

Effect of temperature, oxidation time and substrate: oxidant agent ratio in the yield and composition of humic acids derived from coal, monitored by ^1H NMR and FT-ir

Eliasara Contreras¹, Edgardo Leal¹ y Manuel Martínez²

¹Centro de Resonancia Magnética Nuclear, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela. E-mail: eleal@strix.ciens.ucv.ve. ²Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado 3895, Caracas 1010 A, Venezuela. E-mail: manmarti@gea.ciens.ucv.ve

Abstract

The yield and composition of coal-derived humic acids (AH) was studied, obtained by oxidation of a Venezuelan bituminous coal with alkaline potassium permanganate under different temperature, reaction time and substrate: oxidizing agent ratios, with the aim of establishing the optimal conditions of extraction and yield, and to compare the structure of the generated AH. Oxidation products were analyzed by ^1H RMN, FT-ir and elemental analysis. The yield of AH obtained by coal oxidation is increased as temperature and time increasing, and it decreased with the increase of the relationship KMnO_4 to coal. Elemental composition of the obtained AH differs not very to each other, except for those coming from the reactions in that the oxidizing ratio to coal is 3:1. The yields, as well as the spectroscopic and compositional results clear evidence that the AH initially formed in the oxidation of the coal, are further oxidized by the excess of oxidizing agent, to generate structures simpler and fulvic acids.

Key words: Humic acids, coal, weathering, oxidation, NMR, FT-ir.

Efecto de la temperatura, el tiempo de oxidación y la relación oxidante/sustrato en el rendimiento y composición de los ácidos húmicos derivados de carbón, seguido por RMN de ^1H y FT-ir

Resumen

Se estudió el rendimiento y composición de los ácidos húmicos (AH) obtenidos por oxidación de un carbón bituminoso venezolano con permanganato de potasio en medio alcalino bajo condiciones variables de temperatura, tiempo de reacción y relación sustrato: agente oxidante, a fin de establecer las condiciones óptimas de extracción y rendimiento, y comparar la estructura de los materiales húmicos generados. Los productos de oxidación fueron analizados por RMN de ^1H , FT-IR y análisis elemental. El rendimiento de AH obtenidos por oxidación del carbón se incrementa con el aumento de la temperatura y del tiempo, y disminuye con el aumento de la relación KMnO_4 a carbón. La composición elemental de los AH obtenidos difiere poco entre sí, con excepción de los procedentes de las reacciones en las que la relación de oxidante a carbón es 3:1. Los rendimientos, así como los resultados espectroscópicos y composicionales proporcionan evidencia clara de que los AH inicialmente formados en la oxidación del carbón, son a su vez oxidados por el exceso de agente oxidante, para generar estructuras más sencillas y ácidos fúlvicos.

Palabras clave: Ácidos húmicos, carbón, meteorización, oxidación, RMN, FT-ir.

Introducción

La meteorización del carbón mineral en los afloramientos, al igual que su oxidación en las pilas de almacenamiento o en el laboratorio, da lugar a la formación de la familia de las sustancias húmicas, que son responsables de los cambios que afectan negativamente la calidad del carbón oxidado. La naturaleza de estos materiales húmicos, formados por un proceso "oxidativo" del carbón, no es bien conocido y desde el punto de vista geoquímico, no están claros los procesos que dan lugar a su formación a partir del carbón. El estudio de las sustancias húmicas reviste interés por sus características, ya que presentan una gran capacidad de transporte de especies metálicas en solución [1]; juegan un papel primordial en la fijación de nutrientes en suelos, disponibles para las plantas [2]; contribuyen notablemente como agentes químicos en la meteorización de rocas [3]. Desde el punto de vista económico también son importantes, debido a que constituyen parte importante de los fertilizantes orgánicos, están presentes en los aditivos de lodos de perforación, y además, constituyen la materia prima de algunos pigmentos, y bases en la industria cosmética.

Las sustancias húmicas son macromoléculas constituidas por átomos de carbono, tanto alifáticos como aromáticos, sustituidos principalmente por grupos oxigenados y nitrogenados. Constituyen un grupo amplio de compuestos orgánicos naturales coloreados de estructura compleja y variable y han sido clasificadas operacionalmente de acuerdo a su solubilidad relativa con diversos solventes en: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas [4].

