

# **SORBENTES REGENERABLES BASADOS EN Au/C PARA LA RETENCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS**

**Autor: Enrique García Díez**

**Titulación: Ingeniería Química**

**Centro: Centro Politécnico Superior**

**Universidad: Universidad de Zaragoza**

**Directores:** Dr. Roberto Juan Mainar  
Dra. M<sup>a</sup> Teresa Izquierdo Pantoja



**Área:** Ciencia y Tecnologías Químicas  
**Dptos.:** Procesos Químicos y Nanotecnología  
Energía y Medioambiente



**Ponente:** Dr. D. Javier Herguido Huerta



**Área:** Ingeniería Química  
**Dpto.:** Ingeniería Química y Tecnologías del  
Medio Ambiente





*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:*

*El Dr. Roberto Juan Mainar y a la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Izquierdo Pantoja por dirigirme en este proyecto. Por enseñarme tanto, por mostrar la confianza que han mostrado en mí y en mí trabajo y por darme libertad de actuación en el desarrollo de este Proyecto.*

*Al Dr. Javier Hergido Huerta por aceptar ser mi ponente en este Proyecto.*

*A Diego por acogerme en el laboratorio, por ayudarme en todo lo que hacía falta y por compartir las sesiones de preparación tan monótonas que permitía que fueran más fáciles de llevar.*

*A las chicas del Instituto de Carboquímica, Alicia, Ana, Araceli y María por acogerme y tratarme de la manera tan estupenda que lo han hecho.*

*A Iñaki por la gran labor que ha hecho en las sesiones de microscopía, ya que sin ellas no habría sido posible la realización de este proyecto y estar disponible siempre que hacía falta.*

*A todos mis amigos de la carrera, que desde el primer día que nos conocimos hemos compartido grandes momentos, donde hemos sufrido juntos, aquellas tardes de estudio en la biblioteca, y donde hemos disfrutado, desde las tardes tomando una cerveza y jugando a las cartas hasta las noches tomando una copa.*

*A mis amigos que conozco de toda la vida por las quedadas que hacemos todos los viernes y en las que disfrutamos como el primer día.*

*A toda mi familia, en especial a mis padres por aguantarme, exigirme y apoyarme en los momentos difíciles.*

*A todos ellos gracias.*



## SORBENTES REGENERABLES PARA LA RETENCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS

### RESUMEN

El presente Proyecto ha sido desarrollado en el Instituto de Carboquímica, CSIC, en el marco del proyecto de investigación “Monolitos de carbono para aplicaciones medioambientales: captura de mercurio con sorbentes regenerables”, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

El objetivo de este Proyecto es el desarrollo de sorbentes regenerables basados en Au/C para la eliminación de mercurio en fase gas.

Se han preparado y caracterizado diferentes soportes de material carbonoso a partir de monolitos de carbono comerciales, a los cuales se les aplicó diferentes tratamientos que permitieron la modificación de su química superficial, concretamente un tratamiento de oxidación, para favorecer la deposición de oro. La deposición de oro sobre los soportes se ha llevado a cabo a partir de sal de oro siguiendo dos metodologías diferentes: i) reducción directa del Au sobre el soporte y ii) deposición de oro coloidal. Se pretende conseguir la deposición de partículas de oro de tamaño nanométrico.

Una vez depositado el oro nanoparticulado, se caracterizaron mediante diferentes técnicas para determinar las condiciones óptimas de deposición de oro, en cuanto a distribución y tamaño de partícula, y repetitividad de su preparación.

De esta forma, se obtuvieron tres grupos de sorbentes diferentes: i) Sorbentes con una elevada cantidad de oro depositada, (denominados de alta concentración), ii) Sorbentes con una cantidad intermedia de oro depositado con un tamaño de partícula inferior al caso anterior (denominados de media concentración), y iii) Sorbentes con baja cantidad de oro depositada, que mostraron una homogénea distribución de las partículas de oro con un pequeño tamaño de las mismas.

Se evaluó la capacidad de retención de mercurio de estos sorbentes a 120 °C y una velocidad espacial de 250000 h<sup>-1</sup>, con una concentración inicial de mercurio de 200 µg/m<sup>3</sup>. Los experimentos de retención se llevaron a cabo por duplicado para los tres tipos de sorbentes estudiados, obteniéndose para el caso más favorable una retención de 50 µg Hg/g de sorbente (50mg Hg/g Au).

Paralelamente, se realizó un estudio de regenerabilidad con el objetivo de obtener la temperatura óptima para realizar la regeneración de los sorbentes agotados por la retención de mercurio, obteniéndose un valor de 220 °C, muy inferior que con otros tipos de sorbentes utilizados.

Los sorbentes se sometieron a varios ciclos de retención-regeneración, evaluando después de cada ciclo la capacidad de retención de mercurio. Se observó una elevada repetitividad en los ciclos para todos los grupos de sorbentes evaluados, indicando que la capacidad de retención del sorbente no se ve afectada de forma significativa después de varios ciclos de retención-regeneración.



## ABREVIATURAS

Ton	Tonelada
ppb	Partes por billón, en peso $\equiv$ mg/Kg
MTon	Millón de toneladas
MW	Mega vatios
ng	Nanogramo, $10^{-9}$ g
$\mu$ g	Microgramo, $10^{-6}$ g
ppm	Partes por millón, en peso $\equiv$ mg/g
$\mu$ g/N·m <sup>3</sup>	Nanogramo en un metro cúbico medido en condiciones normales
FGD	Fuel gas desulfuration / Desulfuración de gases
ESP/FF	Electrostatic filters / Filtros electrostáticos
SCR	Specific catalitic reduction / Reducción catalítica específica
CA	Carbón activado
$\mu$ m	Micrómetro, $10^{-6}$ m
Br-CA	Sorbente basado en Carbón activado con Bromo depositado
nm	Nanómetro, $10^{-9}$ m
MC	Monolito de carbono
IR	Infrarrojo / Espectrometría de infrarrojo
TPD	Temperature programed desorption / Desorción a temperatura programada para seguir la emisión de CO y CO <sub>2</sub> de los soportes.
Hg-TPD	Temperature programed mercury desorption / Desorción a temperatura programada del Hg previamente retenido en soporte y/o sorbente
BET	Brunauer Emmett Teller / Análisis de área específica
SEM-EDX	Energy dispersive X-ray analyzing system / Análisis mediante microscopía electronica de barrido
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy / Emisión de campo microscópico electrónico de barrido
PNUMA	Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente
ONU	Organización de Naciones Unidas
EPA	Environmental Protection Agency / Agencia de protección medioambiental
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical emission spetrometrer / Plasma de acoplamiento inductivo - espectroscopía de emisión óptica
MFC	Mass Flow Controller / Controlador de flujo másico
BJH	Barrett Joyner Halenda / Análisis de volumen de poro



## Índice de contenido

<i>RESUMEN</i> .....	<i>I</i>
<i>ABREVIATURAS</i> .....	<i>III</i>
<i>Índice de contenido</i> .....	<i>V</i>
<i>Índice de tablas</i> .....	<i>VII</i>
<i>Índice de figuras</i> .....	<i>VIII</i>
<b>1.INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 EL MERCURIO EN LA NATURALEZA .....	1
1.1.1 <i>Ciclo del Mercurio</i> .....	2
1.1.2 <i>Toxicidad del mercurio</i> .....	3
1.2 EMISIONES ANTROPOGÉNICAS .....	3
1.2.1 <i>Emisiones mundiales de mercurio</i> .....	4
1.2.2 <i>Regulación de las emisiones de mercurio</i> .....	5
1.3 TÉCNICAS DE CONTROL .....	6
1.3.1 <i>Inyección de Carbón activado (CA)</i> .....	6
1.3.2 <i>Sorbentes no carbonosos</i> .....	7
1.3.3 <i>Amalgamación</i> .....	7
<b>2.OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
<b>3.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>11</b>
3.1 MATERIALES DE PARTIDA Y CARACTERIZACIÓN .....	11
3.2 PREPARACIÓN DE SOPORTES Y CARACTERIZACIÓN .....	11
3.3 PREPARACIÓN DE SORBENTES Y CARACTERIZACIÓN .....	11
3.3.1 <i>Reducción directa</i> .....	11
3.3.2 <i>Reducción previa a la deposición, oro coloidal</i> .....	12
3.4 RETENCIÓN DE MERCURIO .....	14
3.5 ESTUDIO DE LA REGENERABILIDAD DEL SORBENTE .....	15
<b>4.RESULTADOS</b> .....	<b>17</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES .....	17
4.1.1 <i>Espectroscopía de infrarrojo</i> .....	17
4.1.2 <i>Desorción a temperatura programada</i> .....	18
4.1.3 <i>Ánálisis elemental</i> .....	19
4.1.4 <i>Superficie específica BET</i> .....	19
4.2 CARACTERIZACIÓN DE SORBENTES.....	20
4.2.1 <i>FE-SEM</i> .....	20
4.2.2 <i>Ánálisis SEM-EDX</i> .....	24
4.2.3 <i>Ánálisis químico</i> .....	25
4.3 RETENCIÓN DE MERCURIO .....	25
4.3.1 <i>Experimentación con blancos</i> .....	25
4.3.2 <i>Estudio de la retención de mercurio por parte de los sorbentes con oro depositado</i> .....	28
4.3.3 <i>Estudio de la regenerabilidad</i> .....	31
4.3.4 <i>Ciclos de retención – regeneración</i> .....	32
<b>5.CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO</b> .....	<b>37</b>
5.1 CONCLUSIONES .....	37
5.2 TRABAJO FUTURO A DESARROLLAR .....	37
<b>6.REFERENCIAS</b> .....	<b>39</b>

