

EL ARSENICO EN LOS CARBONES ASTURIANOS

POR

MARIA ROSARIO A. BUYLLA

E. S. Hertzog (1), propone un procedimiento analítico de mínimas cantidades de arsénico en carbones, fundado en los de Archbutt y Jackson (2), para arsénico en coke, y el de Gutzeit (3); a los que añadiré el ya conocido de Sanger-Black (4) que es, a mi juicio, el que más se le aproxima por técnica y fundamento.

El estudio que me ocupa es interesante porque nada existía, hasta ahora, en este punto.

Y, no obstante, la presencia del nocivo elemento en un carbón que ha de ser sometido a elevadas temperaturas o que puede estar expuesto, en sus aplicaciones, a una *metilación biológica*, con

(1) *Ind. Eng. Chem. (Anal.)* 7, 163 (1935).

(2) *J. S. C. J.* 20, 448 (1901).

(3) Berl-Lunge.—«*Chem. Tech.* 11, 638. W. W. Scott.—«*Standard Methods of Chemical Analysis*» 4 ed. 46 (1925).

(4) *J. S. C. J.* 26, 1115 (1907).

producción del letal *gas de Gosio*, (5), constituye una seria advertencia para la técnica.

El peligro de envenamiento por los compuestos volátiles arsenicales del combustible sólido no es una presunción remota sino una triste realidad. R. Wigginton (6), cita un caso, seguido de defunción, en el bosque de Dean (Gloucestershire) en diciembre de 1931, producido por la trimetilarsina que, al principio, se atribuyó a los colores arsenicales del papel que tapizaba una habitación, pero que después F. Challenger (7) demostró que se desprendió, por acción de los mohos, de un polvo de coke con el que se moldeaban las paredes.

Por otra parte, el incremento que adquirió la *catálisis* en la técnica, creó la sospecha de que muchas de las derivaciones industriales del combustible sólido sean debidas a los elementos inorgánicos que existen en sus cenizas. Y esto condujo a que se ampliasse la búsqueda de los metales—principalmente raros—en ellas.

V. Ramage (8), halló en las cenizas de los carbones, por medio del análisis espectral, y en cantidades variables, Li. Na. K: Rb. Cs. St Zn. Al. Ga. In. Ti. Ta. C. Si. Pb. V. P. As. Sb. Bi. O. Cr. Mo. S. Mn. Cl Fe. y Ni. Más tarde V. M. Goldschmidt (9), estudió particularmente este asunto, agregando a los cuerpos anteriores: Bo. Be. Ge. y Co. E. Thilo (10), halló, por medio del análisis espectral con rayos X, la relación Niquel-Cobalto en las cenizas: Los químicos del «Fuel Research Board», (11), prosiguen también trabajos en análogo sentido. Valiéndose de proceso semejante—y previa fusión y disolución en agua regia—W. Fuchs (12), precisó, en un

(5) *Arch. Ital. Biol.* 18, 233 (1893); 35, 201 (1901); *Ber.* 30, 1024 (189).

(6) *Fuel.* 14, 252 (1935).

(7) *J. S. C. J.* 54, 657 (1935).

(8) *Nature.* 119, 783 (1935).

(9) *Ind. Eng. Chem.* 27, 1100 (1935).

(10) *Z. anorg. Chem.* 212, 201 (1934).

(11) «Report of the Fuel Research Board for the Year ended 31st March (1934).

(12) *Ind. Eng. Chem.* 27, 1099 (1935).

lignito alemán, y por orden decreciente en la cantidad de su contenido, los siguientes cuerpos: Ca. Fe. Mg. Si. Al. Na. Ib. K. y Mn. y, en indicios, P. Ga. Ger. Cu. Ba. Pb. St. Bi. Ni. Zn. Ti. Au. y además, como es natural, O. H. N. S. y C. Fijan, así mismo, E. Terres y A. Rost. (13), los constituyentes minerales y el contenido real de las cenizas de las hullas, señalando en ellas: silicatos de aluminio, hierro, calcio, magnesio y metales alcalinos; sílice libre, sulfatos de calcio, hierro y bario; carbonatos de calcio, hierro y magnesio; sulfuros de hierro y calcio; fosfatos de calcio y magnesio; y, lo que es más importante, y coincidiendo con las investigaciones precedentes, cantidades, aunque pequeñas, apreciables, de ácido titánico y de cloruro de titanio; excelentes catalizadores entrambos como ya se sabe desde hace tiempo.