La aplicación de los métodos espectroscópicos (FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C) permite una mejor aproximación al conocimiento de la compleja estructura de los ácidos húmicos. El propósito del presente trabajo es el de evaluar las condiciones que permiten incrementar el rendimiento de ácidos húmicos por oxidación en el laboratorio de un carbón bituminoso, estudiar espectroscópicamente los AH generados y relacionar sus propiedades con las condiciones en que fueron obtenidos.

Experimental

Origen y tratamiento de la muestra

Se trabajó con una muestra compuesta de carbón bituminoso, seleccionada del manto 4

procedente del yacimiento de Fila Maestra, Edo. Anzoátegui, Venezuela. La muestra fue secada y pulverizada en un equipo Shatterbox. El carbón finamente pulverizado y tamizado (fracción entre 60-80 mallas) fue suspendido en KOH 0,5 N en un balón, se añadió lentamente KMnO_4 sólido en las proporciones, temperaturas y tiempos de reacción que se indican en la Figura 1. Posteriormente se filtró la mezcla de reacción por placa porosa y el filtrado fue acidificado con HCl 12M hasta alcanzar pH 1. En estas condiciones precipitaron los ácidos húmicos, que fueron posteriormente purificados por recristalización, y pesados con la finalidad de calcular el rendimiento de extracción. En la Figura 1 se muestra un esquema del procedimiento experimental empleado.

Metodología analítica

El análisis elemental se efectuó en un equipo Perkin-Elmer modelo 2400. La determinación de azufre en las muestras se llevó a cabo en un equipo LECO SC-432. Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron en un espectrómetro Jeol 270 MHz, operando en el modo de transformada de Fourier, en $\text{KOD} / \text{D}_2\text{O}$. Los espectros de IR se tomaron en un equipo Perkin-Elmer 1710, operando en el modo de transformada de Fourier. Se utilizó el método de la pastilla de KBr, preparando una mezcla compuesta por 5 mg de ácido húmico y 100 mg de KBr.

Resultados y Discusión

El proceso de obtención de los ácidos húmicos se llevó a cabo a diferentes condiciones experimentales, a continuación se analizan las tendencias observadas en el rendimiento de los ácidos húmicos obtenidos al modificar los parámetros temperatura, tiempo y relación oxidante: carbón.

Para una relación 1:1 en peso de carbón: KMnO_4 y 6 horas de reacción se observa un incremento paulatino en el rendimiento de los ácidos húmicos generados a medida que aumenta la temperatura (Tabla 1). A 90°C la producción de ácidos húmicos se incrementa a más del doble que a 26°C . En otras palabras, la oxidación del carbón, como es de esperar, se ve favorecida por el incremento de la temperatura.

La composición elemental de los ácidos húmicos obtenidos a diferentes temperaturas muestra variaciones importantes, particularmente en