<i>ANEXO I. Técnicas de análisis .....</i>	43
<i>ANEXO II. Oxidación con ácido nítrico de los monolitos: optimización. ....</i>	51
<i>ANEXO III. Trabajo de laboratorio .....</i>	55
<i>ANEXO IV. Caracterización de sorbentes de alta concentración mediante FE-SEM .....</i>	59
<i>ANEXO V. Caracterización de sorbentes de media concentración mediante FE-SEM .....</i>	63
<i>ANEXO VI. Caracterización de sorbentes de baja concentración mediante FE-SEM .....</i>	73
<i>ANEXO VII. Caracterización de sorbentes con oro coloidal mediante FE-SEM....</i>	83
<i>ANEXO VIII. Análisis SEM-EDX.....</i>	99
<i>ANEXO IX. Instalación experimental para ensayos de retención de mercurio....</i>	121
<i>ANEXO X. Curvas de ruptura .....</i>	127

## Índice de tablas

<i>TABLA 1-1.- EMISIONES ANUALES DE MERCURIO A LA ATMÓSFERA DEBIDAS A FUENTES NATURALES .....</i>	1
<i>TABLA 1-2.- EMISIONES ANUALES DE MERCURIO A LA ATMÓSFERA DEBIDAS A FUENTES ANTROPOGÉNICAS. ....</i>	2
<i>TABLA 1-3.- PRODUCTOS CONTAMINANTES Y SUS CANTIDADES ANUALES RESULTANTES DE LA COMBUSTIÓN DE CARBÓN EN UNA CENTRAL TÉRMICA. ....</i>	3
<i>TABLA 4-1.- VALOR DEL ÁREA INTEGRADA EN CADA BANDA DE CADA MONOLITO, ORIGINAL Y OXIDADO. ....</i>	17
<i>TABLA 4-2.- CANTIDADES DE CO Y CO<sub>2</sub> LIBERADAS EN LAS TPDs Y EL PORCENTAJE DE OXÍGENO ASOCIADO A DICHOS VALORES. ....</i>	18
<i>TABLA 4-3.- VALOR PORCENTUAL DEL CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO, AZUFRE Y OXÍGENO PRESENTE EN UN MONOLITO ORIGINAL Y EN UNO OXIDADO. ....</i>	19
<i>TABLA 4-4.- SUPERFICIE ESPECÍFICA (S<sub>BET</sub>) Y VOLUMEN TOTAL DE LOS POROS (V<sub>P</sub>) Y DE LOS MESOPOROS (V<sub>MESO</sub>) DE UN MONOLITO ORIGINAL Y UN MONOLITO OXIDADO. ....</i>	19
<i>TABLA 4-5.- ÁREA RECUBIERTA Y ESFERICIDAD MEDIA DE LAS PARTÍCULAS EN LOS TRES DIFERENTES TIPOS DE SORBENTES. ....</i>	22
<i>TABLA 4-6.- PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE LOS CANALES EN LOS DIFERENTES SORBENTES ELEGIDOS PARA LA RETENCIÓN DE MERCURIO. ....</i>	24
<i>TABLA 4-7.- CONCENTRACIONES DE Au EN CADA UNO DE LOS DISTINTOS TIPOS DE SORBENTES A EVALUAR. ....</i>	25
<i>TABLA 4-8.- CANTIDAD DE MERCURIO RETENIDO POR GRAMO DE SORBENTE Y POR GRAMO DE ORO DEPOSITADO EN DOS MONOLITOS DE CADA CASO EVALUADO. ....</i>	30
<i>TABLA 4-9.- CANTIDADES DE MERCURIO RETENIDO EN CADA CICLO DE RETENCIÓN-REGENERACIÓN PARA LOS TRES SORBENTES EVALUADOS. ....</i>	34
<i>TABLA AI - 1.- CORRESPONDENCIA DEL NÚMERO DE ONDA DEL ESPECTRO INFRARROJO DE DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES. ....</i>	44
<i>TABLA AII- 1.- VALORES DEL ÁREA INTEGRADA DE CADA UNO DE LOS ESPECTROS EN LAS DOS ZONAS A ESTUDIAR, 1700 CM<sup>-1</sup> Y 1100 CM<sup>-1</sup> Y EL PORCENTAJE DE OXÍGENO DEDUCIDO DEL ANÁLISIS ELEMENTAL. ....</i>	52
<i>TABLA AII- 2.- PORCENTAJES EN PESO DE CARBONO, HIDROGENO, NITRÓGENO Y OXÍGENO Y LA RELACIÓN DE O/C PARA CADA UNO DE LOS DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO EN LOS QUE REALIZO EL BAÑO CON AGUA DESTILADA. ....</i>	54
<i>TABLA AVIII- 1.- PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE TRES CANALES DEL SORBENTE 1 DE ALTA CONCENTRACIÓN. ....</i>	99
<i>TABLA AVIII- 2.-PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE TRES CANALES DEL SORBENTE 2 DE ALTA CONCENTRACIÓN. ....</i>	99
<i>TABLA AVIII- 3.- PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE DOS CANALES DEL SORBENTE 1 DE MEDIA CONCENTRACIÓN. ....</i>	106

<i>TABLA AVIII- 4.-PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE DOS CANALES DEL SORBENTE 2 DE MEDIA CONCENTRACIÓN.....</i>	106
<i>TABLA AVIII- 5.- PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE DOS CANALES DEL SORBENTE 1 CON ORO COLOIDAL.....</i>	113
<i>TABLA AVIII- 6.-PORCENTAJES EN PESO DE ORO EN LA SUPERFICIE DE DOS CANALES DEL SORBENTE 2 CON ORO COLOIDAL.....</i>	113
<i>TABLA AX- 1.- CANTIDAD DE MERCURIO DESORBIDO EN PROCESO DE DESORCIÓN EN LOS TRES TIPOS DISTINTOS DE SORBENTES EVALUADOS.....</i>	131
<i>TABLA AX- 2.- COMPARACIÓN DE LA CANTIDAD DE MERCURIO RETENIDA INICIALMENTE Y EN CADA CICLO Y LA CANTIDAD DE MERCURIO DESORBIDA EN LA DESORCIÓN QUE LE SIGUE A LA RETENCIÓN.....</i>	132

## Índice de figuras

<i>FIGURA 1-1.- CANTIDAD PORCENTUAL DE LOS ESTADOS DEL MERCURIO EN LA ATMÓSFERA .....</i>	1
<i>FIGURA 1-2.- CICLO DEL MERCURIO.....</i>	2
<i>FIGURA 1-3.- CONTRIBUCIÓN A LAS EMISIONES ANTROPOGÉNICAS EN LAS DISTINTAS ZONAS GEOGRÁFICAS DEL PLANETA .....</i>	4
<i>FIGURA 3-1.- MONOLITOS DE CARBONO.....</i>	11
<i>FIGURA 3-2.- INSTALACIÓN PARA LA DEPOSICIÓN DE ORO EN LOS SOPORTES CARBONOSOS .....</i>	12
<i>FIGURA 3-3.- PLANTA DE SIMULACIÓN INDUSTRIAL PARA LA RETENCIÓN DE MERCURIO .....</i>	14
<i>FIGURA 4-1.- IR DEL MONOLITO ORIGINAL Y DEL MONOLITO OXIDADO CON ÁCIDO NÍTRICO....</i>	17
<i>FIGURA 4-2.- CURVAS DE TPD DE UN MONOLITO ORIGINAL Y UN MONOLITO OXIDADO.....</i>	18
<i>FIGURA 4-3.- PARTÍCULAS DE ORO EN UNO DE LOS EXTREMOS DEL SORBENTE DE ALTA CONCENTRACIÓN.....</i>	20
<i>FIGURA 4-4.- PARTÍCULAS DE ORO EN ZONA CENTRAL DEL SORBENTE DE ALTA CONCENTRACIÓN.....</i>	20
<i>FIGURA 4-5.- PARTÍCULAS DE ORO EN UNO DE LOS EXTREMOS DEL SORBENTE DE MEDIA CONCENTRACIÓN.....</i>	21
<i>FIGURA 4-6.- PARTÍCULAS DE ORO EN ZONA CENTRAL DEL SORBENTE DE MEDIA CONCENTRACIÓN.....</i>	21
<i>FIGURA 4-7.- PARTÍCULAS DE ORO EN UNO DE LOS EXTREMOS DEL SORBENTE CON ORO COLOIDAL DEPOSITADO.....</i>	22
<i>FIGURA 4-8.- PARTÍCULAS DE ORO EN ZONA CENTRAL DEL SORBENTE CON ORO COLOIDAL DEPOSITADO. ....</i>	22
<i>FIGURA 4-9.- DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LAS PARTÍCULAS POR LOS DIFERENTES TAMAÑOS Y POR EL ÁREA DE ÉSTAS EN LOS SORBENTES DE ALTA CONCENTRACIÓN. ....</i>	23