Pues bien: a acciones, francamente catalizadoras de los metales raros presentes en las cenizas del carbón, atribuyen los investigadores de la «Fuel Research Board» (14), las causas que modifican la velocidad de su hidrogenación. Y, estudiando. Y. Oshima y V. Fakuda (15) la intervención de las cenizas en las características de combustión de diversas formas de carbón, señalaban que por acción catalítica, debida a su división extrema, rebajan la temperatura a que se inflama el combustible sólido sin modificar para nada la rapidez de su combustión, excepto en el coque, en que también retardan ésta última.

El horizonte de estos modificadores de la velocidad de reacción, en la industria carbonera se ensancha por lo tanto de una manera notable.

Este camino emprendido, de depurar y precisar los metales catalizadores que hay en las cenizas del carbón, trae como consecuencia, inmediata la investigación de los cuerpos *anticatalíticos* que acompañan a los anteriores. Sabido es que se citan como los más

(13) *Gas, u. Wasserfach* 78, 129 (1935).

(14) Loc. cit.

(15) *Ind, Eng. Chem.* 27, 212 (1935).

fuertes venenos de la Catálisis el azufre y el arsénico. El primero, por muchas otras razones, ha sido ya ampliamente estudiado en el carbón. El segundo, por el contrario, no mereció hasta ahora la atención de los químicos. Acaso rezonarían esta preterición fundándola en la pequeñísima cantidad de este elemento presente en las cenizas, pero no debe ignorarse que ante el juego de la Catálisis, las pequeñísimas cantidades son precisamente los valores útiles.

Frente a las dos razones anteriores que, al fin, pueden condensarse en una: la toxicidad fisiológica y química del arsénico, me he propuesto el estudio del contenido en este cuerpo, de los carbones asturianos.

PARTE EXPERIMENTAL

Mi plan de trabajo defiere muy poco del señalado por Hertzog (16) para las hullas americanas.

Dada la mínima cantidad de arsénico que hay en las hullas estudiadas—del orden del milígramo o del diezmilígramo por ciento—no pueden ser aplicados a estos combustibles ni métodos de titulación, ni mucho menos métodos gravimétricos. Algunas veces, cuando el carbón tiene más de medio diezmilígramo por ciento, puede ser titulado con solución decinormal de yodo siguiendo el procedimiento a Archbutt y Jackson (17), ideado, como se sabe, para el arsénico en el coke. Pero en la mayoría de los casos hay que valerse de la determinación colorimétrica, comparando manchas—tipo con las que produce la arsenámina sobre el nitrato de plata, como han hecho Treadwell y Comment (18); o sobre el cloruro mercúrico, a la manera de Hefti (19), Lerrigo (20) y Sanger-

(16) Loc. cit.

(17) Loc. cit.

(18) «*Tratado de Química analítico*» de Treadwell. 3.^a ed. española II 176 (1923).

(19) *Tesis doctoral*. Zurich (1917).

(20) *Analyst*, 53,90 (1928).

Black (21); o, finalmente, y mejor, sobre el bromuro mercúrico siguiendo la técnica de Beck y Merres y Smith (22) o la de Hertzog (23).

El aparatito ideado por este último autor, es una mezcla, ligeramente modificada del fundamental de Gutzeit y del de Sanger-Black. Difiere principalmente, de éste último en que el tubito superior, dentro del cual ha de colocarse el que contiene el bromuro mercúrico, no está unido, por tapón de goma, con el tubo inferior, permitiendo así alguna pérdida de arsenamina. Y, aunque, realmente, esta causa de error no es de importancia porque se opera en igualdad de condiciones, para la prueba y para la mancha—tipo, nosotros procuramos emplear la modificación de Sanger-Black como más segura.

