Amorer*, D. Pereira*, E. Laredo† y N. Suárez†.

*Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas, Venezuela y Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas.
†Dpto. de Física, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas.

Resumen

Las propiedades acústicas y dieléctricas de un carbón del Guasare (38%C daf) han sido estudiadas por medio de ondas ultrasónicas de compresión (4-15 MHz), y por termocorrientes iónicas (ITC), en el rango de las temperaturas de 77 a 300 K. La atenuación ultrasónica muestra un ancho de pico de relajación d no reportado previamente, que es independiente del contenido de humedad de la muestra. Estudios comparativos en un carbón de Bucaramanga (Colombia), indican que la magnitud de la relajación ultrasónica decrece fuertemente en este material de mayor rango (76% C). Un análisis detallado del espectro de las corrientes iónicas termoestimuladas en estos carbones, permite la caracterización precisa de cuatro picos de relajación dieléctrica, dos de ellos reportados por primera vez aquí, que están directamente relacionados con la humedad fisisorbida en la microporosidad del material. Se discuten los posibles mecanismos que darían origen a estas relajaciones mecánicas y dieléctricas en carbones bituminosos de bajo rango.

Palabras claves: Carbón, agua fisisorbida, relajaciones acústicas y dieléctricas.

INTRODUCCION

El carbón bituminoso tiene una constitución macromolecular amorfa en la forma de un multipolímero con abundante entrecruzamiento. Su compleja estructura posee además de grupos heterocíclicos entrecruzados por cadenas alifáticas cortas, como Metileno, Eteres, etc., un número de heteroátomos (Azufre, Nitrógeno, etc.) en los bordes de los constituyentes aromáticos, y una variedad de grupos radicales periféricos como hidroxilos, carboxilos, etc., de carácter eléctrico polar. En una roca de tal heterogeneidad molecular es de esperar un espectro complejo de relajaciones mecánicas y dieléctricas que reflejan la dinámica de las macromoléculas, sus unidades periféricas y sus componentes volátiles. Uno de estos volátiles del carbón natural de importancia para su valor como combustible y para las técnicas de su procesamiento como tal, es el agua absorbida o condensada en la microporosidad del material.

Aunque el carbón esta lejos de ser un nuevo material (fue probablemente conocido y explotado en la china muchos siglos AC), la aplicación de técnicas físicas para el estudio de sus propiedades, conduce a un mejor conocimiento de la dinámica de su estructura macromolecular, de las propiedades dieléctricas de sus componentes polarizables y de la evolución de estas propiedades con el contenido de carbono fijo y de humedad. Esta información podría ser de utilidad para el diseño de nuevos procesamientos del material como combustible.

En el presente trabajo se estudia el efecto del contenido de humedad y del rango del carbón sobre las relajaciones ultrasónicas y dieléctricas de carbones bituminosos de poco grado de humedad y de relativamente bajo contenido de carbono.

METODO EXPERIMENTAL

Muestras en la forma de discos (10 mm * 1 a 4 mm) se prepararon para las medidas de ultrasonido y de ITC, a partir de peñas de carbón del Guasare, y de guijarros producto molido de carbón de Bucaramanga. Las características físicas de ambos carbones se muestra en la tabla I.

Tabla I. Análisis de Muestras de Carbón. Base Seca %

Origen del Carbón	Muestra	Humedad	Cenizas	Volátiles	C(daf)
Guasare, Venezuela	G	2.1	15.6	43.4	39.0
Bucaramanga, Colombia	B	4.7	0.7	18.9	75.7

Las medidas de atenuación ultrasónica se realizaron mediante técnicas convencionales de pulso-ecos [1], utilizando transductores laminares de electrodos poliméricos (p. ej., PVDF) cementados a las muestras con grasa de vacío, para la propagación de ondas de compresión en la dirección paralela a las laminaciones. La sensibilidad del método es de alrededor de ±0.2 dB/ms. El rango de frecuencia utilizable es de 4 a 15 MHz.

