

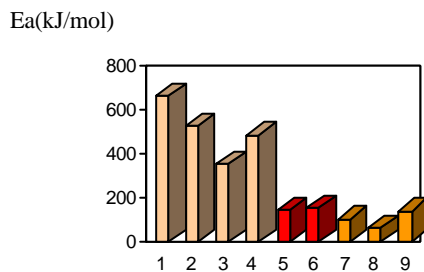
7.- DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

La comparació dels resultats obtinguts dels paràmetres cinètics a partir dels diferents mètodes diferencials i integrals aplicats a partir d'una i diverses corbes termogravimètriques es visualitza en les **figures 35A, 35B, 35C, 35D, 35E**. Els valors numèrics es presenten en les **taules 42 i 43**.

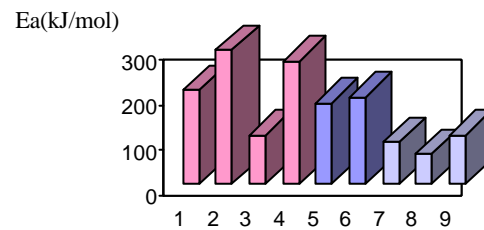
Fig.35.- Energies d'activació aparents calculades pels diferents mètodes integrals i diferencials a partir d'una i diverses corbes. Els nombres designats a l'eix de les x corresponen als diferents mètodes:

1. Mètodes diferencials T=ct	5. M. Kissinger
2. Mètodes diferencials C=ct	6. M. Friedman
3. Mètodes integrals ? T=ct	7. M. Diferencial eq. (11)
4. Mètodes integrals ? C=ct	8. M. Diferencial eq. (14)
	9.- M. Integral eq. (17)

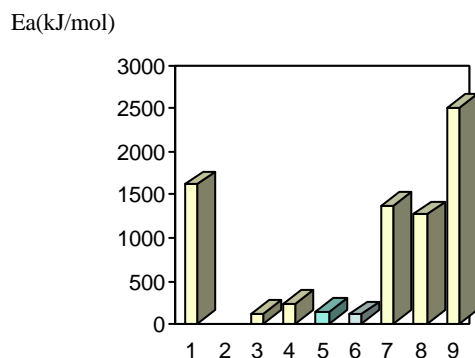
A) MEQUINENSA



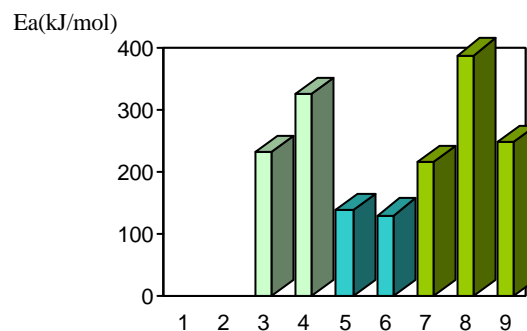
B) CAÑIZARA



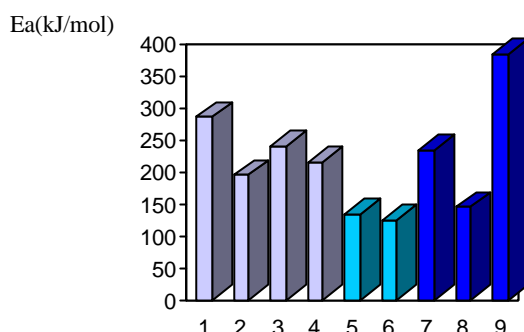
C) CALAF (2^{ON} PIC)



D) RIBESALBES-3



E) RIBESALBES-7



Per tal de poder comparar els resultats de les energies d'activació aparents obtingudes a partir dels mètodes basats en una i diverses corbes s'ha fet la mitjana de les energies d'activació a les velocitats de 5°C/min, 15°C/min i 25°C/min (taula 42). A la taula 43 es presenten els resultats de les energies d'activació obtingudes a partir de diverses corbes.

Taula 42.- Energies d'activació aparents mitjanes obtingudes a partir dels mètodes diferencials basats en les equacions (11) i (14) i l'integral basat en l'equació (17).