---

<i>FIGURA 4-10.- DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LAS PARTÍCULAS POR LOS DIFERENTES TAMAÑOS Y POR EL ÁREA DE ÉSTAS EN LOS SORBENTES DE MEDIA CONCENTRACIÓN.....</i>	23
<i>FIGURA 4-11.- DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LAS PARTÍCULAS POR LOS DIFERENTES TAMAÑOS Y POR EL ÁREA DE ÉSTAS EN LOS SORBENTES DE CON ORO COLOIDAL.....</i>	24
<i>FIGURA 4-12.- GRADO DE SATURACIÓN DE UN MONOLITO ORIGINAL Y UN MONOLITO OXIDADO EN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO.....</i>	26
<i>FIGURA 4-13.- GRADO DE SATURACIÓN DE UN MONOLITO ORIGINAL Y UN MONOLITO OXIDADO REDUCIDOS EN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO.....</i>	26
<i>FIGURA 4-14.- TPD DEL MONOLITO OXIDADO AGOTADO POR LA ADSORCIÓN DE MERCURIO...</i>	27
<i>FIGURA 4-15.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES DE ALTA CONCENTRACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO.....</i>	28
<i>FIGURA 4-16.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES DE MEDIA CONCENTRACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO.....</i>	29
<i>FIGURA 4-17.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES CON ORO COLOIDAL EN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO. ....</i>	29
<i>FIGURA 4-18.- CANTIDAD DE MERCURIO DESORBIDO EN LOS TRES DIFERENTES SORBENTES A EVALUAR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO.....</i>	31
<i>FIGURA 4-19.- CURVAS DE RUPTURA PARA UN SORBENTE DE ALTA CONCENTRACIÓN EN CADA UNO DE LOS CICLOS DE RETENCIÓN-REGENERACIÓN COMPARADA CON LA DE RETENCIÓN INICIAL DE MERCURIO. ....</i>	32
<i>FIGURA 4-20.- CURVAS DE RUPTURA PARA UN SORBENTE DE MEDIA CONCENTRACIÓN EN CADA UNO DE LOS CICLOS DE RETENCIÓN-REGENERACIÓN COMPARADA CON LA DE RETENCIÓN INICIAL DE MERCURIO. ....</i>	33
<i>FIGURA 4-21.- CURVAS DE RUPTURA PARA UN SORBENTE CON ORO COLOIDAL EN CADA UNO DE LOS CICLOS DE RETENCIÓN-REGENERACIÓN COMPARADA CON LA DE RETENCIÓN INICIAL DE MERCURIO. ....</i>	33
<i>FIGURA AI - 1.- ESPECTRÓMETRO DE INFRARROJO.....</i>	43
<i>FIGURA AI - 2.- GRUPOS FUNCIONALES, COMPUESTO QUE SE PRODUCE A PARTIR DE CADA UNO DE ELLOS Y EL RANGO DE TEMPERATURAS A LA QUE SE PRODUCE LA DESCOMPOSICIÓN. .</i>	45
<i>FIGURA AI - 3.- ANALIZADOR CARLO ERBA 1108 Y ANALIZADOR TERMO FLASH 1112 PARA LA DETERMINACIÓN DE C, H, N Y S. ....</i>	46
<i>FIGURA AI - 4.- ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub>, PARA LA DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA BET. ....</i>	46
<i>FIGURA AI - 5.- MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (FE-SEM). ....</i>	47
<i>FIGURA AI - 6.- MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO PARA ANÁLISIS EDX.....</i>	48
<i>FIGURA AI - 7.- ICP-OES.....</i>	49
<i>FIGURA AII- 1.- ESPECTRO INFRARROJO DEL MONOLITO ORIGINAL Y DE LOS MONOLITOS OXIDADOS DESDE 1 HORA HASTA 6 HORAS EN LA ZONA CORRESPONDIENTE A LOS GRUPOS C=O (ZONA DE 1700 CM<sup>-1</sup>). ....</i>	51

<i>FIGURA AII- 2.- ESPECTRO INFRARROJO DEL MONOLITO ORIGINAL Y DE LOS MONOLITOS OXIDADOS DESDE 1 HORA HASTA 6 HORAS EN EL NÚMERO DE ONDA CORRESPONDIENTE A LOS GRUPOS C-O.</i> .....	52
<i>FIGURA AII- 3.- VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE OXÍGENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE OXIDACIÓN.</i> .....	53
<i>FIGURA AII- 4.- VARIACIÓN DEL ÁREA INTEGRADA BAJO LA CURVA EN EL NÚMERO DE ONDA DE 1700 CM<sup>-1</sup></i> .....	53
<i>FIGURA AII- 5.- VARIACIÓN DEL ÁREA INTEGRADA BAJO LA CURVA EN EL NÚMERO DE ONDA DE 1100 CM<sup>-1</sup></i> .....	53
<i>FIGURA AIII- 1.- INSTALACIÓN EN EL LABORATORIO PARA LA DEPOSICIÓN DE ORO EN INTERIOR DE LOS SOPORTES</i> .....	55
<i>FIGURA AIII- 2.- RECTA DE CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA</i> .....	55
<i>FIGURA AIII- 3.- DISPOSITIVO DE SUJECIÓN</i> .....	56
<i>FIGURA AIII- 4.- HORNO CON TUBO DE CUARZO</i> .....	58
<i>FIGURA AVIII- 1.-SORBENTE DIVIDIDO EN 5 ZONAS DIFERENTES SUPERPUESTAS PARA REALIZAR EL ANÁLISIS EN LÍNEA PARA UN SORBENTE DE ALTA CONCENTRACIÓN</i> .....	100
<i>FIGURA AVIII- 2.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	101
<i>FIGURA AVIII- 3.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	101
<i>FIGURA AVIII- 4.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	102
<i>FIGURA AVIII- 5.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	102
<i>FIGURA AVIII- 6.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	103
<i>FIGURA AVIII- 7.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL DERECHO</i> .....	103
<i>FIGURA AVIII- 8.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL DERECHO</i> .....	104
<i>FIGURA AVIII- 9.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL DERECHO</i> .....	104
<i>FIGURA AVIII- 10.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL DERECHO</i> .....	105
<i>FIGURA AVIII- 11.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL DERECHO</i> .....	105
<i>FIGURA AVIII- 12.- SORBENTE DIVIDIDO EN 5 ZONAS DIFERENTES SUPERPUESTAS PARA REALIZAR EL ANÁLISIS EN LÍNEA PARA UN SORBENTE DE MEDIA CONCENTRACIÓN</i> .....	107
<i>FIGURA AVIII- 13.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL CENTRAL</i> .....	108

---

<i>FIGURA AVIII- 14.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	108
<i>FIGURA AVIII- 15.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	109
<i>FIGURA AVIII- 16.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	109
<i>FIGURA AVIII- 17.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	110
<i>FIGURA AVIII- 18.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL DERECHO .....</i>	110
<i>FIGURA AVIII- 19.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL DERECHO .....</i>	111
<i>FIGURA AVIII- 20.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL DERECHO .....</i>	111
<i>FIGURA AVIII- 21.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL DERECHO .....</i>	112
<i>FIGURA AVIII- 22.- SEÑAL DE ORO EN LOS 1100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL DERECHO .....</i>	112
<i>FIGURA AVIII- 24.- SORBENTE DIVIDIDO EN 5 ZONAS DIFERENTES SUPERPUESTAS PARA REALIZAR EL ANÁLISIS EN LÍNEA PARA UN SORBENTE DE ORO COLOIDAL .....</i>	114
<i>FIGURA AVIII- 25.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	115
<i>FIGURA AVIII- 26.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	115
<i>FIGURA AVIII- 27.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	116
<i>FIGURA AVIII- 28.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	116
<i>FIGURA AVIII- 29.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL CENTRAL .....</i>	117
<i>FIGURA AVIII- 30.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 1 DEL CANAL DERECHO .....</i>	117
<i>FIGURA AVIII- 31.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 2 DEL CANAL DERECHO .....</i>	118
<i>FIGURA AVIII- 32.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 3 DEL CANAL DERECHO .....</i>	118
<i>FIGURA AVIII- 33.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 4 DEL CANAL DERECHO .....</i>	119
<i>FIGURA AVIII- 34.- SEÑAL DE ORO EN LOS 100 PUNTOS DE ANÁLISIS EN LA ZONA 5 DEL CANAL DERECHO .....</i>	119

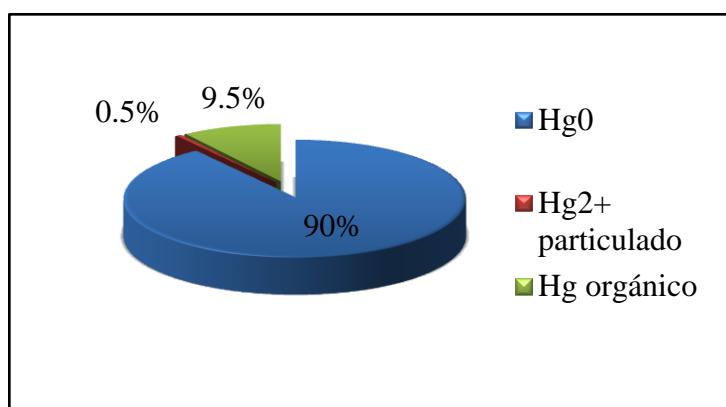
<i>FIGURA AIX - 1.- ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN INDUSTRIAL A ESCALA DE LABORATORIO CON CADA UNO DE LOS COMPONENTES QUE LA CONFIGURAN. ....</i>	121
<i>FIGURA AX - 1.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES DE ALTA CONCENTRACIÓN, REPRESENTANDO LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO A LA SALIDA DEL SORBENTE VS TIEMPO. ....</i>	127
<i>FIGURA AX - 2.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES DE MEDIA CONCENTRACIÓN, REPRESENTANDO LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO A LA SALIDA DEL SORBENTE VS TIEMPO. ....</i>	128
<i>FIGURA AX - 3.- CURVAS DE RUPTURA DE DOS SORBENTES CON ORO COLOIDAL, REPRESENTANDO LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO A LA SALIDA DEL SORBENTE VS TIEMPO. ....</i>	128
<i>FIGURA AX - 4.- VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RELATIVA A LA SALIDA DEL REACTOR ASOCIADA AL PASO A TRAVÉS DEL MISMO DEBIDO A LA NO EXISTENCIA DE MERCURIO EN SU INTERIOR. ....</i>	129
<i>FIGURA AX - 5.- CURVAS DE DESORCIÓN DE UN SORBENTE DE ALTA CONCENTRACIÓN. ....</i>	130
<i>FIGURA AX - 6.- CURVAS DE DESORCIÓN DE UN SORBENTE DE MEDIA CONCENTRACIÓN. ....</i>	130
<i>FIGURA AX - 7.- CURVAS DE DESORCIÓN DE UN SORBENTE CON ORO COLOIDAL. ....</i>	131

## 1. Introducción

### 1.1 El mercurio en la naturaleza

El mercurio es un elemento que se encuentra combinado en la naturaleza como cinabrio ( $HgS$ ), aunque también se puede encontrar en otros minerales como la corderoita ( $Hg_3S_2Cl_2$ ) o la livingstonita ( $HgSb_4S_8$ ), además se puede encontrar en la atmósfera como mercurio elemental ( $Hg^0$ ), y como mercurio oxidado ( $Hg^{2+}$ ), ya sea en fase gas o depositado sobre material particulado.