Las termocorrientes iónicas fueron medidas con una sensibilidad de 10^{-7} A, en una celda de alto vacío usando voltajes de polarización de 10 KV/cm a temperaturas variables escogidas cuidadosamente, con el fin de aislar cada una de las relajaciones presentes en el espectro. Las corrientes de polarización se registraron según la secuencia siguiente a) como se recibieron las muestras, b) después de secarlas por intervalos de tiempo crecientes a 80°C en atmósfera de He, c) después de rehidratarlas de nuevo en atmósfera saturada por 2 días y d) después de una desgasificación progresiva en alto vacío a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSION

Atenuación Ultrasónica

La figura 1 muestra la atenuación ultrasónica relativa, a dos frecuencias, en función de la temperatura para los dos carbonos analizados. Como puede observarse, la atenuación en el carbón del Guasare es alta y en la forma de un pico de relajación que llamaremos δ, muy ancho, cuyo máximo ocurre a 220 K para 10 MHz. Los picos de relajación mecánica α, β y γ, que han sido detectados en carbones de alrededor de 80%C por medidas de fricción interna por Weller y Wert [2,3], tendrían sus máximos a temperaturas mayores que 350 K para las frecuencias utilizadas en este trabajo. Por otra parte, estos autores no encuentran una clara evidencia de la relajación δ a frecuencias sísmicas. Se observa experimentalmente que la magnitud del máximo δ varía linealmente con la frecuencia y es prácticamente del mismo valor para muestras de Guasare deshidratadas en Sílica Gel o por calentamiento a 80°C en alto vacío por una hora. En cambio, en el carbón de Bucaramanga, de aproximadamente el doble contenido de carbono fijo, el pico de relajación δ ha prácticamente desaparecido. De un análisis de Arrhenius de la relajación ultrasónica en el rango de 4 a 15 MHz, se obtiene una energía de activación media de 0.26 eV y un tiempo de relajación τ_0 de alrededor de $2*10^{-14}$ s. Observamos que esta energía corresponde a una unión hidrogénica y aunque es arriesgado, en un medio tan heterogéneo molecularmente como el carbón, asignar la relajación δ a un grupo lateral específico, es probable que la misma esté asociada al movimiento, por activación térmica, de una unidad molecular liviana ligada por una unión de hidrógeno a los anillos aromáticos, o a sus radicales periféricos. Esta última posibilidad sería congruente con la conocida reducción de estos grupos funcionales a medida que disminuye el contenido de carbono fijo [4]. En todo caso, la muy ancha distribución de tiempos de relajación implícita en la relajación δ refleja el ambiente heterogéneo de las unidades relajantes.

Termocorrientes Iónicas

Los espectros de ITC obtenidos con los dos tipos de carbones en las muestras sin tratar y en las muestras deshidratadas, ya sea por recocido o por desgasificación, se pueden observar en la Fig 2. Es claro que este espectro está originado por especies volátiles atrapadas en la microporosidad del material. Además, la rehidratación de la muestra conlleva a la reaparición del espectro, por lo que se puede concluir que la humedad fisisorbida es responsable por los picos de depolarización reportados aquí. Este espectro se puede separar en cuatro picos muy bien definidos, A, B, C, y D, tal como se

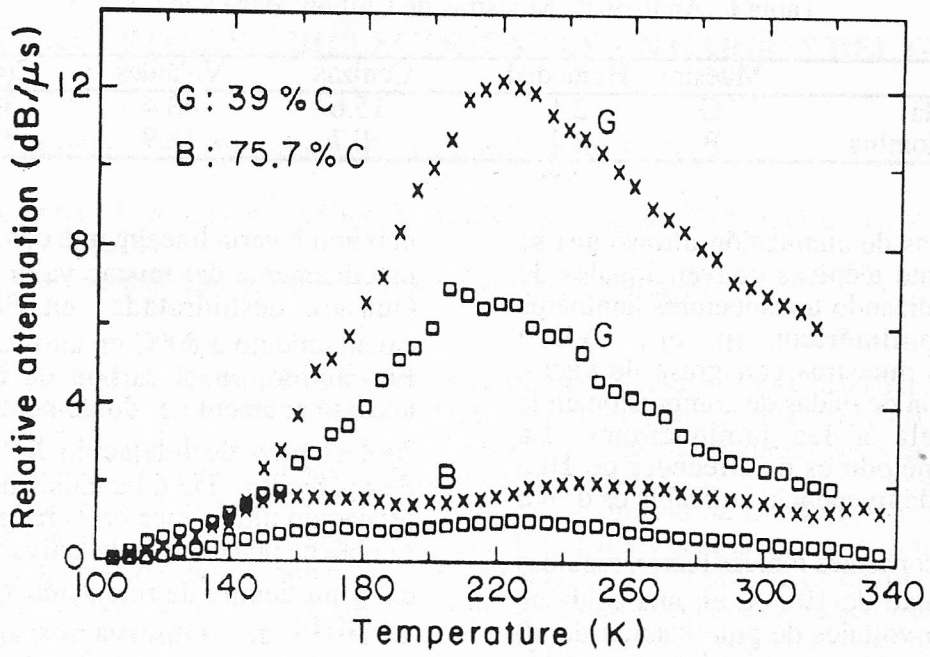

Fig 1. Dependencia del pico de pérdidas de alta temperatura en %C para las muestras G y B sin tratar, a dos frecuencias: xxx 10 MHz, □□□ 4.1 MHz.