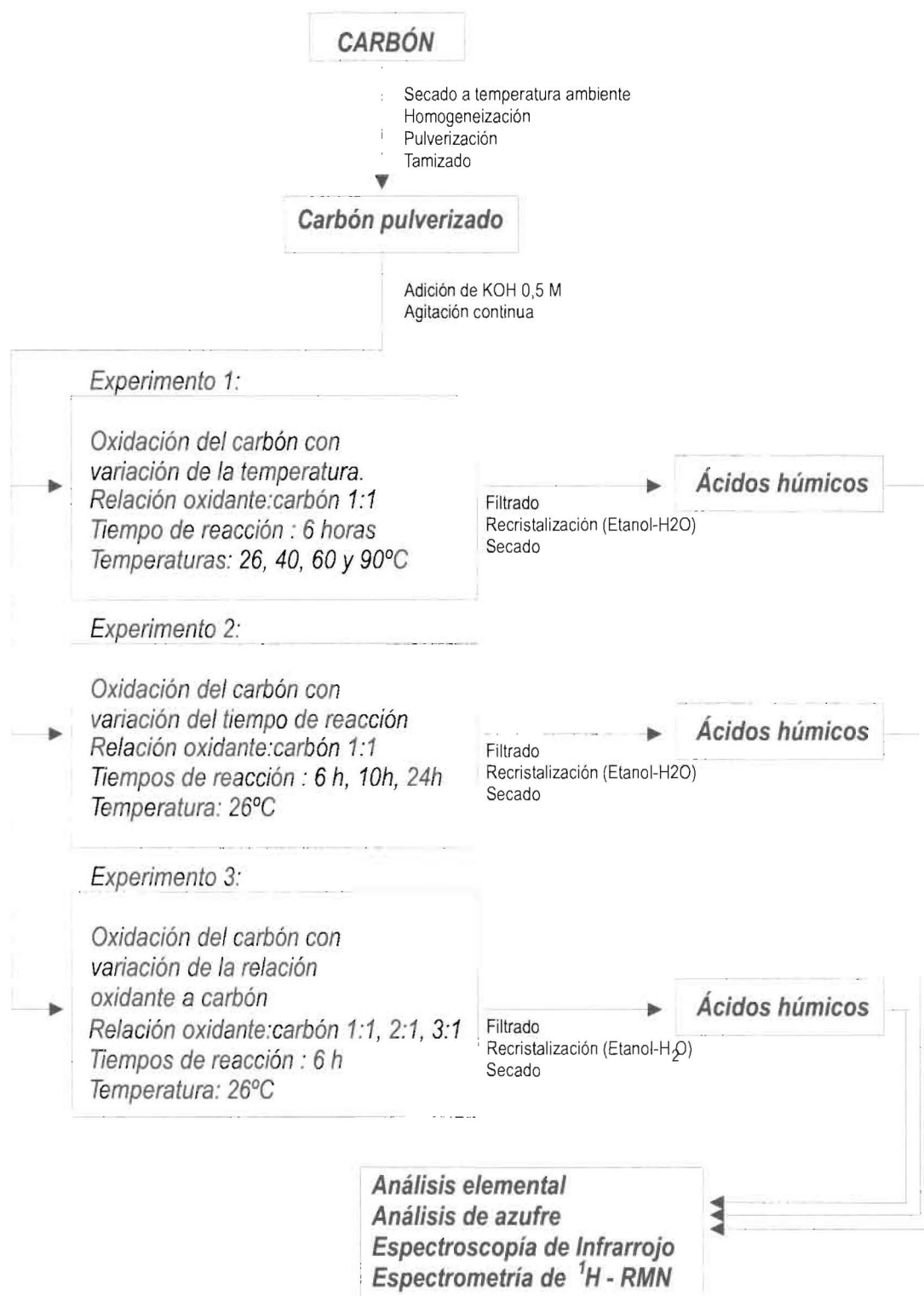


Figura 1. Esquema experimental utilizado.

carbono y oxígeno. Estos valores corresponden a estructuras orgánicas fuertemente oxigenadas y aromáticas (relaciones atómicas H/C iguales o menores a 1,0) a diferencia de los ácidos húmicos procedentes de aguas y sedimentos [5]. Es interesante hacer notar la ausencia de azufre en estas estructuras ($[S] < 0,02$), aún cuando el carbón original es rico en este elemento ($[S] = 1,22\%$).

Se propone que la oxidación en las condiciones establecidas en este trabajo alteran las uniones azufre – macroestructura orgánica, siendo el producto final sulfato inorgánico u otras especies solubles. Inclusive el azufre de la pirita es oxidado en las condiciones empleadas [6]. El azufre orgánico es inestable en condiciones oxidantes, por lo que cualquier vestigio de azufre en los ácidos húmicos es rápidamente oxidado hasta llevarlo a especies solubles, tanto orgánicas (sulfóxidos y sulfonas) como inorgánicas (sulfatos, tiosulfatos, azufre elemental).

Para establecer el efecto del tiempo en el rendimiento de obtención de ácidos húmicos, se trabajó bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 2. A medida que aumenta el tiempo de reacción, tiene lugar un incremento en la producción de ácidos húmicos. Estos resultados indican que la oxidación del carbón por acción del permanganato potásico es relativamente lenta, y posiblemente esté controlada, al menos parcialmente, por la velocidad de difusión del oxidante en la compleja macroestructura del carbón. La lenta remoción de los productos oxidados (ácidos húmicos) de la macroestructura alterada también puede ejercer un papel importante en la velocidad de oxidación.

La composición elemental de los diferentes ácidos húmicos obtenidos a distintos tiempos de reacción muestra una variabilidad similar al caso anterior.

Manteniendo todos los demás parámetros fijos, se varió la relación carbón / oxidante. Se observó una disminución progresiva en el rendimiento de los ácidos húmicos a medida que se incrementó la cantidad de agente oxidante (Tabla 3). Para una relación 1:1 carbón / KMnO_4 (p/p) el rendimiento fue 3,9% y para 1:3 fue de 0,9% de ácidos húmicos.