El mercurio elemental es altamente estable en la atmósfera, teniendo un tiempo de residencia de hasta un año, permitiendo que sea transportado a grandes distancias <sup>[1]</sup>. En cambio, en su estado oxidado, es soluble y su tiempo de residencia es muy bajo, entre horas y semanas, lo que significa que su transporte es como máximo de 2000 Km. desde la zona de emisión <sup>[2][3]</sup>.



**Figura 1-1.- Cantidad porcentual de los estados del mercurio en la atmósfera**

Lo que significa que a escala global, en el ciclo atmosférico del mercurio, la especie dominante es  $Hg^0$ , siendo el resto  $Hg^{2+}$  sobre partículas y mercurio orgánico, tal como se muestra en la figura 1-1 <sup>[3]</sup>.

Estas emisiones son producidas por dos fuentes principales; las naturales y las denominadas antropogénicas, referidas a la acción del ser humano.

Actualmente, las emisiones de mercurio por parte de fuentes naturales es de 5207 Ton/año <sup>[4]</sup>. Un valor que ha sido constante a lo largo de los años. Dicha emisión proviene de tres grupos perfectamente diferenciados, tal como se muestra en la tabla 1-1 <sup>[4]</sup>.

**Tabla 1-1.- Emisiones anuales de mercurio a la atmósfera debidas a fuentes naturales**

Fuente	Ton Hg/año
Océanos	2682
Emisión terrestre neta	1850
Incendios	675
<b>Total</b>	<b>5207</b>

Por otra parte las emisiones antropogénicas tienen un volumen de 2909 Ton/año <sup>[4]</sup>, siendo un 36 % de las emisiones totales a la atmósfera. Actualmente, se están realizando estudios continuados en este aspecto, y se está determinando que es factible que dichas emisiones sean 1000 Ton/año más de las que se creían. Lo que si se conoce es que, desde la era preindustrial hasta la actualidad la cantidad de mercurio en la atmósfera es entre 3 y 5 veces mayor en la atmósfera debido a estas emisiones antropogénicas.

La contribución a las emisiones antropogénicas viene dada, al igual que en el caso de las fuentes naturales, por grupos perfectamente diferenciados, tal como se muestra en la tabla 1-2 <sup>[4]</sup>.

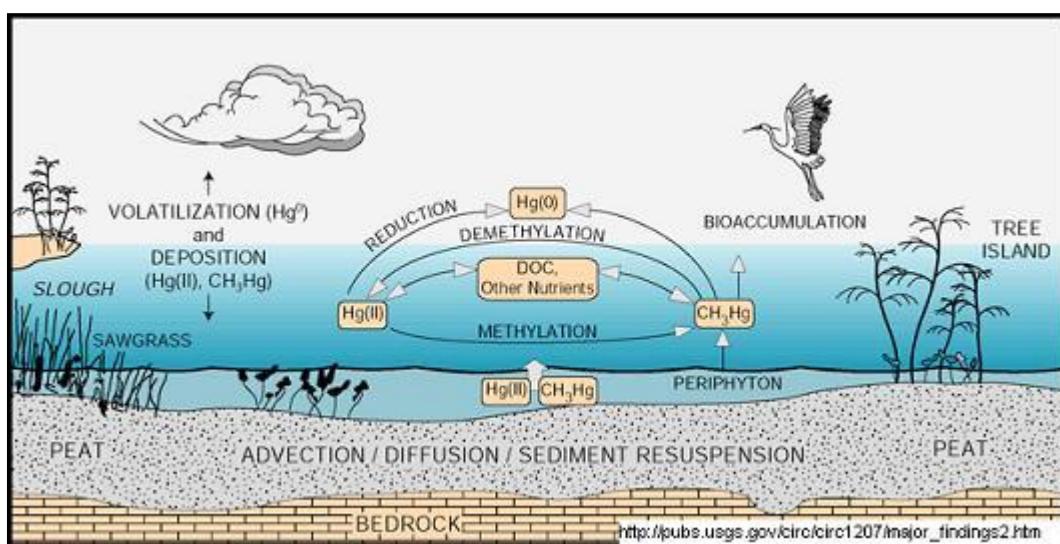
**Tabla 1-2.- Emisiones anuales de mercurio a la atmósfera debidas a fuentes antropogénicas.**

Fuente	Ton Hg/año
Combustión de combustibles fósiles	1422
Minería artesanal del oro	400
Producción de metales no férreos	310
Producción de cemento	236
Otros	541
<b>Total</b>	<b>2909</b>

### 1.1.1 Ciclo del Mercurio

Una vez que el  $\text{Hg}^{2+}$ , ya sea procedente directamente de las emisiones o del  $\text{Hg}^0$  de la atmósfera que se oxida cuando acaba su tiempo de residencia, se pone en contacto con la superficie del agua terrestre, pueden ocurrir dos cosas, como se puede observar en la figura 1-1: que se reduzca obteniéndose otra vez  $\text{Hg}^0$  volatilizándose a la atmósfera, o que sufra procesos químicos tales como la metilación, provocado por microorganismos disueltos en el agua, formándose dimetilmercurio,  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ , que se volatiliza, o el ión metilmercurio,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

El ión metilmercurio es capaz de entrar en la cadena trófica ya que se acumula en los organismos acuáticos, aumentando su concentración en cuanto aumenta el nivel en la cadena de alimentación, llegando a exceder el factor de bioconcentración del agua al músculo del pez en un millón de veces, llegando en último estado al hombre, en un proceso que se conoce como biomagnificación <sup>[3][5]</sup>.



**Figura 1-2.- Ciclo del mercurio**

El proceso de formación del metilmercurio, es una metilación producida por parte de las bacterias acuáticas mediante un agente intermediario en el proceso de formación de metano denominado Metilcobalamina, análogo a la vitamina  $\text{B}_{12}$  <sup>[6]</sup>.

### 1.1.2 Toxicidad del mercurio

Tanto el mercurio elemental como sus derivados son altamente tóxicos, para todos los seres vivos. En el caso concreto del ser humano, una exposición a niveles elevados de mercurio puede provocar daños drásticos en el cerebro. Si el contacto se produce por ingesta directa de mercurio elemental o de compuestos inorgánicos del metal puede generar daños renales y gástricos severos <sup>[7]</sup>. Por otra parte, si se produce la ingesta de una pequeña cantidad de compuestos orgánicos del mercurio, en concreto del metilmercurio explicado anteriormente, se pueden producir daños neurológicos muy graves, como ceguera, sordera, temblores, pérdida de memoria o pérdida de coordinación o incluso la muerte <sup>[8]</sup>.

En el caso concreto de mujeres embarazadas, el metilmercurio tiene la característica de que es capaz de atravesar rápidamente la barrera placentaria y la barrera hematoencefálica afectando gravemente al desarrollo neurológico del feto <sup>[9]</sup>.

Generalmente los niveles de mercurio en el agua no son elevados, si bien el control de la concentración de mercurio es necesario en la carne de pescado, ya que es la vía de mayor exposición. En concreto se realizan dichos controles en países como Dinamarca, los países nórdicos, en zonas de África central, Suramérica y en menor medida en zonas de España.

## 1.2 Emisiones antropogénicas

Como ya se ha explicado anteriormente las emisiones antropogénicas son aquellas asociadas a la acción del ser humano. De dichas emisiones la más importante es la procedente de la combustión de combustibles fósiles, en concreto del carbón. Esto es debido a que el carbón puede contener niveles de mercurio de 100 ppb o superiores, emitiéndose el 80 % al aire.

En las tres últimas décadas ha habido un significativo aumento del consumo de carbón en el mundo, siendo del orden 278 MTon en 1980, hasta 5000 MTon en 2009 <sup>[10]</sup>. Si el estudio en consumo de carbón se centra en el gasto anual de una sola central térmica de 1000 MW éste es del orden de 4 MTon. En la combustión de carbón de dicha central térmica se producen una cantidad anual de productos contaminantes, los cuales se muestran en la tabla 1-3 <sup>[11]</sup>.