muestra en la Fig.3, en la cual las temperaturas de polarización han sido escogidas cuidadosamente, además de utilizar la técnica de depolarización parcial para limpiar cada pico de las distribuciones de los picos vecinos y permitir así la determinación de los parámetros de relajación para cada proceso. Los resultados de los ajustes efectuados usando el método de EPF propuesto por Laredo et al. [5] se reportan en la tabla II junto con los referentes al pico δ, así como los valores reportados en la literatura para los picos γ y β [6]. El resultado de los tratamientos térmicos y de desgasificación permitieron mostrar que el pico B es el que más rápidamente decrece y el que está originado por un sitio que retiene menos el agua. El pico D, por el contrario, muestra una velocidad de desgasificación mínima y retiene la mayor cantidad de agua al finalizar el tratamiento. Esta gran facilidad con la cual uno puede sacar el agua de la matriz junto con el bajo contenido de agua que contienen nuestras muestras indican que el origen de las relajaciones observadas puede ser atribuido a la primera monocapa.

Tabla II. Parámetros de relajación para el carbón G y el Carbón Bituminoso (Ref.6).

Pico	E_o(eV)	σ(eV)	τ_o(s)	T_m(K)
D(G)	0.182	0.008	$1.89*10^{-8}$	99.7
C(G)	0.286	0.007	$7.9*10^{-12}$	114.7
B(G)	0.446	0.018	$1.05*10^{-15}$	136.0
A(G)	0.455	0.015	$1.58*10^{-13}$	159.0
δ	0.26	--	$2*10^{-14}$	
γ (Ref.6)	0.18	--	$1.1*10^{-8}$	
β (Ref.6)	0.45	--	$1.3*10^{-13}$	

Con la medida del área de cada uno de los picos de ITC se puede determinar el número de dipolos de agua atrapados en los diferentes sitios del material, encontrándose un 2% en peso, lo que coincide muy bien con el valor gravimétrico dado en la tabla I.

El problema de asignar el origen de cada pico a agua absorbida en lugares específicos de la cadena sólo se puede hacer en forma tentativa al comparar nuestros resultados con los obtenidos por otras técnicas. Por ejemplo, se encuentra que en el carbón B, la razón de dipolos asociados con los picos A y B al número asociado con los picos C y D, es muy cercano a la concentración de agua asociada con grupos carboxilos e hidróxilos en carbones de rango comparable tal como fue determinada por Schafer [7]. Por otro lado, la comparación de las intensidades obtenidas en los dos tipos de carbón estudiados muestran que, si bien los cuatro picos subsisten al aumentar el rango del carbón, la disminución de la intensidad está bien de acuerdo con la variación del contenido de los grupos funcionales de oxígeno con el rango. En efecto, es sabido que a medida que el grado de carbonización se va incrementando, los grupos carboxilos son los primeros en desaparecer, antes de que los grupos hidroxilos y carbonilos (y/o los éteres de oxígeno) [8]; por ende, es razonable asignarle pico C a la reorientación de dipolos acuosos unidos por enlaces hidrogénicos de la estructura macromolecular del carbón. Hacemos notar, que la energía de la relajación así como el tiempo de relajación para la desorientación de estos dipolos está en excelente acuerdo con la reportada para agregados de moléculas de agua absorbidas en la superficie de la sílice tal como fue reportado por Ehrburger et al. [9]. En cuanto a los picos B y A de energía de relajación muy similar, ellos se podrían atribuir a dipolos de agua atados a los grupos carboxilos del çarbón. La diferencia medida entre los tiempos de relajación de estos dos picos indica que los osciladores dipolares responsables por el pico A están más fuertemente