Este comportamiento se interpreta satisfactoriamente si se toma en cuenta que el exceso de oxidante en el medio ataca a los ácidos húmicos inicialmente generados. De esta manera el permanganato de potasio degrada los ácidos húmicos ya formados, convirtiéndolos en especies con una estructura más sencilla, conduciendo a la formación de sustancias solubles (ácidos fúlvicos y otros) en el medio. Esta reacción colateral da por resultado la consecuente disminución en el rendimiento de los AH [7] (Figura 2).

Los ácidos fúlvicos son totalmente solubles en agua para cualquier valor de pH, por lo que no son precipitados cuando se acidifica el medio, a diferencia de los ácidos húmicos. Dado que los ácidos fúlvicos se generan a expensas de los AH inicialmente generados, este hecho va en detrimento del rendimiento de los últimos (Figura 2).

El único análisis elemental del que se dispone para estos ácidos húmicos (Tabla 3) muestra diferencias notables respecto a los AH antes descritos. El contenido de C es menor (casi 50% C, contra 54-58% en los restantes AH); de igual manera el te-

Tabla 1
Rendimiento y composición elemental de ácidos húmicos (AH) obtenidos a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Rendimiento en ácidos húmicos (% p/p $\pm 0,4\%$)	Composición elemental			
		C	H	N	O*
26	1,10	53,91	4,75	1,90	34
40	1,23	54,32	4,92	2,01	39
60	2,00	52,38	5,05	2,01	41
90	2,35	59,11	4,65	2,14	34

* Tiempo de oxidación: 6 horas. El oxígeno se calculó por diferencia y el azufre no se detectó en las muestras ($< 0,02\%$).

Tabla 2
Rendimiento y composición elemental de ácidos húmicos (AH) obtenidos variando el tiempo de reacción, a temperatura constante

Tiempo de oxidación (horas)	Rendimiento en ácidos húmicos (% p/p ± 0,4%)	Composición elemental			
		C	H	N	O*
6	1,10	58,91	4,75	1,90	34
10	1,80	58,52	4,84	1,87	35
24	2,34	54,27	4,77	1,81	39

* Temperatura de reacción: 26°C. El oxígeno se calculó por diferencia y el azufre no se detectó en las muestras (< 0,02 %).

Tabla 3
Rendimiento de AH obtenidos a diferentes relaciones de permanganato (agente oxidante) y carbón, manteniendo constantes temperatura y tiempo de reacción

Tiempo de oxidación (horas)	Rendimiento en ácidos húmicos (% p/p ± 0,4%)	Composición elemental			
		C	H	N	O*
1:1	3,9	59,11	4,65	2,14	34
1:2	2,3	-	-	-	-
1:3	0,9	49,99	4,44	2,56	43

* Temperatura de reacción: 26°C; tiempo de reacción: 6 horas. El oxígeno se calculó por diferencia y el azufre no se detectó en las muestras (< 0,02 %).

nor de hidrógeno ha disminuido (4,44% H contra 4,65 - 5,05%), en contraste con el aumento significativo en oxígeno y nitrógeno. Estos resultados indican que los ácidos húmicos obtenidos bajo exceso de permanganato potásico son más ricos en grupos funcionales oxigenados, y por tanto más sencillos en su estructura carbonada. Este resultado está en concordancia con la interpretación relativa a la degradación ulterior de los AH generando los ácidos fúlvicos, antes indicada.

Se obtuvieron los espectros de FT-ir de los ácidos húmicos obtenidos en las experiencias anteriores, con la finalidad de compararlos y establecer posibles diferencias estructurales (Figuras 3 y 4). Las asignaciones de las bandas de absorción más importantes se efectuaron basándose en los datos publicados para los ácidos húmicos derivados de carbón [8-11].