	Md _m (eq.11)	Md _m (eq.14)	Mi _m (eq.17)
Mequinensa	107.17	64.22	138.68
Cañizara	92.65	66.01	108.43
Calaf 1 ^{er} pic	87.34	n.c.	n.c.
Calaf 2 ⁿ pic	1380.21	1267.32	2502.65
Rib3	215.91	387.58	248.58
Rib7	233.86	145.23	383.98

n.c. no calculat

Taula 43.- Energies d'activació calculades a partir dels mètodes basats a partir de diferents corbes.

	Mètodes Diferencials		Mètode integrals		Mètodes diferencials p partir de Tmax.			
	T _{ct} eq. (22)	C _{ct} eq.(23)	? T _{ct} eq.(33)	? C _{ct} Eq.(34)	Kissinger Eq(26)		Friedman Eq.(29)	
Mequins.	660.88	518.43	349.76	484.14	147.75	n=1	158.29	n=1
Cañizara	207.18	298.25	107.44	273.44	179.25	n=1	191.52	n=1
Calaf 1 ^{er} pic	n.c.	127.77	n.c.	n.c.	93.00	n=1	96.47	n=8
Calaf 2 nd pic	1617.80	n.c.	119.30	234.44	146.55	n=3	108.7	n=1
Rib3	354.84	n.c.	231.26	325.28	139.79	n=1	131.20	n=1
Rib7	285.94	195.52	239.58	215.89	134.49	n=11	124.51	n=1

Observant les taules i figures anteriors s'arriba a les següents *conclusions*:

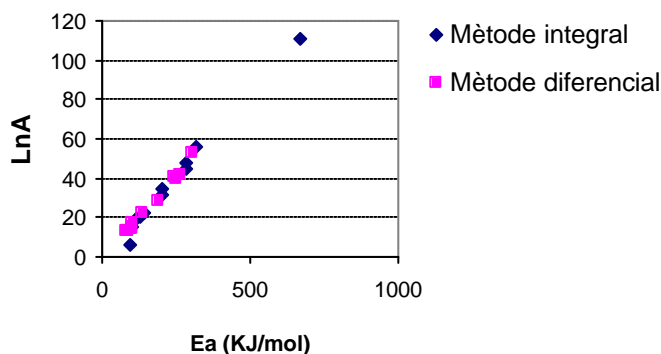
✂ Els resultats de l'energia d'activació obtinguts a partir d'una corba mitjançant els mètodes integral (eq.17) i diferencial (eq.11) estan en concordància excepte en el carbó de Calaf (2^{on} pic) i Ribesalbes-7 on la diferència és considerable. En la degradació corresponent al segon pic pel carbó de Calaf intervenen múltiples reaccions que fan que l'energia d'activació sigui tan alta i a la vegada tan poc representativa del valor real (Wilburn, 1999). Els valors relatius, però, coincideixen en el mètode diferencial (eq.11) i l'integral (eq.17) ja que pels carbons l'energia d'activació més alta correspon al carbó de Calaf (segon pic) seguit de Mequinensa i Cañizara; per les pissares Ribesalbes-7 té una energia d'activació més alta que Ribesalbes-3. Malgrat que de forma generalitzada és acceptable que els mètodes diferencials són més vàlids que els integrals és evident que la fiabilitat del mètode depèn del grau de desviació de les condicions de reacció predeterminades respecte les condicions reals de la reacció, de l'equip utilitzat i de la naturalesa de la reacció estudiada (Tanaka, 1995). Un exemple evident de la variació dels paràmetres cinètics segons l'equip utilitzat correspon als carbons de Mequinensa i Cañizara: emprant una termobalança Mettler M3 i calculant l'energia segons el mètode de Kissinger ens va resultar un valor de 207.85 kJ/mol i 309.84 kJ/mol per Mequinensa i Cañizara respectivament (Olivella, 1995). En la present tesi aquests valors han resultat ser 147.75 kJ/mol per Mequinensa i 179.24 kJ/mol per Cañizara.