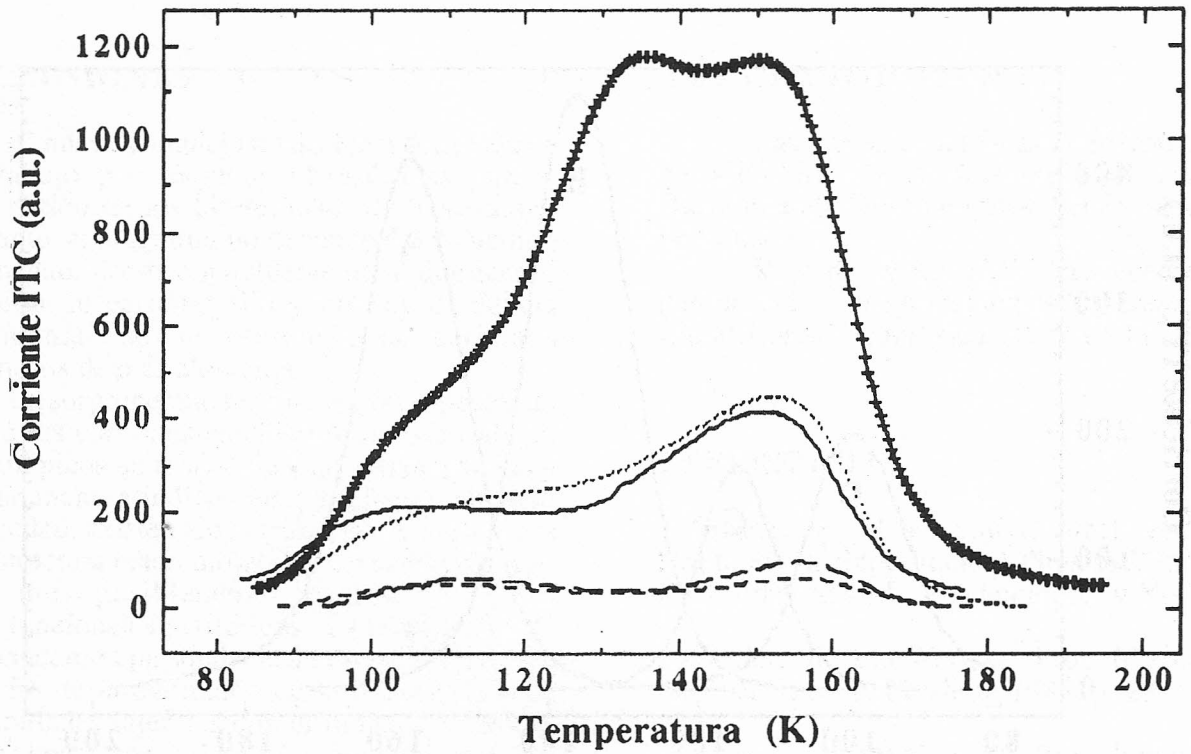

Fig 2. Espectro de ITC de los Carbones B y G:+++G sin tratar; .G después de desgasificar por 4 horas a 300°K,___G después de 9 min. a 80°C en atmósfera de He; __ __B sin tratar,---B después de 15 min. a 80°C.

atados a los sitios de sorción, que pudiesen ser los aniones carboxilato o grupos de carboxilos. La primera alternativa parece ser más plausible, ya que es consistente con la capacidad de retención de agua de este sitio en el carbón de Guasare. En la Fig.4, se muestran, en una representación de Arrhenius, los resultados de este trabajo y de determinaciones anteriores por diferentes técnicas. La conclusión de que el pico β, el cual es el mismo que nuestro pico A, es debido a unidades polares laterales asociadas con el agua interpretación adelantada por Weller y Wert [2,3], se ve aquí confirmada.

En el caso de el pico D, la energía de reorientación y el tiempo de relajación determinados presentemente, son similares a los encontrados en el caso del agua absorbida en Sílice en hidroxilos aislados [9], y la disminución de la intensidad del pico al pasar a más altos rangos de carbono, está de acuerdo con el comportamiento de los grupos funcionales OH. En la Fig. 4 se observa el excelente acuerdo entre los parámetros determinados por fricción interna para el pico γ y nuestro pico D. Weller y Wert [6] atribuyeron el pico γ observado por fricción interna a movimientos inducidos por la deformación de uniones alifáticas de metilenos entre grupos aromáticos, las cuales no tendrían momento dipolar. Esto contradice el origen común de estos dos picos. Como la técnica de ITC es mucho más sensible y selectiva que las técnicas anteriormente utilizadas, no es de extrañar que ésta capacidad de resolución nos permitiese detectar la relativamente pequeña polaridad remanente de este sitio el cual, puesto que los OH aislados pueden adoptar una configuración más simétrica alrededor de las unidades aromáticas en el material más ordenado, disminuyen así su momento dipolar con el rango del carbón. Cabe destacar que el valor tan alto obtenido para el tiempo τ_0 no es típico del salto de una barrera de potencial por activación térmica. Es probable que esta reorientación dipolar se haga por "tuneleo" a través de estados de baja energía intermedios en el pozo de potencial.