A pesar de que los espectros de FT-ir en general consisten en bandas anchas, es posible apreciar ciertas señales características de grupos funcionales presentes. Así, se observan bandas

propias del estiramiento del enlace C-H en metilos y metilenos (~2930 cm^{-1}), prácticamente solapadas por la banda de grupos -OH (~3400 cm^{-1}) correspondiente a ácidos carboxílicos y grupos fenólicos, siendo en general la señal más ancha del espectro. Otras señales bien definidas corresponden a grupos carboxilos y carbonilos, propios de ácidos, ésteres y cetonas (señales a 1720 y 1630 cm^{-1}). Una señal poco definida a 1460 cm^{-1} es atribuida a deformación del enlace C-H en grupos CH_2 y CH_3 . Por último, la banda ancha, conspicua, a aproximadamente 1170-1210 cm^{-1} es asignada a estiramiento de enlaces C-O o a deformación de grupos OH en ácidos carboxílicos. Un aspecto interesante de estos espectros de infrarrojo es la notoria ausencia de la señal a 1060 cm^{-1} , común en otros ácidos húmicos, y correspondiente a estiramiento de enlaces C-O en estructuras de polisacáridos [11].

Los espectros de la Figura 3 permiten afirmar que a medida que aumenta el tiempo de reacción, se incrementa levemente la proporción de

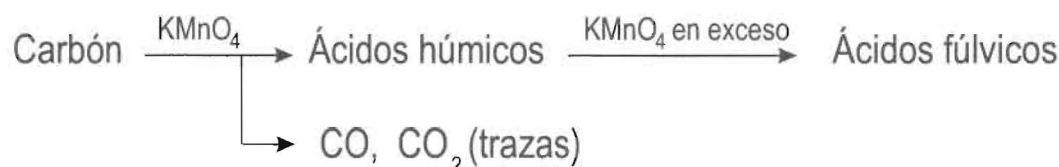


Figura 2. Esquema de reacciones propuesto durante la oxidación del carbón, en función del contenido relativo de permanganato potásico en el medio de reacción, de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

grupos hidroxilados y carboxílicos en los ácidos húmicos extraídos (incremento en las señales a 1720 y 1630 cm^{-1}). Los resultados obtenidos por ir sugieren que el material húmico obtenido después de 24 horas de reacción está más oxidado que el extraído a las 6 horas; esta interpretación recibe apoyo de los análisis elementales (Tabla 2).

La Figura 4 permite apreciar una mayor resolución de los espectros de infrarrojo de los AH obtenidos a medida que aumenta la proporción de oxidante en la mezcla de reacción. En otras palabras, los ácidos húmicos obtenidos presentan una constitución más sencilla a medida que se incrementa la relación de oxidante a carbón. Este resultado encuentra apoyo en los resultados del análisis elemental, ya discutido (Tabla 3) así como en los espectros correspondientes de RMN.

La Figura 5 muestra los espectros de RMN de ^1H de los ácidos húmicos producidos a partir de la oxidación a diferentes relaciones carbón / permanganato de potasio. Existen diferencias notables en el nivel de resolución de los espectros; sin embargo, todos tienen en común aproximadamente el mismo conjunto de señales. Destacan las señales aproximadamente a 1, 1,3, 1,6 y 2,3 ppm, que corresponden a la zona alifática, y asignados respectivamente a hidrógenos de metilos terminales de cadena, hidrógenos en metilenos lineales, hidrógenos asociados a estructuras alifáticas ramificadas y cíclicas, y protones unidos a carbonos en posición α a grupos funcionales atractores de electrones. La zona aromática, a campo bajo (6-9 ppm), aparece en todos los casos como una banda ancha.

Dichos espectros sugieren que existen diferencias importantes en la complejidad estructural de los ácidos húmicos obtenidos bajo un exceso en peso de permanganato (Figuras 5(b) y 5(c)), con relación al producido por una relación 1:1 carbón / KMnO_4 (Figura 5(a)). A medida que au-

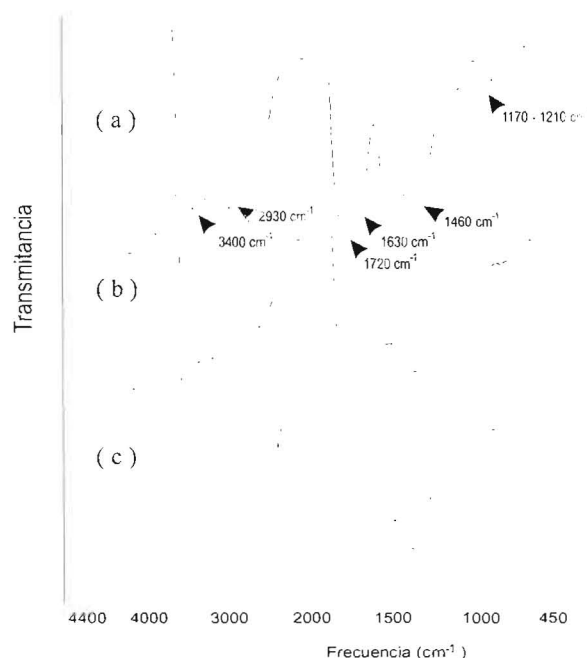


Figura 3. Espectros de infrarrojo tomados a los AH obtenidos variando el tiempo de reacción.

