

RESUM

En els darrers anys s'han iniciat nombrosos estudis de tipus geoquímic, bioquímic i mediambiental, amb l'objectiu d'esbrinar les implicacions del sofre en els sistemes ecològics. El sofre no només és propi dels organismes biològics, on és un element essencial per a la síntesi d'aminoàcids, coenzims i vitamines, sinó que també està associat a aspectes econòmics i mediambientals.

L'augment progressiu de les emissions antropogèniques de compostos sofrats a l'atmosfera, com a conseqüència del consum de combustibles fòssils i l'impacte ambiental d'aquestes, ha contribuït a aprofundir més en l'estudi del cicle atmosfèric del sofre.

El contingut de sofre dels combustibles fòssils oscil·la entre les traces i un 10% en pes. Generalment, la composició del sofre en els petrolis reflecteix la naturalesa de la roca mare on han estat generats. La composició de sofre del querogen de la roca mare pot excedir del 14% en pes ($S_{org}/C = 0.08$; al voltant d'un àtom de sofre per cada 12 àtoms de carboni). Orr (1986) va proposar la designació de querogen de tipus II-S per distingir els querògens rics en sofre ($S_{org}/C > 0.04$; $> 8\%S$) dels que no ho són ($S_{org}/C = 0.02-0.04$; 4-8% %S).

Actualment, el mercat del carbó com a combustible fòssil ha quedat reduït a dos clients: la indústria siderúrgica i la generació d'energia elèctrica en centrals tèrmiques i, a més, ambdues en retrocés pel fort impacte ambiental que genera la combustió del carbó.

És evident que per l'elevat consum de carbó i les seves característiques físiques i de composició, els efectes de la combustió repercuteixen sobre el medi ambient, en particular per l'eliminació de cendres i els problemes que generen els gasos SO_2 i NO_x - pluja àcida- i CO_2 - efecte hivernacle-.

El carbó no és una font d'energia inesgotable, però la seva utilització amb enfoc moderns produiria l'efecte de potenciar les seves reserves amb una menor influència negativa en el medi ambient. Les possibilitats d'utilització del carbó com a font energètica són diverses: combustió en llit fluiditzat, gasificació, piròlisi, líquuefacció.

Aquesta tesi obre camí a dues possibles alternatives que pot oferir el carbó: **gasificació** i **captació de metalls pesants**, així com s'estudia dos aspectes d'interès geoquímic relacionats amb la presència del sofre: **influència en la gènesi d'hidrocarburs** i **estudi qualitatiu i quantitatiu del sofre mitjançant mètodes analítics destructius i no destructius**.

Per aquest estudi s'han seleccionat quatre conques sedimentàries que destaquen de forma significativa pel seu alt contingut en sofre. Les conques escollides són: Utrilles, Ribesalbes, Mequinensa, Organyà i Calaf.

La **conca d'Utrilles** pertany al Cretaci, concretament a l'Albià (105 milions d'anys). Aquesta zona està representada per successius dipòsits deltaics entre formacions de carbonats marins de l'Aptià i Cenomanià. *Les mines de carbó d'Utrilles* estan localitzades entre la part est de la Cadena Ibèrica i la sud de la cadena costero catalana formant part de la seqüència deposicional de l'Albià.

La **conca de Ribesalbes** és d'origen lacustre i endorreica, pertany al Miocè mitjà (Serraval·lià, de 12 a 13 milions d'anys) i es localitza al nord de la província de Castelló. A principis d'aquest segle s'hi van explotar les *pissarres bituminoses* mitjançant tècniques de piròlisi.

La *conca de Mequinensa* igualment és d'origen lacustre i de caràcter endorreica, pertany a l'Oligocè superior (Catià, al voltant dels 30 milions d'anys) i es localitza al sistema sud dels Monegros, a la província de Terol. La importància d'aquesta conca es deu a l'explotació de *lignits* molt rics en sofre.

La **conca d'Organyà** és d'origen marí i s'origina durant el Cretaci inferior (més de 100 milions d'anys). Es situa a la província de Lleida, a la comarca de l'Alt Urgell. Els materials que formen aquesta conca constitueixen una *roca mare de petroli*.

Els *carbons* de **Calaf** pertanyen al sistema lacustre de la Segarra (38-31 milions d'anys) formats entre l'Eocè inferior i l'Oligocè superior i es localitza al nord-est de la conca de l'Ebre. Els jaciments mamífers fòssils permet atribuir Calaf a l'Oligocè inferior alt.

