

## 6.-COMPARACIÓ DE RESULTATS : Tècniques XPS, ASTM i XANES

En la comparació dels resultats obtinguts entre les tècniques XPS, ASTM i XANES cal tenir en compte que són tècniques diferents i que es basen en principis físics diferents, per tant és lògic l'obtenció de resultats diferents. Les conclusions s'extreuen de les diferències obtingudes en les diferents tècniques. Com s'ha esmenat la tècnica XPS és una tècnica superficial i la resolució espectral no és tan precisa com la tècnica XANES degut l'amplitud dels pics són més amples i l'estretor de bandes d'energia. Pel contrari XANES és una tècnica que mesura l'interior de la mostra (*bulk*) i ofereix una resolució de pic més precisa (Harding *et al.*, 1996). D'altra banda la tècnica ASTM és una tècnica destructiva que determinarà les tres formes de sofre presents: sofre sulfat, pirític i orgànic en les mostres estudiades. Aquests percentatges es comparen amb els obtinguts per les tècniques XANES i XPS.

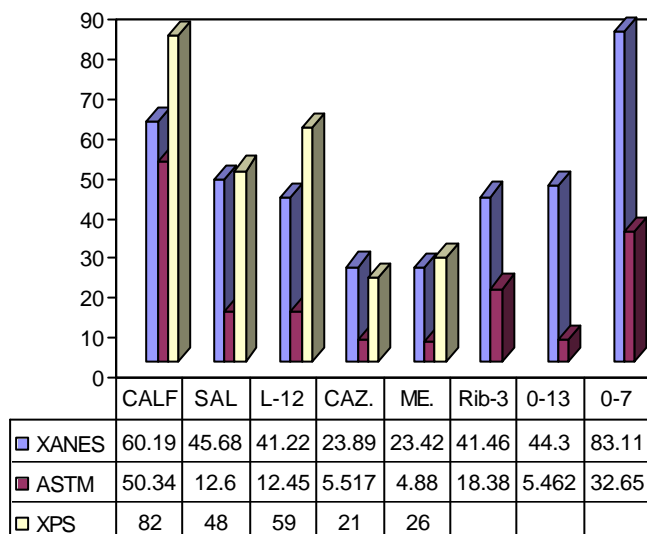
La comparació dels resultats tant qualitius com quantitius de les diferents formes de sofre a partir de les tècniques XPS, XANES i ASTM són els següents:

### SOFRE SULFAT I PIRÍTIC

Els percentatges de sofre sulfat calculats per les tècniques XPS i XANES estan en concordància pels carbons de Mequinensa, L-12 i Salomé (**fig.1**). La diferència d'energies d'enllaç del nivell S2p entre grups sulfònics i grups sulfats és 0.3 eV, per tant experimentament ambdues espècies donen lloc a pics solapats. Així doncs els pics associats a sulfats per la tècnica XPS es poden atribuir a una suma de sulfat i/o sulfonat. Pel contrari, la tècnica XANES permet diferenciar entre aquestes dues formes de sofre: pel carbó de Mequinensa la tècnica XPS ha quantificat un 26% de sulfat i la tècnica XANES un 23.4% de sulfat i un 14.2% de sulfonat; per Cañizara s'ha quantificat un 21% de sulfonat per XPS i un 11.9% de sulfonat i 23.9% de sulfat per XANES; per la Leonardita s'ha quantificat un 73% de sulfat per XPS i per la tècnica XANES s'ha s'obtingut un 40.9% de sulfat i un 23.1% de sulfonat. El sulfonats també s'han detectat en l'extracte húmich de la leonardita mitjançant la tècnica EPR (Ressonància Paramagnètica Electrònica) (Czechowski, 1999). Diversos autors afirmen que aproximadament un 41% del sofre orgànic present en sòls com la leonardita està en forma d'estersulfat (Fitzgerald, 1976). Tenint en compte aquesta referència cal pensar que una fracció important de sulfat present en la leonardita és en forma d'ester-sulfat. Cal tenir en compte que no tot el percentatge de sulfat està present en forma orgànica ja que l'anàlisi SEM-EDX ha detectat sulfat inorgànic (sulfat de calci) en la Leonardita.

Si s'ordenen de major a menor els percentatges de sulfats pels carbons estudiats per XANES i es comparen amb els obtinguts per ASTM s'observa que la disminució relativa és la mateixa en totes les mostres en els dos mètodes malgrat que els valors absoluts calculats per XANES són lleugerament superiors (**fig.1**).