**Tabla 1-3.-** *Productos contaminantes y sus cantidades anuales resultantes de la combustión de carbón en una central térmica.*

Productos	Cantidades medias producidas
CO <sub>2</sub>	3,7·10 <sup>6</sup> Ton
Partículas	500 Ton
SO <sub>2</sub>	10000 Ton
NO <sub>x</sub>	10200 Ton
CO	720 Ton
H <sub>x</sub> C <sub>x</sub>	220 Ton
Hg	77,11 Kg.
As	106,59 Kg.
Pb	51,71 Kg.

La temperatura a la que se produce la combustión del carbón es superior a 800 °C en lechos fluidizados y superior a 1300 °C en calderas de carbón pulverizado, lo que implica que, en cualquier caso, el mercurio producido es  $Hg^0$ . Esto es debido a que los compuestos del mercurio son inestables térmicamente si se encuentran a temperaturas elevadas, entre 700 °C y 800 °C.

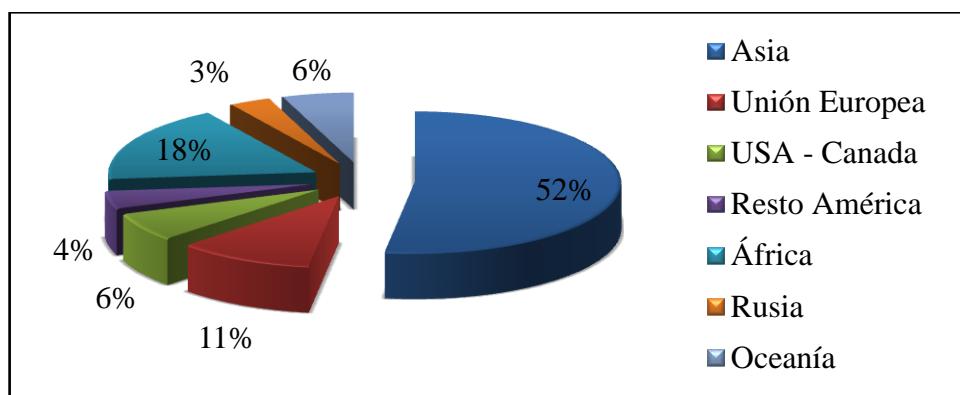
El mercurio, cuando se enfriá, se puede oxidar en presencia de los diferentes gases generados en la combustión, emitiéndose, además de mercurio elemental, cloruro de mercurio, óxido de mercurio, sulfato de mercurio y en menor medida, nitrato de mercurio. Estos últimos se pueden encontrar tanto en fase gas como ligados a inquemados y al material particulado en general.

Todo ello ha provocado un aumento en la concentración media de mercurio en la atmósfera, desde 0,3 ng/m<sup>3</sup> en la época preindustrial a los 1,5 ng/m<sup>3</sup> actuales <sup>[3]</sup>.

Sin embargo, si se mide la concentración de mercurio en la atmósfera en zonas con altas concentraciones en el suelo, 10 ppm, o zonas con actividad antropogénica, se observa que dicha concentración tiene un valor entre 2 µg/m<sup>3</sup> de valor mínimo y 200 µg/m<sup>3</sup> de valor máximo <sup>[3]</sup>.

### 1.2.1 Emisiones mundiales de mercurio

Dichas emisiones antropogénicas están repartidas de manera diferente en el mundo. Las zonas con una mayor contribución a las emisiones de mercurio son, en primer lugar, las que están en pleno desarrollo industrial, en las que la base de dicho avance se basa en la utilización de carbón, como es el caso de China, o el caso de África, seguidas de aquellas que tienen un nivel industrial y de producción elevado como es el caso de Europa donde la producción de mercurio ha sido parte de su economía de exportación hasta este último año. Estas contribuciones por zonas se pueden observar en la figura 1-3 <sup>[12]</sup>.



**Figura 1-3.-** Contribución a las emisiones antropogénicas en las distintas zonas geográficas del planeta

Observando la figura se puede apreciar que las zonas geográficas con mayor emisión de mercurio a la atmósfera son Asia, África y Europa. En el caso de África, existe un incremento de emisiones de mercurio debido al incremento industrial basado en la combustión de carbón <sup>[12]</sup>.

En cambio, observando la contribución de América del Norte y comparándola con datos anteriores <sup>[13]</sup>, ha disminuido debido a que es la única zona del planeta con regulación de emisiones de mercurio en la cual se han fijado límites de emisión a la atmósfera y tecnologías alternativas disponibles y viables para su eliminación. Todo ello gracias a que tiene un nivel tecnológico que le permite desarrollar dichas tecnologías y procesos de eliminación de mercurio, al igual que analizar sus propias emisiones.

### 1.2.2 Regulación de las emisiones de mercurio

Como se ha comentado América del Norte es la única zona que posee una regulación de emisiones de mercurio, en concreto Estados Unidos, a través de la Agencia de Protección Medioambiental, EPA. Desde 1994, existe un primer contacto con el problema de las emisiones de las centrales térmicas, considerándose el mercurio como un elemento tóxico para el ser humano. Debido a ello, desde principios de siglo, existe una regulación cuyo objetivo es reducir las emisiones de mercurio en Estados Unidos hasta un 70 % en el año 2020 <sup>[13]</sup>.

En el caso del resto del mundo no existe una regulación en la que se especifiquen reducciones en las emisiones, si bien en el año 1998, se realizó el protocolo de Aarhus, Dinamarca, en el cual firmaron 36 países, Unión Europea, Canadá y USA, el cual se centró en las emisiones de metales pesados, en concreto de Cadmio, Plomo y Mercurio, en tecnologías posibles de eliminación y posibles límites de emisión de las centrales térmicas.

En el caso del mercurio, la tecnología que se proponía mayoritariamente es la utilización de un lecho de carbón activo y la adición de posibles aditivos, y los límites de emisión de mercurio a la atmósfera que se proponía para el caso de una central térmica de más de 50 MW era entre 0.01–0.02 mg/m<sup>3</sup> <sup>[14]</sup>.

A partir de este protocolo, se han ido realizando análisis de situación del mercurio en la atmósfera, sus emisiones y las consecuencias en el medioambiente, tanto a nivel europeo como a nivel mundial a través de la ONU y la creación del Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente, PNUMA.

A nivel europeo y según la directiva IRPC del año 2005 <sup>[15]</sup>, los miembros de la Unión Europea deciden los límites de emisiones de mercurio en su territorio, ya sea en el agua como en la atmósfera. Esto es debido a que en la Unión Europea no existen niveles nocivos de mercurio, por lo que sólo se proyecta que los análisis que se realicen sean en distintos puntos que abarquen una zona de 100000 Km<sup>2</sup> <sup>[16]</sup>.

La directiva en cambio sí que se centra en los límites de uso de materiales que contengan mercurio, como es el caso de baterías, pesticidas, cosméticos o termómetros. Además de determinar los límites en la concentración de mercurio en: agua potable, comida, en concreto la concentración límite de metilmercurio <sup>[16]</sup> <sup>[17]</sup>, y de fijar el límite de emisión de mercurio en las incineradoras, siendo éste 50 µg/N·m<sup>3</sup> <sup>[18]</sup>.

### 1.3 Técnicas de control

La regulación presente y futura del mercurio en las emisiones a la atmósfera requiere técnicas aplicables en las centrales térmicas, que se pueden clasificar según el método de eliminación del mercurio: Precombustión, Tecnologías existentes para la eliminación de otras emisiones, conocidas como Tecnologías de control multicontaminante, Tecnologías específicas para la eliminación del mercurio.

En la precombustión, se realiza el proceso conocido como limpieza del carbón donde se elimina aproximadamente el 35 % del mercurio del carbón. Además, se pueden aplicar aditivos para facilitar la oxidación del mercurio elemental del carbón a mercurio oxidado, el cual es más fácilmente eliminado de los gases de emisión <sup>[19]</sup>, mediante el siguiente grupo de tecnologías de control.

Dentro de las tecnologías de control multicontaminante se encuentran: Desulfuración de gases (FGD) sistema en el cual se elimina el SO<sub>2</sub>, siendo capaz de eliminar hasta el 95 % del mercurio si éste se encuentra en estado oxidado, ya que si se encuentra en estado elemental, no es capaz de eliminarlo. Filtros electrostáticos (ESP/FF) los cuales eliminan del flujo de gases el mercurio asociado a partículas, en concreto a carbón activado, el cual se inyecta antes y durante el proceso de filtrado, consiguiéndose una eliminación de más del 90 %, aunque dicha eliminación también es debida a la utilización carbón activado, el cual se comentara más adelante, al pertenecer al tercer grupo de métodos de eliminación. Y por último, Reducción catalítica selectiva (SCR) método utilizado para el control de emisiones de NO<sub>x</sub>, que permite la oxidación de Hg<sup>0</sup> a Hg<sup>2+</sup> facilitando la eliminación por parte de FGD <sup>[19]</sup>.

En cuanto a las tecnologías de control específicas para el mercurio se encuentran: Inyección de carbón activado, Sorbentes no carbonosos y Amalgamación, éstos dos últimos se consideran como estructuras fijas de adsorción, aplicándose al final de la línea de gases de emisión, y todos ellos con la característica de ser específicos para el mercurio, lo que significa que son capaces de eliminar el mercurio elemental.

#### 1.3.1 Inyección de Carbón activado (CA)

Una de las técnicas específicas para el mercurio más estudiadas y utilizadas es la inyección de carbón activado, la cual ha sido probada tanto en laboratorio como a escala comercial en test de eliminación de mercurio, en los cuales se consiguen ratios C/Hg entre 2000-15000, mostrando una eliminación que se encuentra entre el 25 % y el 95 % <sup>[11]</sup>.