(a) 6 horas; (b) 10 horas; (c) 24 horas.

Ver asignaciones en el texto.

menta la proporción de oxidante a carbón, disminuye sensiblemente la complejidad estructural de los ácidos húmicos obtenidos. Este resultado es consistente con la interpretación anteriormente presentada, en la que se muestra como los ácidos húmicos son atacados posteriormente a su extracción, con el exceso de permanganato de potasio, en las condiciones utilizadas en estas experiencias, para generar estructuras más sencillas.

Se aprecia un importante incremento en grupos alifáticos, principalmente lineales, en los ácidos húmicos obtenidos luego de una oxidación con exceso de permanganato (relaciones 3:

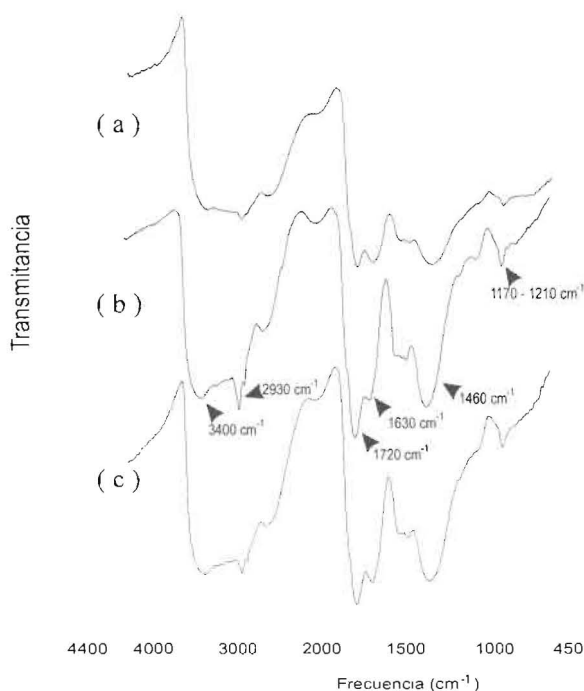


Figura 4. Espectros de infrarrojo tomados a los AH obtenidos variando la relación carbón / oxidante. (a) Relación 1: 1; (b) Relación 1: 2; (c) Relación 1: 3. Ver asignaciones en el texto.

1 y 2: 1) respecto a la relación 1:1 oxidante a carbón. Igualmente se aprecia el predominio de estructuras alifáticas lineales (cadenas de CH_2 lineales, con al menos 4 o más unidades metileno) sobre las ramificadas o cíclicas, para los AH obtenidos por oxidación en exceso de permanganato de potasio.

A partir del análisis elemental de los ácidos húmicos obtenidos de la oxidación del carbón en una proporción 1:1, se puede deducir una fórmula empírica que al ser llevada para un átomo de nitrógeno por molécula, permite obtener la composición $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{N}$. El mismo cálculo, efectuado para los AH obtenidos en exceso de oxidante (relación 3:1 oxidante a carbón), generó la fórmula empírica $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{N}$, que resulta ser levemente más saturada, y más oxidada que en los ácidos húmicos obtenidos en la experiencia con menor relación carbón a oxidante (Tabla 4). Se escogieron las fórmulas empíricas normalizadas a nitrógeno antes que a carbono, debido al carácter conservativo de este elemento en carbones y ácidos húmicos