**Fig.1.-** Comparació dels percentatges de sofre sulfat calculats per XPS, ASTM i XANES.

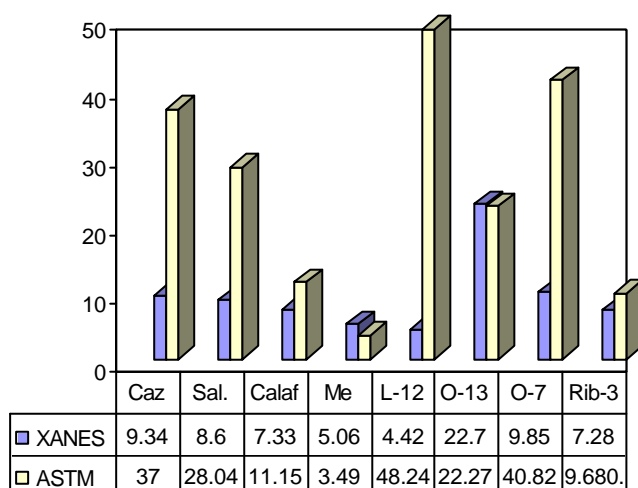


La forma sulfat calculada per ASTM és exclusivament inorgànica (Atkin *et al.*, 1995) i en canvi el calculat per XANES és la suma de sulfat inorgànic i orgànic (ester-sulfat). Així doncs per XANES s'han obtingut valors més elevats degut a la inclusió d'una part d'ester sulfat en el percentatge total de sofre sulfat. La presència d'estersulfat implica un augment del percentatge de sofre orgànic calculat per ASTM respecte el calculat per XANES ja que aquest últim percentatge no inclou la fracció de sofre orgànic en forma d'estersulfat.

D'altra banda, si es comparen els percentatges de pirita calculats per les tècniques ASTM i XANES, s'observa que les tècniques XANES i XPS subestimen considerablement el contingut en pirita i per tant això fa augmentar la proporció de sofre orgànic calculat per XANES (Mossman *et al.*, 1991; Zaback i Pratt, 1992; Eglinton *et al.*, 1994). Mitjançant la tècnica XANES no s'ha detectat pirita en la Leonardita malgrat que per anàlisi SEM-EDX consta la seva presència. Aquest fet també ha estat observat per mostres de Monterey a les quals no es va detectar pirita per la tècnica XANES, en canvi les anàlisis petrogràfiques confirmaven la seva presència (Eglinton *et al.*, 1994).

En les mostres de Cañizara, L-12, Salomé i Mequinensa, el contingut de pirita calculat per la tècnica XANES es molt inferior al determinat per ASTM (**fig.2**), per tant els percentatges de sofre orgànic calculats per XANES estan sobreestimats. El mateix passa amb la tècnica XPS que encara es sobreestimen més ja que al no detectar-se pirita i ser-hi present, el percentatge de pirita s'inclou en el percentatge global de sofre orgànic. En els carbons de Mequinensa i Salomé els percentatges de sofre orgànic calculats per ASTM són més elevats que els calculats per XANES; el fet que els percentatges de pirita calculats per ASTM (24.33% per Mequinensa i 28.04% per Salomé) siguin superiors als calculats per XANES (5.06% per Mequinensa i 8.6 % per Salomé) indica que els percentatges reals de sofre orgànic calculats per XANES s'han de corregir. Això vol dir que les diferències entre el sofre orgànic calculat per ASTM i XANES serien més grans. Per tant, en els percentatges de sofre orgànic calculats per ASTM en els carbons de Mequinensa i Salomé possiblement hi estaria inclòs una fracció de percentatge en forma d'ester-sulfat.

**Fig.2.-** Percentatges de sofre pirític calculats per ASTM i XANES.



Si es té en compte que el percentatge de pirita calculat per XANES resulta subestimat i que la diferència entre el sofre pirític calculat per ASTM i XANES implica un augment del sofre orgànic calculat per XANES, es pot obtenir el sofre orgànic real ( $S_{\text{org.real}}$ ).

D'altra banda, la diferència entre el sofre sulfat calculat per XANES (inorgànic + orgànic) i el calculat per ASTM (sofre sulfat inorgànic) en resulta el sofre sulfat en forma orgànica.