La variació de l'energia d'activació i factor preexponencial amb la velocitat són expressats segons l'efecte compensació (Collett i Rand, 1980). En la **fig.36** es representa $\ln A$ vs. E_a obtinguts a les diferents velocitats d'escalfament pel mètode diferencial basat en l'equació (11) i l'integral basat en l'eq. (17). La recta de regressió corresponent a aquests valors és $\ln A = 0.173; E_a -12.46$ on E_a s'expressa en kJ/mol i A en min^{-1} .

Aquesta relació s'ha aplicat en totes les mostres menys en Calaf.

Si la inèrcia tèrmica es la mateixa pels resultats obtinguts significa que els valors són perfectament comparables ja que aquests estan afectats per igual.

Fig.36.- Relació $\ln A$ vs E_a pels mètodes diferencial (eq.11) i integral (eq.17) pels carbons de Mequinensa, Cañizara i les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3.



L'efecte compensació pot emprar-se per explicar les variacions relatives de les energies d'activació calculades a partir de diferents mètodes. Si els valors de E_a i A no estan afectats per la velocitat d'escalfament, els resultats obtinguts pels mètodes d'una i varies corbes basats en la mateixa equació haurien d'ésser els mateixos (Per exemple mètode diferencial eq.11 i mètode diferencial a $T=ct$ basat en l'eq.22. Una de les causes que fa que les energies d'activació calculades per l'eq.11 i l'eq.22 siguin tan diferents és que l'efecte compensació no afecta per igual en els dos mètodes.

☞ Els valors de les energies d'activació obtingudes pel mètode diferencial basat en l'equació (14) s'allunyen molt dels obtinguts pels altres mètodes, a més els coeficients de correlació a les diferents velocitats són baixos. Aquest mètode segons Popescu i Segal (1998) és el que té més fiabilitat ja que el valor del mètode és més alt respecte la resta; amb els resultats obtinguts es pot afirmar que el valor del mètode no és un paràmetre vàlid per establir la validesa d'un mètode ja que caldria aplicar algun factor que avalués el grau d'aproximació en el càlcul de les derivades.

☞ Les desviacions obtingudes dels paràmetres cinètics obtinguts a partir del punt on la temperatura és màxima ens informen sobre la variació dels paràmetres cinètics amb la velocitat. L'equació en la que es basa el mètode de Kissinger suposa una invariabilitat dels paràmetres on la conversió és màxima ($dA/dT = dE/dT$, $dn/dT = 0$), en canvi l'equació de Friedman no. És per això que les diferències obtingudes es poden atribuir a la variació dels paràmetres cinètics, en el punt on la conversió és màxima. Si s'observa la **taula 43**, els valors més diferents de les energies d'activació corresponen al carbó de Calaf en el segon pic i Ribesalbes-7, que malgrat obtenir valors semblants de l'energia d'activació els ordres de reacció són molt diferents. Per Ribesalbes-7 pel mètode de Kissinger, la variació dels paràmetres cinètics considerant $n=11$ o $n=1$ és molt poca: per $n=1$ $E_a = 142.31$ kJ/mol, $\ln A = 20.81$ amb $r^2 = 0.9995$; per $n = 11$, $E_a = 134.49$ kJ/mol, $\ln A = 18.82$ $r^2 = 1$. Així doncs perfectament es podria considerar $n = 1$ per Ribesalbes-7. Cal però destacar, que tant el mètode de Kissinger com el de Friedman no consideren la variació dels paràmetres cinètics amb la velocitat degut a l'efecte compensació. Aquesta variació pot modificar considerablement els paràmetres cinètics (E_a , $\ln A$ i n) a l'hora induir a interpretacions errònies. Més endavant es considerarà en quina mesura l'efecte compensació modifica els paràmetres cinètics quan s'avaluen a diferents velocitats.

☞ Els valors de les energies d'activació obtingudes pels mètodes diferencial i integral quan la conversió és constant són similars.