El CA se utiliza en forma de polvo, lo que significa que influye el tamaño de partícula, obteniéndose mejores resultados cuanto menor tamaño de partícula, al mejorar la transferencia de materia entre gas y sólido. Los datos obtenidos disminuyendo el diámetro de partícula de 10 µm a 4µm para una eliminación del 90 % de mercurio, mostraron que se requería 6 veces menos de material carbonoso <sup>[11]</sup>.

El gran inconveniente es que sólo se puede utilizar una vez, ya que el mercurio queda asociado al material carbonoso generándose un producto peligroso para el medioambiente que hay que gestionar como tal.

Además, la inyección de CA tiene un coste elevado, ya que para alcanzar una eliminación del 82 % del mercurio el coste se encuentra entre 110000 \$ y 150000 \$ por cada Kg. de Hg eliminado. Por ello se estudian otras técnicas, como la impregnación del material carbonoso con especies reactivas hacia el mercurio. Hasta ahora los estudios se han centrado en bromo, cloro y azufre.

En el caso concreto del bromo se observa que se requiere 4 veces menos de Br-CA que de CA, para eliminar el 90 % de mercurio pero no se aprovecha todo el sorbente en la preparación de Br-CA.

### 1.3.2 Sorbentes no carbonosos

Existe la posibilidad de trabajar con sorbentes no carbonosos, como la alúmina o zeolitas <sup>[11]</sup>. El problema radica, en el caso de las zeolitas, en el comportamiento iónico de los SiO<sub>2</sub>, implicando que la adsorción sea ínfima. Aunque si se trabaja a 400 °C oxidando el Hg, sí que es posible su adsorción por parte de determinadas zeolitas.

Para superar los problemas asociados al proceso, se está estudiando la utilización de metales, y compuestos de éstos, soportados en materiales no carbonosos y carbonosos. Un ejemplo que se está estudiando actualmente es con CuCl<sub>2</sub>. Al soportarlo sobre material zeolítico y material carbonoso se observa que este último es más eficiente en el proceso de eliminación: con una misma ratio CuCl<sub>2</sub>/zeolita y CuCl<sub>2</sub>/CA, se consiguen eliminar como máximo un 88 % y un 95 % respectivamente <sup>[11]</sup>.

### 1.3.3 Amalgamación

En los casos comentados anteriormente la problemática principal es la aparición de residuos peligrosos por su contenido en mercurio. Por lo tanto las investigaciones se orientan a la utilización de sorbentes que no generen esos residuos, como la utilización de metales que se caractericen por interaccionar con el mercurio pero que permitan su recuperación, es decir aquellos que formen amalgamas con el mercurio. Estos metales son principalmente la plata, el oro y en mucha menor medida el hierro.

La base de la amalgamación es la formación de enlaces en zonas concretas de la partícula del adsorbente, “*Point defects*”. Al producirse la amalgamación se crean nuevas zonas, propagándose el proceso de amalgamación <sup>[20]</sup>. Esto significa que se forman enlaces entre compuestos, propiedad característica de un proceso de quimisorción, pero no se requiere una elevada energía para recuperar los compuestos iniciales del proceso, característica de un proceso de fisisorción. Esto es debido a que al calentar la amalgama, ésta toma propiedades de líquido, bajando la energía superficial permitiendo la migración del mercurio. Cuanto más mercurio se separe más disminuye la energía superficial de la mezcla, consiguiéndose obtener los dos compuestos, que han formado la amalgama, por separado <sup>[21]</sup>.

En el caso de la plata, se ha estudiado el proceso de amalgamación con el mercurio, determinándose la temperatura óptima de adsorción, es decir de formación de la amalgama, siendo 250 °C. Además de dicha temperatura se determinó la temperatura de regeneración la cual se encuentra entre 400 °C y 500 °C. Siendo una de las más bajas entre los metales que forman amalgamación con el mercurio, lo que permite que no se vea

muy afectada la estructura del adsorbente. El problema que presenta la plata es que no se controla el tamaño de partícula, lo que significa que no se controla el área superficial y por lo tanto no se consigue una optimización en la capacidad de retención <sup>[11][22]</sup>.

En el caso del oro, la amalgamación se puede producir a temperaturas mucho más bajas, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 150 °C. Hasta ahora las aplicaciones del oro se están realizando en Estados Unidos aplicando láminas de oro en la salida de los gases de chimenea de manera que el flujo pase longitudinalmente a través de láminas de oro dispuestas a distinta distancia entre ellas <sup>[23]</sup>. Los inconvenientes principales son: que no se aprovechan algunas de las propiedades características del oro cuando está en forma nanopartículas, ya que si éste se encuentra en ese tamaño se puede utilizar como catalizador y/o adsorbente, ya que es muy reactivo. Sin embargo, cuando el oro está en forma de láminas, el proceso de amalgamación no es homogéneo, formándose zonas con una mayor cantidad de mercurio e influyendo negativamente en la regenerabilidad de las láminas de oro.

La diferencia que existe entre la utilización de oro en vez de plata es, además de la temperatura de adsorción y la temperatura de regeneración, la posibilidad de controlar el tamaño nanoparticulado del oro, ya que existen procesos químicos que permiten estabilizar la partícula de oro en un tamaño desde 5 nm hasta 30 nm.

## 2. Objetivos

Debido a la problemática que presentan la emisiones de mercurio de origen antropogénico al medioambiente y a las características que presentan las tecnologías existentes para su control, el objetivo principal del presente proyecto es desarrollar y probar a escala de laboratorio sorbentes regenerables basados en nanopartículas de oro soportadas sobre monolitos de carbono para retener el mercurio elemental gaseoso emitido por las centrales térmicas.

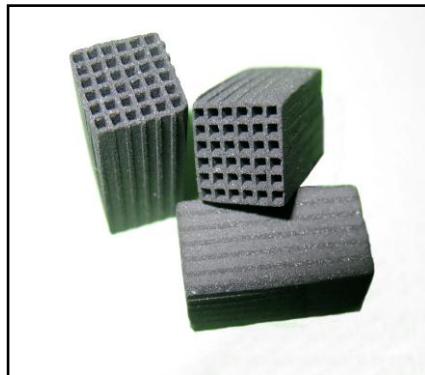
Para conseguir dicho objetivo principal se establecen los siguientes objetivos parciales:

1. Desarrollar un soporte adecuado para la dispersión de las nanopartículas de oro.
2. Desarrollar y optimizar una metodología de dispersión de oro que permita obtener un tamaño, morfología y distribución homogéneos de nanopartículas de oro, para lograr una máxima eficiencia por unidad de superficie.
3. Estudiar y evaluar la eficacia de captura de mercurio de los sorbentes obtenidos en función de la homogeneidad de la dispersión y del tamaño de las nanopartículas de oro.
4. Evaluar la regenerabilidad de los sorbentes.



### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1 Materiales de partida y caracterización



**Figura 3-1.- Monolitos de Carbono**

Al inicio de la realización del proyecto, se dispuso de barras de sección circular de material carbonoso a partir del cual se obtuvieron, mediante serrado transversal y posterior corte longitudinal, los monolitos de carbono, los cuales tienen estructura de nido de abeja, de tal manera que se evita la perdida de carga y permite una fácil dimensionalización.

Estos monolitos, figura 3-1, poseen las siguientes dimensiones:

Longitud: 15 mm, Sección: 37,46 mm<sup>2</sup>, Sección de cada canal: 0,67 mm<sup>2</sup>.

Además se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), Desorción a temperatura programada (TPD) y se obtuvo la superficie específica (BET).

#### 3.2 Preparación de soportes y caracterización

Para modificar la química superficial de los monolitos de carbono, éstos se trataron con ácido nítrico concentrado a 80 °C durante 4 horas, seguido de tres lavados con agua destilada a temperatura ambiente de 30 minutos cada uno <sup>[24]</sup> para la eliminación del ácido residual, mostrándose porque la elección de estas condiciones de tratamiento en el anexo II. La finalidad es conseguir la aparición de grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo, teniendo éste último la propiedad de favorecer la deposición de partículas de oro elemental <sup>[25]</sup>.

Para observar dichas variaciones en la química superficial, los monolitos oxidados con ácido nítrico se caracterizaron con las mismas técnicas que los monolitos originales.

#### 3.3 Preparación de sorbentes y caracterización

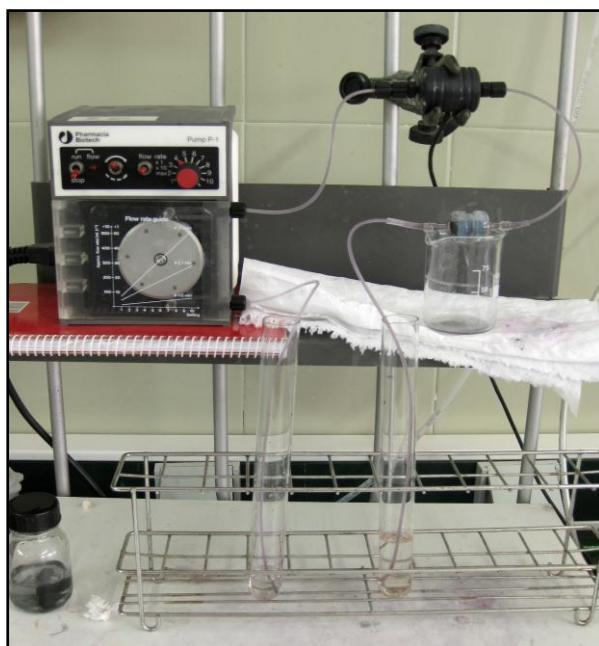
A partir de los monolitos originales y los monolitos oxidados se obtuvieron distintos tipos de sorbentes, en función de la metodología de deposición de las nanopartículas de oro y la cantidad y tamaño de éstas. Las metodologías que se utilizaron fueron dos completamente diferentes en lo que se refiere al proceso de reducción del oro utilizado a partir de la sal de oro  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

##### 3.3.1 Reducción directa

En esta metodología, la reducción se produce en la propia superficie del monolito original, ya que es el material carbonoso el que reduce directamente el oro. En este método de deposición se aplicaron diferentes condiciones de deposición con la finalidad de obtener sorbentes con distintas cantidades de oro y distintos tamaños de

nanopartículas. En este caso, se aplicaron concentraciones entre 3 mg/ml hasta 6 mg/ml de sal de oro.