Aquesta diferència ha de ser la mateixa que l'obtinguda entre el sofre orgànic calculat per ASTM (que inclou el sofre orgànic en forma d'ester sulfat) i el sofre orgànic real (corregit de la pirita) calculat per XANES. Així doncs, tenint en compte aquestes consideracions es poden diferenciar i quantificar els percentatges de sofre sulfat orgànic i inorgànic:

### *SALOMÉ*

La diferència entre els percentatges de pirita calculats pels dos mètodes és:

$[S_{\text{pirític}}\text{ASTM}] - [S_{\text{pirític}}\text{XANES}] = 28.04 - 8.6 = 19.4\%$ . Aquest percentatge és el que resulta sobreestimat del sofre orgànic calculat per XANES, per tant per el sofre orgànic real és:

$$[S_{\text{org}}\text{realXANES}] = 45.71 - 19.44 = 26.3\%$$

$$[S_{\text{org}}\text{ASTM}] - [S_{\text{org}}\text{XANES}] = 59.34 - 26.27 = 33\% \text{ (Sofre sulfat en forma orgànica)}$$

$$[S_{\text{sulfat}}\text{XANES}] - [S_{\text{sulfat}}\text{ASTM}] = 45.68 - 12.6 = 33\% \text{ (Sofre sulfat en forma orgànica)}$$

Per tant aproximadament un **33%** de sulfat és en **forma orgànica** i un **12.6%** en **forma inorgànica**

### *MEQUINENSA*

Si es consideren semblants els percentatges de pirita calculats pels dos mètodes, la diferència entre els percentatges de sofre orgànic serà.

$$[S_{\text{org}}\text{ASTM}] - [S_{\text{org}}\text{XANES}] = 91.62 - 71.49 = 20.1\%$$

$$[S_{\text{sulfat}}\text{XANES}] - [S_{\text{sulfat}}\text{ASTM}] = 23.42 - 4.88 = 18.5\%$$

Per tant s'obtenen percentatges semblants, així doncs aproximadament un **20 %** de sulfat pot estar present en **forma orgànica** i un **3%** en **forma inorgànica**

### *CALAF*

La diferència entre els percentatges de pirita calculats és:

$$[S_{\text{pirític}}\text{ASTM}] - [S_{\text{pirític}}\text{XANES}] = 11.15 - 7.33 = 3.82\%$$

Aquest percentatge sobreestima el sofre orgànic calculat per XANES de manera que el sofre orgànic real serà:

$$[\text{Sorgreal XANES}] = 32.46 - 3.82 = 28.64\%$$

$$[\text{SorgASTM}] - [\text{Sorg XANES}] = 38.49 - 28.64 = \mathbf{9.8\%}$$

$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 60.19 - 50.34 = \mathbf{9.8\%}$$

Per tant aproximadament un **10%** de sulfat és en **forma orgànica** i un **50%** en **forma inorgànica**.

### *L-12*

La diferència de percentatges de pirita calculats són:

$$[\text{SpiríticASTM}] - [\text{SpiríticXANES}] = 48.24 - 4.42 = 43.8\%$$

$$[\text{Sorgreal XANES}] = 54.34 - 43.82 = 10.52\%$$

$$[\text{Sorg ASTM}] - [\text{SorgrealXANES}] = 39.29 - 10.52 = \mathbf{28.8\%}$$

$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 41.22 - 12.45 = \mathbf{28.8\%}$$

Per tant un **28.8%** està present en forma **d'ester sulfat** i **12.4%** en forma **sulfat inorgànic**.

### *CAÑIZARA*

La diferència de percentatges de pirita calculats és:

$$[\text{SpiríticASTM}] - [\text{Spirític XANES}] = 36.553 - 9.34 = 27.2\%$$

$$[\text{SorgrealXANES}] = 66.74 - 27.21 = 39.5\%$$

$$[\text{Sorg ASTM} - \text{SorgXANES}] = 57.93 - 39.53 = \mathbf{18.4\%}$$

$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 23.89 - 5.517 = \mathbf{18.4\%}$$

Per tant un **18.4%** és en forma **d'ester sulfat** i un **5.49%** en **forma inorgànica**.

### *RIBESALBES-3*

Els percentatges considerats de la pissarra de Ribesalbes són sense tenir en compte els carbonats.