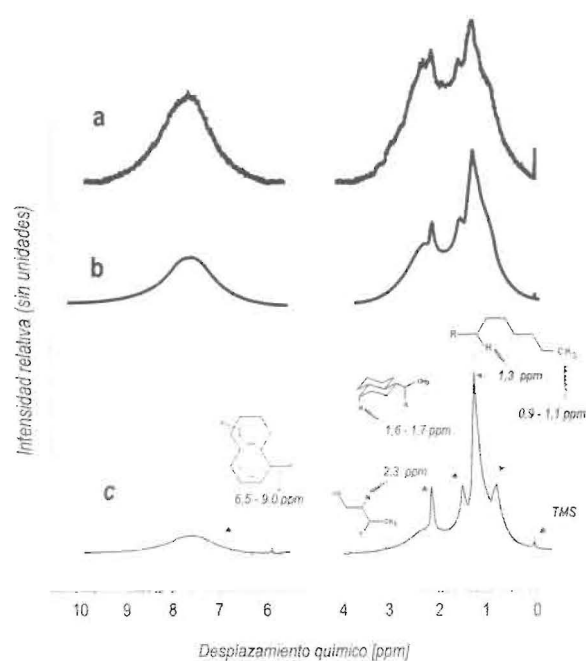


Figura 5. Espectros de RMN de Protones de los AH obtenidos a diferentes relaciones oxidante/carbón.. (a) Relación 1:1; (b) Relación 2:1; (c) Relación 3:1. TMS= Tetrametilsilano, añadido como referencia interna.

[12]. De esta manera se aprecia mejor la disminución relativa en la complejidad de la molécula hipotética del ácido húmico más oxidado (Peso Fórmula= 596) respecto a la molécula hipotética de ácido húmico obtenida a bajas relaciones carbón: oxidante (Peso Fórmula= 652). La Tabla 4 resume algunos parámetros calculados para los ácidos húmicos obtenidos en las dos relaciones diferentes de carbón a agente oxidante.

De los parámetros calculados y presentados en la Tabla 4, se pueden establecer algunas diferencias entre ambos tipos de ácidos húmicos. Los AH obtenidos a partir de la oxidación más extensiva (relación 3:1 de oxidante a carbón) más pequeños (su peso molecular calculado a partir de la fórmula empírica es aproximadamente un 10 menor), están más oxidados en aproximadamente un 20 (estado de oxidación promedio de los carbonos de 0,36 frente a 0,30) y son también más alifáticos ($f_a = 0,3$ vs. 0,5 para los AH provenientes de la oxidación en relación 1:1). Otras diferencias menores consisten en su

Tabla 4

Fórmula empírica y otros parámetros calculados a partir de la composición elemental para los AH obtenidos a una relación 1:1 y 3:1 de oxidante a carbón. Las fórmulas empíricas fueron normalizadas para un átomo de nitrógeno por molécula

Ácido húmico	Fórmula empírica	Peso Fórmula	Estado de oxidación formal del carbono	Insaturacion es por átomo de carbono	Aromaticidad	H/C	O/C
Obtenido a una relación 1:1 KMnO ₄ /carbón	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₄ N	652	+ 0,03	0,59	0,5	0,93	0,44
Obtenido a una relación 3:1 KMnO ₄ /carbón	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₆ N	596	+ 0,36	0,54	0,3	1,04	0,64

mayor relación atómica O/C (0,64 frente a 0,44) lo que permite sugerir que además de ser más simples, más pequeños y más alifáticos, son probablemente también más polares, a juzgar por su mayor contenido de oxígeno.

Estos resultados concuerdan bastante bien con la información cualitativa derivada de los espectros de RMN, donde se aprecia una menor proporción de hidrógenos aromáticos a alifáticos en los AH obtenidos de oxidación en proporción 3:1 que 1:1 (Figura 5c). Adicionalmente, hay una mayor resolución de las señales, con un significativo incremento en la señal a 1,3 ppm, correspondiente a hidrógenos metilénicos en cadenas lineales. Con toda la información deducida, tanto de los análisis elementales como espectroscópica, se elaboraron las estructuras hipotéticas correspondientes a ambos AH (Figura 6). Aún teniendo en cuenta el carácter puramente hipotético de las estructuras mostradas, queda patente la mayor simplicidad de los AH obtenidos con exceso de KMnO₄ (Figura 6b).

Conclusiones

El aumento de la temperatura a la cual se lleva a cabo la oxidación del carbón con permanganato de potasio en medio alcalino incide directamente en un incremento sustancial en el rendimiento de ácidos húmicos. Sin embargo, composicionalmente no se aprecian diferencias importantes entre los AH obtenidos a temperatura ambiente y aquellos extraídos a alta temperatura.