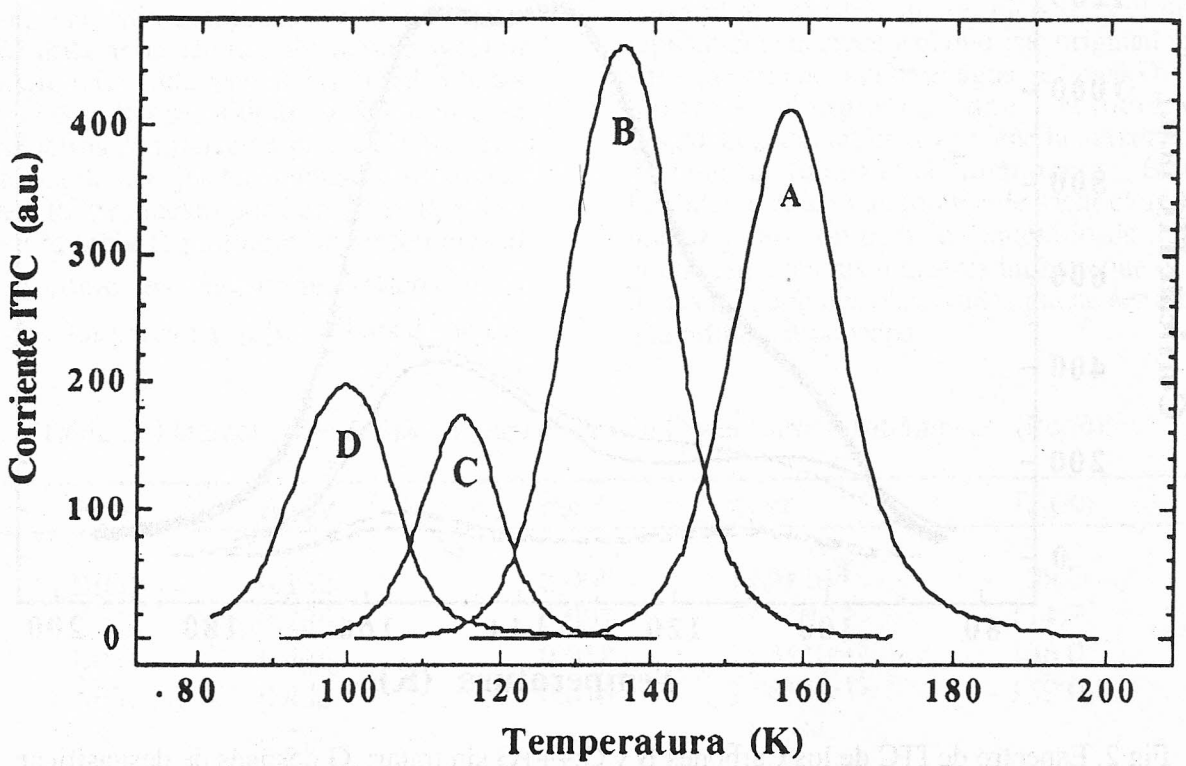

Fig. 3. Relajaciones dieléctricas aisladas para el carbón G sin tratar. Las intensidades relativas no son directamente relevantes, ya que cada pico ha sufrido un proceso de limpiado distinto.