La diferència entre els percentatges de pirita és:

$$[\text{Spirític ASTM}] - [\text{Spirític XANES}] = 9.68 - 7.28 = 2.4\%$$

$$[\text{Sorgreal XANES}] = 51.8 - 2.4 = 49.4\%$$

$$[\text{Sorg ASTM}] - [\text{Sorg XANES}] = 71.92 - 49.4 = \mathbf{22.5\%}$$

$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 41.46 - 18.38 = \mathbf{23.1\%}$$

Per tant aproximadament un **23%** és en forma **d'ester sulfat** i un **20%** en forma de **sulfat inorgànic**.

### *ORGANYÀ-13*

Els percentatges de pirita calculats per Organyà-13 són semblants, per tant el sofre orgànic calculat per XANES no resulta sobreestimat.

$$[\text{Sorg ASTM}] - [\text{Sorg XANES}] = 72.26 - 32.95 = \mathbf{39.3\%}$$

$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 44.3 - 5.46 = \mathbf{38.8\%}$$

Per tant un **39%** en forma d'**estersulfat** i un **5%** en forma de **sulfat inorgànic**.

### *ORGANYÀ-7*

Els percentatges de pirita calculats presenten una diferència considerable:

$$[\text{Spirític ASTM}] - [\text{Spirític XANES}] = 40.81 - 9.85 = 30.96\%$$

Aquest percentatge és el que sobreestima el sofre orgànic, però el percentatge de sofre orgànic només es quantifica en un 7.03%, per tant algun error hi ha en la determinació d'alguna de les formes de sofre.

Si es suposa correcta la diferència de percentatges de sofre sulfat calculats:

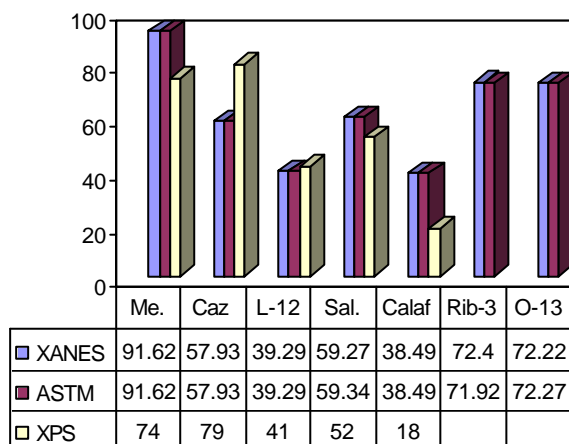
$$[\text{Sulfat XANES}] - [\text{Sulfat ASTM}] = 83.11 - 32.65 = 50.46\%$$

Així doncs aproximadament un **50%** estaria present en forma **d'ester sulfat** i un **30%** en forma **inorgànica**.

### SOFRE ORGÀNIC

Si es tenen en compte els percentatges de sofre orgànic en forma d'ester sulfat calculats anteriorment i es sumen conjuntament amb aquests percentatges els obtinguts de les altres formes de sofre (di-polisulfurs, sofre elemental, sulfurs-tiolats, tiofens, sulfòxids i sulfonats) s'obtenen els resultats de la **fig. 3**.

**Fig.3.-** Comparació dels percentatges del sofre orgànic obtinguts per ASTM, XPS i XANES.

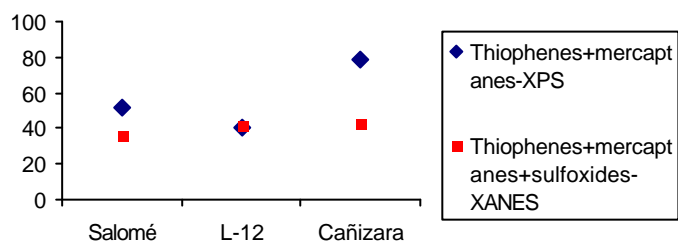


En la **figura 3** s'observa que els percentatges de sofre orgànic calculats per XANES i ASTM són quantitativament iguals. Els resultats del sofre orgànic per XPS coincideixen en L-12 i Salomé, sent lleugerament diferents per la resta. Aquestes diferències queden justificades en l'estudi comparatiu de les diferents formes de sofre orgànic detectades per XPS i XANES.