Previamente a la deposición del oro, los monolitos se trajeron con ultrasonidos para eliminar el aire que se encontraba en los poros del material carbonoso. Una vez obtenidas las distintas disoluciones, se les hicieron pasar a través del monolito de carbono, a distintos tiempos y flujos, utilizando la instalación que se puede observar en la figura 3-2, explicada en el anexo III, compuesta de una bomba peristáltica, tubos de ensayo, una celda de medida de conductividades y un dispositivo para soportar el monolito que permite la estanqueidad sobre el exterior del monolito forzando, así, a la disolución a pasar por los canales del monolito estructurado.



**Figura 3-2.- Instalación para la deposición de oro en los soportes carbonosos**

distintos tiempos de parada, comprendidos entre 1 minuto y 12 minutos, además de distintos números de paradas, desde 1 parada hasta 6 paradas. Todo ello pasando la disolución de oro en ambos sentidos a través del monolito con objeto de compensar una posible mayor deposición de oro a la entrada de los canales.

Estos sorbentes se caracterizaron mediante microscopía electrónica, SEM-EDX y FE-SEM aplicando a las microfotografías un tratamiento de imagen, y análisis químico (ICP-OES), para determinar cuál de los monolitos, en cada caso, es el que cumple los objetivos marcados.

### 3.3.2 Reducción previa a la deposición, oro coloidal

En la segunda metodología, el oro es reducido por una sal de citrato, en concreto por citrato trisódico dihidratado, el cual tiene la propiedad de que es capaz de estabilizar las partículas de oro coloidal formadas, con un tamaño de entre 20 y 30 nm, si la disolución se encuentra a pH entre 6 y 7 [26] [27].

En función del tiempo y flujo que se utilice se pretendía obtener distintos niveles de cantidad de oro en los canales del monolito: sorbentes de alta concentración, aquellos que tengan una máxima cantidad de oro, de media concentración, aquellos que presenten una máxima cantidad de oro con una homogeneidad en el tamaño y la distribución de partícula, y de baja concentración, aquellos que presenten una alta homogeneidad de distribución de partícula con un bajo tamaño de partícula.

Para ello se probaron distintos flujos comprendidos entre 0,76 ml/min y 3,89 ml/min con distintos tiempos de contacto, desde 1 minuto hasta 30 minutos y flujo cero a distintos tiempos de contacto, es decir, se le aplicaron

Debido a que, en este método, el oro ya se encuentra en su estado elemental antes de depositarlo en el soporte carbonoso, éste último será el que se sometió al proceso de oxidación con ácido nítrico, de tal modo que los grupos carboxilo que se formen actúen como anclaje de las nanopartículas de oro <sup>[25]</sup>.

En el caso de la reducción con la sal de citrato, se probaron dos relaciones citrato/Au distintas, basadas en la bibliografía existente. Pero, en ambos casos, previamente a la deposición del oro, los monolitos se trataron con ultrasonidos para eliminar el aire que se encontraba en los poros del material carbonoso.

En el primer caso la concentración de oro era 52,6 mg/l y de sal de citrato era 0,5% (peso) sobre la disolución. El proceso de deposición de oro coloidal consistió en tomar 95 ml de disolución de oro y llevarla hasta el punto de ebullición, añadiéndole 5 ml de disolución de citrato y manteniendo el calentamiento durante 10 minutos con agitación, observándose un cambio de color hacia el púrpura intenso, característico del oro nanoparticulado <sup>[26]</sup>. A continuación se ajustó el pH a 6,5 añadiendo hidróxido de sodio  $2 \cdot 10^{-2}$  M, consigiéndose la disolución que se pasó a través de los monolitos oxidados.

Para ello se utilizaron distintos flujos comprendidos entre 0,19 ml/min y 0,76ml/min con distintos tiempos de contacto, desde 1 minuto hasta 30 minutos, y flujo cero a distintos tiempos, desde 1 minuto hasta 8 minutos, utilizando la instalación de la figura 3-2.

En el segundo caso, la concentración de oro era 799 mg/l y de sal de citrato era 29,88 g/l. El proceso de deposición de oro coloidal consistió en tomar 100 ml de disolución de oro y llevarla hasta el punto de ebullición, añadiéndole 10 ml de disolución de citrato y manteniendo el calentamiento durante 10 minutos con agitación, observándose un cambio de color hacia el púrpura intenso, característico del oro nanoparticulado <sup>[27]</sup>. Y, del mismo modo que en el primer caso, se ajustó el pH a 6,5 añadiendo hidróxido de sodio  $2 \cdot 10^{-2}$  M, consigiéndose la disolución que se pasó a través de los monolitos oxidados.

Para ello se utilizaron distintos flujos comprendidos en el mismo intervalo que el caso anterior con el mismo intervalo de tiempos de contacto que el caso anterior, desde 1 minuto hasta 30 minutos, y flujo cero a distintos tiempos, desde 1 minuto hasta 16 minutos, utilizando, al igual que en los casos anteriores, la instalación de la figura 3-2.

Una vez obtenidos los sorbentes, independientemente del método de reducción, se calentaron a 300 °C durante una hora en atmósfera reductora, 4% H<sub>2</sub> en Ar, de tal forma que se asegura que únicamente quedara oro elemental en los canales del monolito y que las partículas de oro fueran lo más homogéneas posible, con lo que se obtuvieron los sorbentes para la realización de los test de retención de mercurio.

Dichos sorbentes se caracterizaron de manera similar a los obtenidos mediante reducción directa, es decir mediante microscopía electrónica, SEM-EDX y FE-SEM aplicando un tratamiento de imagen, y análisis químico (ICP-OES), para determinar cuál de los monolitos, en cada caso, es el que cumple los objetivos marcados.

### 3.4 Retención de mercurio

Una vez preparados los sorbentes que cumplían las condiciones de cada caso buscado, alta concentración, media concentración, baja concentración y oro reducido por sal de citrato, se utilizaron para realizar las pruebas de retención de mercurio. Estas pruebas se llevaron a cabo en una pequeña planta de escala laboratorio que se muestra en la figura 3-3, explicada en el anexo IX.

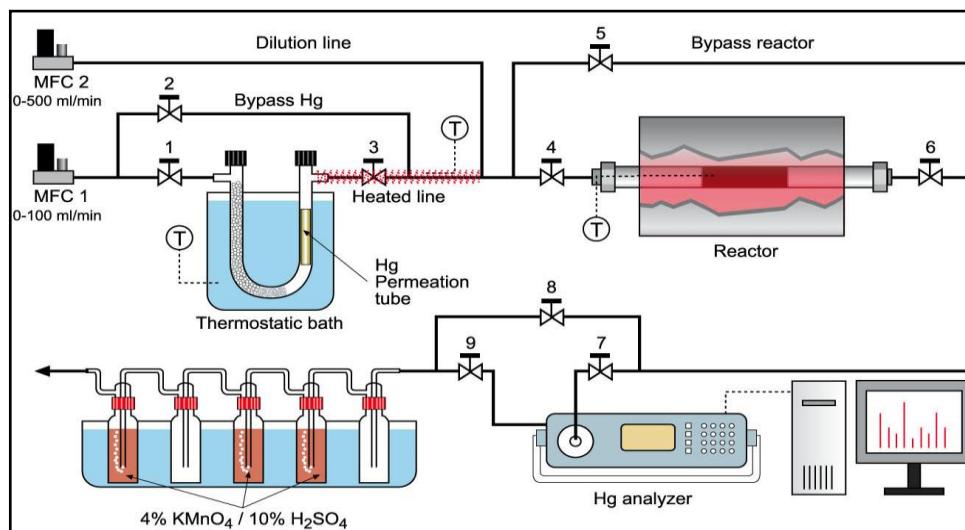


Figura 3-3.- Planta de simulación industrial para la retención de mercurio

Las partes principales de dicha planta son: la zona de introducción de mercurio al sistema, cuyo componente principal es un tubo de permeación de mercurio, la zona en la que se produce la adsorción, cuyo componente principal es un reactor de cuarzo en el que se introduce el monolito y la zona de análisis, cuyo componente es un analizador en línea de mercurio conectado a un procesador de datos.

Las condiciones iniciales de trabajo en la planta fueron: el flujo de gas portador inerte ( $N_2$ ) 244 ml/min, la cantidad de mercurio que proporciona el tubo de permeación 50 ng/min a una temperatura dada, tal como se indica en el Anexo IX, la concentración de mercurio que pasó a través del reactor  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , la velocidad espacial, referida al sorbente,  $25000 \text{ h}^{-1}$ , y la temperatura de adsorción a la que trabaja el reactor  $120^\circ\text{C}$ .