La incineración y oxidación preliminares de la hulla, la hace el autor, en mufla, calentando progresivamente hasta 700-750 grados. A un gramo de carbón, pulverizado hasta la magnitud de cien mallas, le agrega una composición de cinco partes de carbonato sódico, tres partes de óxido magnésico y una parte de nitrato potásico. Nosotros hemos comprobado que, en la mayoría de los casos, se obtiene un buen resultado con un oxidante más suave, como por ejemplo la misma Mezcla Eschka de Kahlbaum.

Por último, no está de más una advertencia. Dada la gran inestabilidad de las manchas—tipo, que no se conservan perfectas ni aun teniendo la precaución de parafinarlas, y dada también la gran confusión a que se presta la fotografía de dichas manchas—tipo, yo he preferido, en cada caso particular, hacer simultáneamente o casi simultáneamente, la mancha—problema y la mancha—tipo, cosa a la que se llega con gran facilidad a los pocos tanteos.

(21) Loc. Cit.

(22) *Zentralblatt* 2, 1056 (1915),

(23) Loc. cit.—Una bibliografía, muy completa y cuidada acerca de este punto puede verse en C. Busquets. *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.* 34, 557, (1935).



HULLAS ESTUDIADAS

Se han examinado, en esta primera serie de experiencias, ocho carbones, tres de vapor asturianos: *Marianas*, *Vanguardia* y *Dos amigos*, tres de gas, también asturianos: *Baltasara*, *Clavellina* y *Poca cosa*. Y dos lignitos gallegos que llamamos *Lignito I* y *Lignito II*.

Sus características industriales, así como algunos otros datos interesantes para su perfecta valoración técnica, pueden verse reproducidos en el *Cuadro I*. Las cantidades que aparecen en él se refieren a muestra pulverizada hasta el paso por tamiz de cien mallas. Todos los valores han sido calculados para carbón seco al aire, y a la estufa, a 105 grados.

Fácilmente se aprecian a simple vista grandes semejanzas entre las constantes analíticas para cada grupo de carbones, y que concuerdan, por otra parte, con la unidad geológica de sus respectivos yacimientos.

Particularmente interesante es la relación entre las tres hullas de gas que, aun poniendo de manifiesto la proximidad y analogías de sus respectivos lechos (ya que *Baltasara* dista de *Poca cosa* menos de un kilómetro y entrambas de *Clavellina* alrededor de los cinco kilómetros) por la paridad, dentro de pequeños límites, de su composición inmediata sepáranse diametralmente, y de un modo desorientador, por el poder expansivo de su coke (excesivamente elevado en *Baltasara*, todavía muy apreciable en *Clavellina* y completamente nulo en *Poca cosa*), por el contenido de arsénico (grande en *Poca cosa*, mediano en *Clavellina* y pequeño en *Baltasara*) y por la proporción de azufre (igual en *Clavellina* y en *Poca cosa* y mucho más inferior en *Baltasara*).

El estudio del régimen de hinchamiento en función de la temperatura durante el período de cokificación, o más exactamente, de semicokificación, se efectuó en el, muy práctico «Aparato de ensayo de cokificación del Laboratorio de Sheffield» (24), ideado por

(24) Mott—Wheeler. «Coke for Blast Furnaces» 172. Bradley—Mott. *Trans. Inst. Min. Eng.* B76. 200 (1929). *Fuel* 14, 117 (1935).

el profesor R. V. Wheeler y sus discípulos. Los valores hallados para cada uno de los carbones, están agrupados en el Cuadro II y su representación gráfica se expresa en la figura I.

Valiéndose de las anteriores constantes pueden hallarse; por una serie de cálculos, sumamente sencillos, los porcentajes de *contracción*, *binchamiento total* y *binchamiento efectivo* de cada uno de los carbones estudiados. En el Cuadro III vienen puestos de manifiesto.