Així doncs, comparant els percentatges calculats per les diferents formes de sofre orgànic obtingudes per les tècniques XPS i XANES s'obtenen les següents conclusions:

?? Si es comparen els percentatges de *tiofens+ mercaptans* obtinguts per les dues tècniques s'observen valors semblants pel carbó de L-12 (**fig.4**). Per Salomé el valor obtingut per XPS és lleugerament superior possiblement a la no quantificació de sulfòxids. En el cas de Cañizara passa el mateix ja que no s'ha detectat per XPS una fracció de sulfat i/o sulfonat i els sulfòxids. En la tècnica XPS no s'ha utilitzat com a patró els sulfòxids de manera que aquests es poden incloure en els tiofens ja que les posicions dels pics són molt a prop.

**Fig.4.-** Percentatges de *tiofens+mercaptans* calculats per XPS i *tiofens+mercaptans+sulfòxids* calculats per XANES.



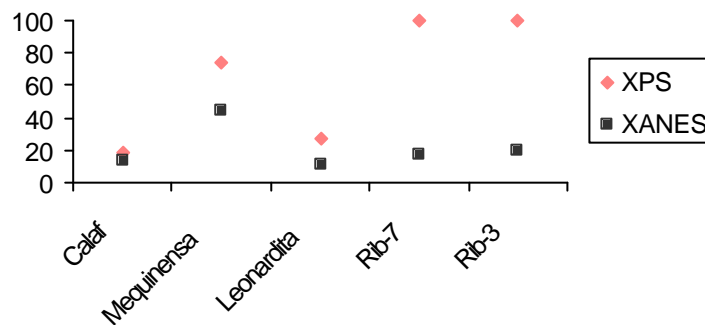
?? Per quantificar el percentatge d'*organosulfurs* per mitjà de la tècnica XPS s'ha utilitzat com a patró el polifenil sulfur (associat als sulfurs aromàtics). La posició d'aquest pic és pràcticament la mateixa que l'associada als sulfurs alifàtics i els di/polisulfurs. Per tant el model de polifenil sulfur inclou la quantificació d'organosulfurs com polisulfurs-sulfurs/tiolats. Si es comparen els percentatges d'organosulfurs (polisulfurs+sulfurs+tiolats) quantificats per XANES i XPS (corresponent al model A, **taula 5**) s'observen valors semblants pel carbó de Calaf (**fig.5**). El fet que els valors calculats per XPS siguin lleugerament superiors als calculats per XANES és degut en primer lloc a la no detecció d'algunes funcions orgàniques de sofre que fa que altres percentatges augmentin i d'altra banda a la no detecció de pirita per part de la tècnica XPS que sobreestima més els percentatges de sofre orgànic. Per exemple en el carbó de Mequinensa no s'ha quantificat una fracció dels sulfonats i/o sulfats i sulfòxids; en la Leonardita s'ha quantificat un 20.1% de tiofens per la tècnica XANES i en canvi no s'han quantificat per XPS.



La diferència entre els pics associats als organosulfurs i als tiofens és molt petita (0.3 eV) podent produir pics solapats; per tant el 27% quantificat com a organosulfurs (XPS) per la Leonardita també podria incloure un percentatge atribuït a tiofens. Si es comptabilitza la suma de tiofens+ polisulfurs+ sofre elemental és igual a 31.2%. Per tant la proximitat d'aquests valors fa que la tècnica XANES ofereixi una millor resolució d'espècies.

Els valors més dispars corresponen a Ribesalbes 3 i 7. Mentre que la tècnica XANES hi detecta aproximadament un 20% d'organosulfurs (en forma de polisulfurs) i aproximadament un 60% de sofre sulfat i tiofènic, la tècnica XPS detecta el 100% d'organosulfurs. Així doncs, la tècnica XANES ofereix una diferenciació en les espècies de sofre més acurada que la tècnica XPS.

**Fig.5.-** Percentatges d'organosulfurs quantificats per XPS i XANES.



**Cal destacar** la importància d'aquest estudi ja que no es coneixen referències prèvies d'estudis que aprofundeixin tant en l'estudi i comparació qualitativa i quantitativa de les diferents formes de sofre obtingudes per mitjà de mètodes destructius i no destructius. També, no es coneixen referències prèvies de l'estudi del sofre en pissarres bituminoses. Així doncs, malgrat tractar-se de mètodes basats en principis físics diferents es pot establir una comparació entre els diferents mètodes amb fiabilitat.