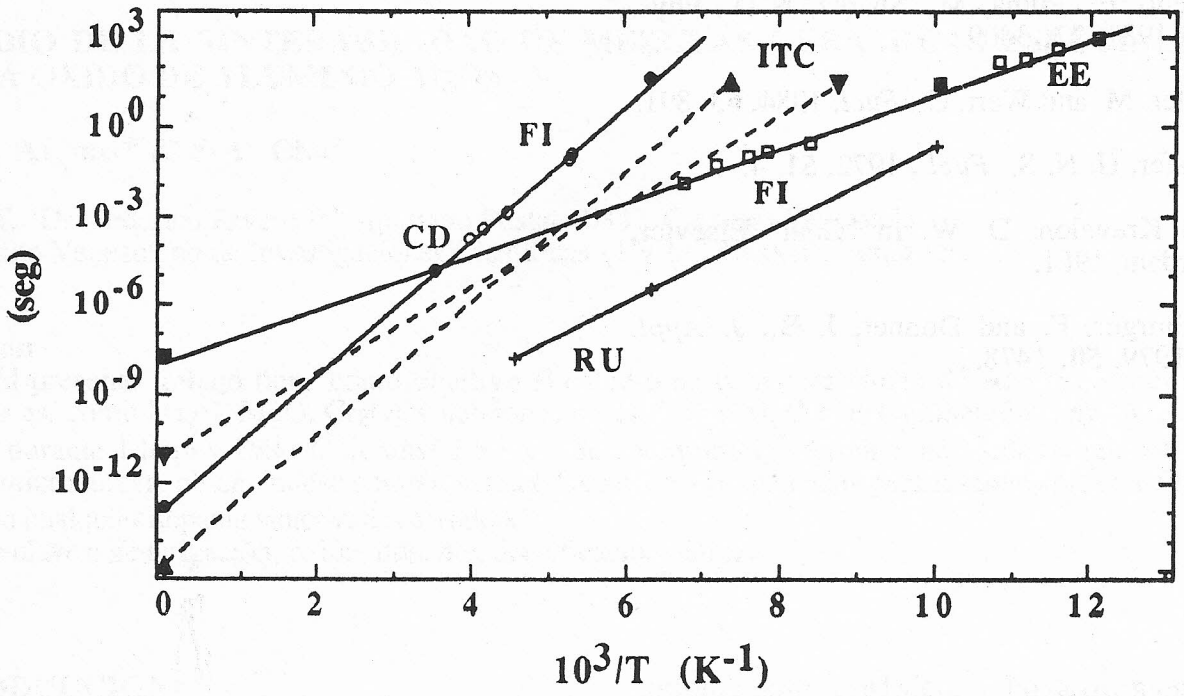

Fig.4. Diagrama de Arrhenius para los tiempos de relajación detectados por ITC y Relajación Ultrasónica (RU), junto con los de Fricción Interna (FI), Efecto (EE) y Constante Dieléctrica (CD) según las Ref. 2 y 3.

CONCLUSIONES

El nuevo complejo relajacional detectado en este trabajo por técnicas ultrasónicas parece característico de los bituminosos de bajo rango, por cuanto su magnitud no depende del contenido de humedad, decrece notablemente al duplicar el contenido de carbono fijo y no hay evidencia experimental de su presencia en carbonos bituminosos de más alto rango.

La sorprendente resolución del espectro de ITC, de los carbonos estudiados en este trabajo, en cuatro picos de relajación bien caracterizados y de corta anchura indica que, para bajo contenido de humedad, existen sitios hidrofílicos específicos en la estructura macromolecular del carbón de bajo rango, muy posiblemente localizados en los grupos funcionales periféricos. La técnica de ITC se ofrece como una sonda de alta sensibilidad para el estudio de la evolución de la polarización de éstas unidades laterales con el rango del carbón. Los procesos de relajación aquí propuestos muestran la variedad de posibilidades para caracterizar los sitios preferenciales de la complicada estructura en los cuales las moléculas de agua se pueden fijar.

AGRADECIMIENTOS

Las muestras del Guasare fueron obtenidas de CICASI. Las muestras del carbón de Bucaramanga fueron cortesía del Sr. G. Restrepo de Minería.

R & K . E.L.y N.S. agradecen el apoyo parcial del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, (CONICIT S1-1422).

REFERENCIAS

1. Breazeale, M.A., and Cantrell Jr., J.H. in "Methods in Experimental Physics-Ultrasonics", P. D. Edmonds ed., Academic, New York, 1981.

2. Weller, M., and Wert, C. Proc. Internat. Conf. on Coal Science, Pittsburg 1983, p. 283.

3. Wert, C., and Weller, M. Proc. Internat. Conf. on Coal Science, Sydney, 1985, p.13.

4. Angle, C., and Berkowitz, N. *Fuel*, 1991, **70**, 893.

5. Laredo, E., Puma, M., Suárez, N D., Phys. Rev. B 1981, **23**, 3009.

6. Weller, M. and Wert, C. *Fuel*, 1984, **63**, 891.

7. Schafer, H. N. S. *Fuel* , 1972, **51**, 4.

8. van Krevelen, D. W. in "Coal" Elsevier, Amsterdam, 1961.

9. Ehrburger, F. and Donnet, J. B., *J. Appl. Phys.* 1979, **50**, 1478.