En el Cuadro IV se avanza un ensayo de relación entre los contenidos respectivos de arsénico y azufre y los coeficientes de *binchamiento efectivo* de los combustibles sólidos sometidos a estudio. En él se aprecia muy claramente como es posible hacer unas tímidas afirmaciones respecto a estas influencias. Sin embargo, este es asunto que tiene mucha importancia y está en estudio en nuestro Instituto y será objeto de una próxima nota.

CONCLUSIONES

Los ocho carbones asturianos que he estudiado hasta ahora; son, en general, bastante más arsenicales que los respectivos norteamericanos, analizados por Hertzog. Este investigador, en efecto, encontró valores que varían entre los 0,0015 de *Mary-Lee* y los 0,0004 de *Black-Cree*, en tanto que los míos oscilan entre los 0,0053 de *Vanguardia* hasta los 0,0015 de *Clavellina*. De suerte que el carbón más arsenical de los norteamericanos tiene el mismo contenido de arsénico que el menos arsenical de los asturianos. Conviene dejar aparte, como es natural, el de *Jefferson* a quien el mismo, Hertzog llamó *alto arsenical*, porque su proporción, de 0,014 gramos por ciento es, como se aprecia, verdaderamente anormal.

En mis carbones, la muy importante relación entre arsénico y cenizas no está perfectamente definida. Puede verse especificada en el Cuadro V. Pero si uno se fija bien, no obstante, parece diseñarse en ella la misma marcha que la señalada por el autor que nos ocupa, es decir; hay, en general, un aumento de arsénico a medida que aumenta el contenido de cenizas. Y esto se hace mucho más patente cuando estas cenizas contienen mucho hierro.

Aun más claro se advierte, en el Cuadro IV, como parece notarse una dependencia entre el azufre y el arsénico que, a pesar de todo, no es lo bastante definitiva para permitirme sentar una conclusión respecto al origen del arsénico en los carbones naturales, que parece ser atribuido a la arsenopirita.

Hertzog, en su interesante trabajo, afirma que el hecho de perderse en la cokificación del carbón una, muy mínima, cantidad de arsénico (como se deduce de que la proporción del arsénico volátil del combustible sólido es siempre ínfima) demuestra que no deben hallarse, en la superficie del carbón partículas apreciables de pirita arsenical, sino que el arsénico parece estar difundido, en proporciones extremadamente finas, a través de la masa carbonosa.

También viene a corroborar esta afirmación el hecho de que la diferencia entre el arsénico en carbón y arsénico en cenizas es casi siempre constante, e igual a 0,0003 por ciento.

Pero, no obstante esto, en el Cuadro VI puede apreciarse como el anhídrido arsenioso, agregado al carbón de *Baltasara*—que ya posee de antemano un 0,0015 por ciento—pasa casi íntegramente al coke y, como es natural, a las cenizas. Y es de suponer que, aun cuando bien agitada la mezcla, no se interponga tan íntimamente como sería de pensar.

Me conviene advertir, finalmente, que, aunque Hertzog asegura que los mejores resultados los obtuvo con muestras de un gramo de carbón, mis números fueron, casi todos, hallados con porciones que se aproximaban a los dos gramos, sin que se haya notado ninguna anomalía.

«Instituto del carbón»
en el «Instituto de Química» aplicada
de la Universidad de Oviedo (1)

Junio de 1935.

(1) Este trabajo fué realizado antes de la guerra y, por razones que se comprenderán, no pudo ser publicado hasta ahora.

CUADRO I

N.º	Carbón	Vols. % _o	Cniz. % _o	C fijo % _o	Coke % _o	Aspecto del coke	Calos. (Goutal)	S % _o
1	Marianas (1)	15,00	16,00	68,03	0,00	Polvo	7244	1,32
2	Vanguardia (1)	15,00	12,50	72,50	0,00	Polvo	7621	1,48
3	Dos amigos (1)	16,50	9,4	74,06	0,00	Polvo	7892	1,58
4	Baltasara (2)	27,50	8,2	64,80	73,50	Hinchadísimo	8008	1,13
5	Clavellina (3)	28,00	11,8	60,20	71,20	Hinchado	8460	1,10
6	Poca cosa (4)	27,90	8,50	64,60	73,00	No hincha	8535	1,50
7	Lignito I (5)	32,00	27,00	41,00	0,00	Polvo	5762	1,46
8	Lignito II (5)	38,00	18,20	43,80	0,00	Polvo	6717	1,73

(1) Sociedad hullera española.