Els objectius d'aquest treball són:

- ☞☞ Estudiar quantitativament i qualitativa les diferents *funcions de sofre* presents en carbons, pissarres bituminoses i roques mare de petroli mitjançant diferents mètodes *destructius* i *no destructius*.
- ☞☞ Caracteritzar la *fracció hímica* de la Leonardita de Torrelapaja utilitzant els mètodes de *Py-GC-MS* i *piròlisi metilació*.
- ☞☞ Calcular els *paràmetres cinètics* que s'ajusten més a les corbes experimentals obtingudes per anàlisi tèrmica en l'interval on es produeix la generació d'hidrocarburs utilitzant *mètodes integrals* i *diferencials* i fer un estudi comparatiu entre els diferents mètodes.
- ☞☞ Calcular la *reactivitat* de diferents carbons i saber quin d'ells és més apte per a ser *gasificat*.

La tesi consta de quatre capítols: en el *primer capítol* s'estudia quantitativament i qualitativa les diferents funcions de sofre presents mitjançant els mètodes analítics *no destructius* XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) i SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy- X-Ray Analysis*) i els *mètodes destructius* ASTM (*American Standard Test of Materials*) i Py-GC-MS (*Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry*) establint una comparació dels diferents resultats obtinguts.

En el *segon capítol* es caracteritza la fracció húmica de la leonardita de Torrelapaja que pertany a la conca d'Utrilles. La leonardita és un carbó immadur amb un alt contingut en substàncies húmiques. Per això aquest material s'utilitza com a fertilitzant, però també té propietats útils per aplicacions mediambientals. La leonardita s'ha utilitzat per complexar metalls pesants presents en plantes nuclears (Grau et al., 2000) o per eliminar contaminants orgànics (Rebhun et al., 1998). Per aquest motiu i per les possibles aplicacions mediambientals d'aquest lignit, l'estudi de la fracció húmica pren una importància més rellevant. La fracció húmica ha estat caracteritzada per piròlisi (Py-GC-MS) i piròlisi metilació amb el reactiu hidroxil de tetrametilamoni (TMAH).

La tècnica de piròlisi-metilació es caracteritza per retenir les funcions més polars i per tant permetre la seva detecció pel cromatògraf produint una gran varietat de compostos. Finalment, en aquest capítol s'estudien diferents fraccions húmiques i les seves propietats per complexar metalls pesants mitjançant la tècnica EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*).

En el *tercer capítol* s'ha emprat l'anàlisi termogravimètrica (TG), en la qual s'avaluen les pèrdues de pes de les mostres a mesura que es van escalfant a temperatures cada cop més elevades (concretament entre 25°C i 800°C) i a diferents velocitats d'escalfament (5,15 i 25°C/min). Les successives pèrdues de les mostres a diferents temperatures són atribuïbles a l'eliminació dels diferents components: humitat, productes volàtils, descomposició de productes. Aquestes pèrdues de pes queden enregistrades en les corbes termogravimètriques o termogrames on s'observa que entre 300-450°C es produeix una pèrdua de pes atribuïda al sofre orgànic. En aquesta etapa es determinen els paràmetres cinètics (energia d'activació, factor preexponencial i ordre de reacció) a partir de diferents mètodes integrals i diferencials basats en una i diverses corbes termogravimètriques. A partir de les energies d'activació obtingudes pels mètodes basats en diverses corbes s'ha descrit l'esquema cinètic pel qual es podrien regir la descomposició en aquesta etapa. Finalment, es fa un estudi comparatiu dels resultats obtinguts pels diferents mètodes. Els diferents mètodes diferencials i integrals es classifiquen segons un valor nomenat **valor del mètode** (Popescu i Segal, 1998) el qual no reflecteix en molts casos la fiabilitat del mètode.

Per establir la fiabilitat dels paràmetres cinètics calculats s'han simulat les corbes amb el programa SIMNON i s'han comparat aquestes amb les corbes experimentals. Per millorar l'aproximació a les corbes experimentals s'ha aplicat un model matemàtic que utilitza algorismes de mínims quadrats no lineals (**NLS**) calculant els paràmetres cinètics que minimitzen l'error en cada punt entre les dades experimentals i les calculades. Una vegada determinats els paràmetres cinètics i acceptats com a vàlids s'han comparat les constants cinètiques a les tres velocitats d'escalfament aplicant un factor determinat per Font *et al.* (2000). Per últim és correlaciona la quantitat de sofre existent amb els paràmetres cinètics obtinguts mostrant relacions importants i confirmant algunes de les hipòtesis més recents.

Finalment, el *quart capítol* estudia un dels principals paràmetres que afecten el procés de gasificació: la reactivitat. S'han calculat i comparat les reactivitats en aire i diòxid de carboni dels carbons de Mequinensa, Cañizara i Calaf.