El tiempo de contacto entre el carbón y el KMnO₄ también es importante en la obtención de los AH. La reacción es relativamente lenta y puede estar influenciada por la velocidad de difusión del oxidante en la estructura tridimensional del carbón, o por la velocidad con la que es solvatado y removidos los ácidos húmicos que se generan, de la macroestructura del carbón.

En exceso de agente oxidante, los ácidos húmicos inicialmente generados sufren un ataque posterior, transformándose a estructuras más sencillas. Así, los ácidos húmicos obtenidos de esta forma se hallan en menor rendimiento que a baja concentración de agente oxidante.

La información espectroscópica indica la presencia de distintos tipos de ácidos húmicos. Los AH generados en exceso de permanganato de potasio son estructuralmente más sencillos, más ricos en estructuras hidroxiladas y carboxílicas, y con predominio de estructuras alifáticas sobre aromáticas. Además, en las estructuras más sencillas predominan los sistemas alifáticos lineales sobre los ramificados y cíclicos.

Agradecimientos

Este proyecto fue parcialmente financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela, a través de la subvención C-03.32.2274/1999. Dos evaluadores anónimos aportaron valiosas indicaciones que mejoraron notablemente el manuscrito.

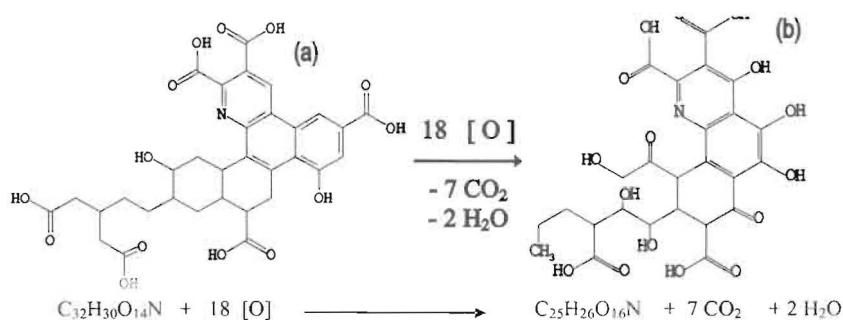


Figura 6. Estructura hipotética de los AH obtenidos para reacción de oxidación en una relación 1:1 oxidante a carbón (a) y de los obtenidos para una relación 3:1 (b). Se muestra además la ecuación de oxidación que los relaciona.

Referencias Bibliográficas

1. Chang Chien S., Huang C., Wang M. Reactions of refuse compost-derived humic substances with lead, copper, cadmium and zinc. *International Journal of Applied Science and Engineering* 1 (2), 137-147, 2003.
2. Nachtegaal M., Sparks, D. Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environmental Science and Technology* 37, 529-534, 2003.
3. Mason B., Moore C.B.: Principles of Geochemistry (4th edition). New York, Wiley, p. 344, 1982.
4. Schnitzer M., Khan, S.: Humic substances in the environment. Dekker, New York, p.155, 1972.
5. Wassenaar L., Aravena R., Fritz P., Barker J.: Isotopic composition and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater. *Organic Geochemistry* 15 (4), 383-396, 1990.
6. Martínez M., González R., López L., Blanco R., Galárraga F.: Sulfur remotion from coal by natural oxidation: preliminary model. 3^o International Congress on Energy, Environment and Technological Innovation, pp. 60-66, 1995.
7. Spiteller M., Saiz-Jimenez C. A two step degradative procedure for structural studies of aquatic humic acids. *Organic Geochemistry* 15 (4) 449-455, 1990.
8. Sobkowiak M., Reisser E., Given P., Painter P. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-ir. *Fuel* 63, 1245-1252, 1984.
9. Gerasimowicz W., Byler M., Susi H. Resolution-Enhanced FT-IR spectra of soil constituents: Humic acid. *Applied Spectroscopy* 40 (4), 504-507, 1986.
10. Tesch S., Rentrop K., Otto M.: Coal analysis by application of the partial least squares method to infrared spectra. *Fresenius J. Anal. Chem.* 344, 206-208, 1992.
11. Havers N., Burba P., Lambert J. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *Journal of Atmospheric Chemistry* 29, 45-58, 1998.
12. Krevelen D. Van: Coal. Amsterdam, Elsevier, p. 513, 1961.

Recibido el 15 de Julio de 2003

En forma revisada el 26 de Abril de 2004