✍✍ Els valors de l'energia d'activació obtinguts a partir de diferents corbes són en general més alts que els obtinguts a partir d'una corba termogravimètrica, excepte en el carbó de Calaf on s'han obtingut valors molt més baixos. Aquestes diferències es veuen més acusades quan el mètode és diferencial a temperatura constant. El fet que els mètodes basats a partir de diverses corbes donin valors més alts respecte els obtinguts a partir d'una corba és consistent en estudis previs realitzats per alguns autors (Collett i Rand, 1980). Malgrat que aquests autors van obtenir valors més alts de l'energia d'activació confirmen la validesa d'aquests mètodes ja que en determinats carbons permeten obtenir més informació dels processos de piròlisi que els mètodes basats a partir d'una corba. Altres autors, mostren disconformitat amb els mètodes basats a partir de diverses corbes ja que no donen resultats coherents (Zsakó, 1996).

✍✍ Si es comparen els resultats obtinguts en la T_{max} amb els obtinguts a la conversió màxima (C_{max}) en el cas de les mostres de Ribesalbes, hom s'adona que les energies d'activació obtingudes pels mètodes de Kissinger i Friedman són considerablement més baixes que les obtingudes pels mètodes diferencials i integrals quan la conversió és màxima. En el cas de Ribesalbes-3, amb el mètode integral a partir de diverses corbes on $\gamma_c = c_t$ en l'interval on la conversió és màxima s'obté una $E_a = 247.83$ kJ/mol, en canvi pels mètodes de Kissinger i Friedman les energies són 139.79 kJ/mol i 131.20 kJ/mol respectivament. Per Ribesalbes-7 mitjançant el mètode diferencial a partir de diverses corbes basat a conversió constant s'obté una energia de 192.20 kJ/mol i per Kissinger i Friedman 134.49 kJ/mol i 124.51 kJ/mol. Pel carbó de Mequinensa, a partir del mètode integral a partir de diverses corbes, en l'interval on la conversió és màxima l'energia d'activació és 345.080 kJ/mol, i en canvi pels mètodes de Kissinger i Friedman resulten energies d'activació molt inferiors: 147.75 kJ/mol i 158.29 kJ/mol respectivament. En el cas de Cañizara, passa el mateix, en l'interval 40.0-50.0% on la conversió és màxima el valor de l'energia d'activació és 306.03 kJ/mol pel mètode integral, en canvi pels mètodes de Kissinger i Friedman s'obtenen valors de 179.25 kJ/mol i 191.52 kJ/mol respectivament. Una de les principals raons per les quals aquests mètodes basats a partir de diverses corbes donin valors més alts que la resta de mètodes és degut a l'efecte compensació que fa variar els paràmetres cinètics (amb la velocitat d'escalfament) suposadament constants en aquestes mètodes.

✍✍ Les energies d'activació calculades pel mètode diferencial basat en una corba s'aproximen força a l'integral obtingudes a partir de diverses corbes a increment de temperatura constant excepte en el cas de Mequinensa i Calaf (corresponent al segon pic) que donen valors molt més alts.

S'han calculat valors de l'energia d'activació pel carbó de Mequinensa de 660.888 kJ/mol pel mètode diferencial obtingut a partir de diverses corbes i 138 kJ/mol obtingut pel mètode integral a partir d'una corba.

☞☞ La mostra de Rib-7 és la que presenta els valors de l'energia d'activació més iguals en tots els mètodes.

☞☞ Els mètodes menys aproximats, o sigui que els valors difereixen més dels obtinguts respecte els altres són els diferencial a partir de vèries corbes i a partir d'una corba basat en l'eq. (14).

☞☞ Els mètodes més aproximats són el diferencial i l'integral a partir d'una corba confirmant estudis previs (Collett i Rand, 1980; Zsakó 1996).

En conclusió, s'ha realitzat un ampli estudi cinètic de diferents carbons i pissarres bituminoses del qual no hi ha referències prèvies per la quantitat de mètodes utilitzats i per l'aprofundiment en cada un d'ells. Com s'ha esmentat anteriorment sí hi ha referències prèvies d'estudis d'alguns mètodes cinètics per carbons (Kök i Okandan, 1996; Kök, 1997) però no hi ha referències d'estudis cinètics realitzats en pissarres bituminoses.