(2) Sociedad anónima Fábrica de Mieres.

(3) Ortíz sobrinos.

(4) José Sela y Sela.

(5) Eléctro popular coruñesa.

CUADRO II

Grados	CENTIMETROS							
	Maria- nas	Vanguar- dia	Dos amigos	Balta- sara	Clave- llina	Poca cosa	Ligni- to I	Ligni- to II
370	8	8	8	8	8	8	8	8
375	8	8	8	8	8	8,15	8	8
380	8	8	8	8	8	8,15	8	8
385	8	8	8	8	8	8,15	8	8
390	8	8	8	7,90	8	8,15	8	8
395	8	8	8	7,85	8	8,15	8	8
400	8	8,10	8	7,80	8	8,15	8	8
405	8	8,10	8	7,75	8	8,15	8	8
410	8	8,10	8	7,55	8	8,15	8	8
415	8	8,10	8	7,50	7,95	8,15	8	5
420	8	8,10	8,10	8	7,90	8,15	8	8
425	8	8,10	8	8,65	7,90	8,10	8	8
430	8	8,10	7,90	9,70	8	8	8	8
435	8	8,10	7,80	11,35	8,90	8	8	8
440	3	8,10	7,70	13,05	10,50	7,90	8	8
445	8	8,10	8,30	15,30	12,40	7,90	8	8
450	8	8,10	9,40	18,10	14,60	7,90	8	3
455	8	8,10	10,70	20,20	17,50	7,90	8	8
460	8	8,10	12	20,15	18,60	7,90	8	8
465	8	8,10	12,40	20,15	18,40	7,90	8	8
470	8	8,10	12,80	20,15	18,40	7,90	8	8
475	8	8,10	12,80	20,15	18,40	7,90	8	8

CUADRO III

CARBÓN	Contracción ‰	Hinchamiento Efectivo ‰	Hinchamiento total ‰
Marianas.....	0,00	0,00	0,00
Vanguardia.....	0,00	2,50	2,50
Dos amigos.....	5,10	130,70	135,80
Baltasara.....	12,00	315,00	327,00
Clavellina.....	2,50	264,50	267,00
Poca cosa.....	2,50	1,25	3,75
Lignito I.....	0,00	0,00	0,00
Lignito II.....	0,00	0,00	0,00

CUADRO IV

CARBÓN	Hinchamiento efectivo ‰	Azúfre ‰	Arsenico ‰
Marianas.....	0,00	1,32	0,00255
Vanguardia.....	2,50	1,48	0,0053
Dos amigos.....	130,00	1,58	0,0035
Baltasara.....	315,00	1,13	0,00167
Clavellina.....	264,50	4,10	0,0015
Poca cosa.....	1,23	1,50	0,00435
Lignito I.....	0,00	1,46	0,00145
Lignito II.....	0,00	1,37	0,00085

CUADRO V

CARBÓN	Arsénico total ‰	Arsénico en coke ‰	Arsénico volátil ‰	Cenizas ‰
Mariana	0,00255	0,0022	0,00035	16,97
Vanguardia	0,0053	0,0043	0,0010	12,50
Dos amigos.....	0,0035	0,0025	0,0010	9,40
Baltasara	0,00157	0,0014	0,00017	8,2
Clavellina	0,0015	0,0010	0,0005	11,8
Poca cosa.....	0,00435	0,0033	0,00105	8,50
Lignito I.....	0,00155	0,0014	0,00015	27,00
Lignito II	0,00085	0,0008,	0,00005	18,20

CUADRO VI

ARSENICO TOTAL ‰	Arsénico en coke ‰	Arsénico volátil ‰	Arsénico añadido ‰
0,00157	0,0014	0,0001	0,00
1,66157	1,6615	0,0007	1,66
8,33157	8,3310	0,0047	8,33