Bajo estas condiciones de trabajo se realizaron, en primer lugar la retención de mercurio por parte de los monolitos originales y oxidados, sin tratarlos en atmósfera reductora, para observar los procesos de adsorción, y después de ser tratados en atmósfera reductora del mismo modo que los sorbentes obtenidos, de tal manera que se conociera qué cantidad de mercurio retenido estaba asociado al propio soporte, determinándose la cantidad de los denominados blancos.

En segundo lugar se realizaron las pruebas de retención de mercurio por duplicado de cada uno de los diferentes grupos de sorbentes, obteniéndose las curvas de ruptura a partir de las cuales se calcularon las cantidades de mercurio retenidas en el sorbente, a las que se les restaron las cantidades obtenidas de los denominados blancos según el párrafo anterior.

### **3.5 Estudio de la regenerabilidad del sorbente**

Para determinar la temperatura para la que el proceso de regenerabilidad podía ser óptimo se realizaron varias TPDs a diferentes sorbentes agotados (Hg-TPD), uno de cada caso, alta, media, y baja concentración y oro coloidal, aumentando la temperatura hasta 550 °C con una rampa de 10 °C/min utilizando N<sub>2</sub> como carrier.

Una vez determinada dicha temperatura, se utilizó un monolito por grupo para realizar ciclos de retención – regeneración, obteniendo la cantidad de mercurio retenido en cada ciclo. En cada caso, se realizaron ciclos hasta que se observó perfectamente que ya no se producía variación en las sucesivas curvas de ruptura de cada ciclo.



## 4. Resultados

### 4.1 Caracterización de soportes

Después de preparar los distintos soportes, siendo monolitos de carbono originales y monolitos oxidados con ácido nítrico, se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), desorción a temperatura programada (TPD), análisis elemental y se obtuvo la superficie específica (BET).

#### 4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 4-1 se muestran los espectros de infrarrojo de un monolito original y un monolito oxidado, preparados como se indica en el anexo I, ambos tomados al azar de entre los preparados.

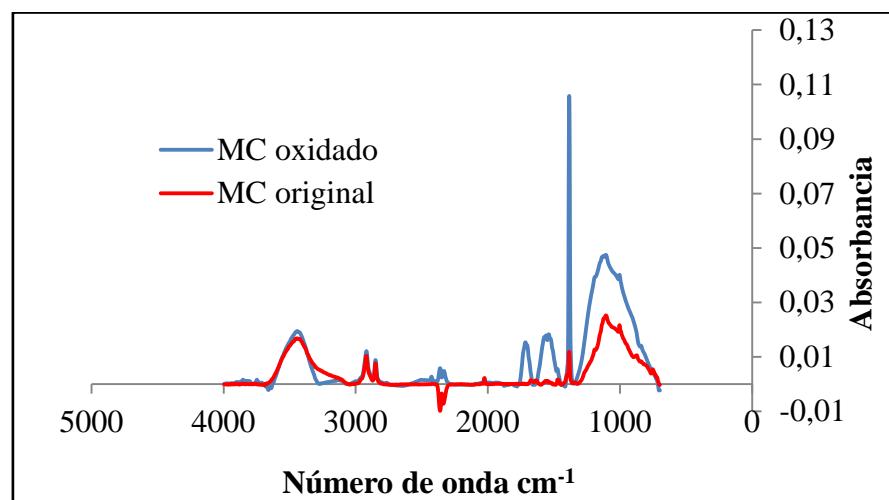


Figura 4-1.- IR del monolito original y del monolito oxidado con ácido nítrico.

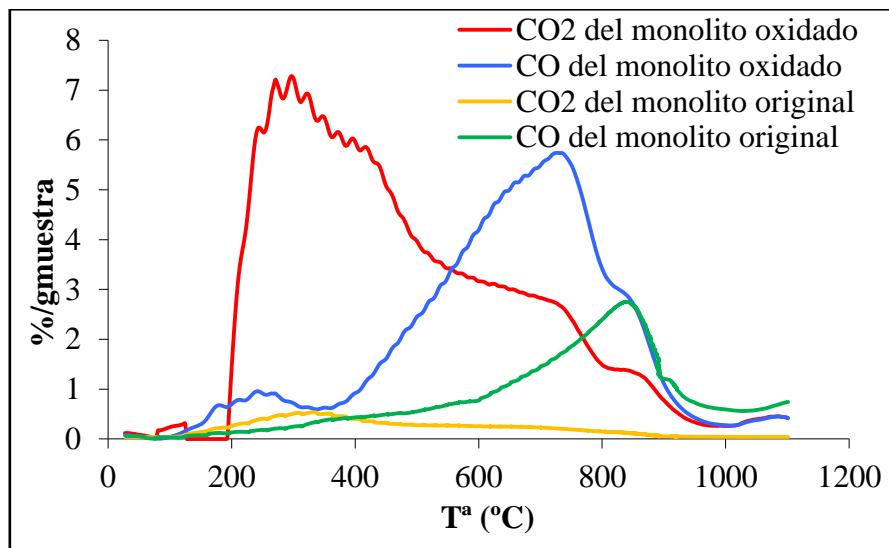
Como se puede observar, las bandas a  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  de número de onda, incrementan su valor en el monolito oxidado con ácido nítrico, además del pico a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , el cual está asociado a grupos  $\text{NO}_3^-$  (restos de  $\text{HNO}_3$  difíciles de eliminar), no al proceso de oxidación, aunque no se puede descartar que haya ocurrido un cierto grado de nitración del soporte de carbono, indicado por la banda con máximo a  $1525\text{ cm}^{-1}$  del grupo  $\text{NO}_2$ <sup>[28]</sup>. En cambio las bandas a  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponden a grupos con enlace C=O y a grupos con enlace C-O respectivamente. En la tabla 4-1 se muestran los valores del área integrada en ambas bandas y de ambos monolitos observándose el incremento en el caso del monolito oxidado.

Tabla 4-1.- Valor del área integrada en cada banda de cada monolito, original y oxidado.

Banda del infrarrojo	Monolito original	Monolito oxidado
$1700\text{ cm}^{-1}$	0,02	0,92
$1100\text{ cm}^{-1}$	4,1	11,27

#### 4.1.2 Desorción a temperatura programada

En la figura 4-2 se muestran las curvas de TPD, encontrándose descrita la metodología en el anexo I, de cada uno de los monolitos, original y oxidado. Las cantidades de  $\text{CO}_2$  y CO producidas y las temperaturas a las cuales son liberadas son características de diferentes grupos oxigenados. En general, se ha propuesto que el  $\text{CO}_2$  deriva de compuestos oxigenados tipo carboxilo, anhídridos y lactonas, y el CO deriva de compuestos oxigenados tipo fenoles, anhídridos y quinonas<sup>[29]</sup>.



**Figura 4-2.-** Curvas de TPD de un monolito original y un monolito oxidado.

Integrando las curvas de TPD de la figura 4-2 se obtienen los valores mostrados en la tabla 4-2, de la cantidad total de CO y  $\text{CO}_2$ , a partir de los cuales se obtiene el porcentaje de oxígeno en la muestra.

**Tabla 4-2.-** Cantidad de CO y  $\text{CO}_2$  liberadas en las TPDs y el porcentaje de Oxígeno asociado a dichos valores.

Tipo de soporte	CO (mmol/g)	$\text{CO}_2$ (mmol/g)	O (%)
Monolito original	1,19	0,31	2,90
Monolito oxidado	2,82	3,92	17,07

Se puede observar un incremento importante de la cantidad de  $\text{CO}_2$  liberada en el monolito oxidado, que se puede atribuir, fundamentalmente, a la formación de carboxilos y posibles anhídridos durante el tratamiento con ácido nítrico. También ha aumentado la cantidad de CO liberada, que se puede atribuir a fenoles y carbonilos. Además, el máximo, hacía 850 °C, de la curva de CO del monolito original coincide con el hombro en la curva de CO del monolito oxidado, lo que significa que no existe variación significativa en la cantidad de compuestos tipo fenoles y quinonas.

#### 4.1.3 Análisis elemental

En la tabla 4-3 se muestra los valores obtenidos en el análisis elemental, metodología descrita en el anexo I. Dicho análisis proporciona cantidades totales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de una muestra. El oxígeno que se muestra en la tabla es calculado mediante diferencia de porcentajes.

**Tabla 4-3.-** *Valor porcentual del carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en un monolito original y en uno oxidado.*

Elemento	MC original	MC oxidado
C (%)	93,86	68,40
H (%)	0,80	1,53
N (%)	0,25	1,36
S (%)	0,00	0,00
O (%) (diferencia)	5,09	28,71

Como se puede observar se produce un incremento de la cantidad de oxígeno presente en el monolito oxidado, confirmando lo obtenido en el análisis del espectro infrarrojo y en las curvas de TPD.

#### 4.1.4 Superficie específica BET

En la tabla 4-4 se muestran los valores de superficie específica BET, el volumen de mesoporo, obtenido por el método BJH, y el volumen total de poro de un monolito original y un monolito oxidado. La superficie específica BET, cuyo método de determinación se explica en el anexo I, se expresa en metros cuadrados por gramo de los soportes.

**Tabla 4-4.-** *Superficie específica ( $S_{BET}$ ) y volumen total de los poros ( $V_p$ ) y de los mesoporos ( $V_{meso}$ ) de un monolito original y un monolito oxidado.*

Área y volumen de poro	MC original	MC oxidado
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	430	343
$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	0,008	0,006
$V_p$ ( $cm^3/g$ )	0,251	0,204

Se puede observar que existe una disminución en la superficie específica en el monolito oxidado, debido al tratamiento con ácido nítrico. Además el volumen de mesoporo es muy reducido y apenas varía, implicando que el soporte es microporoso, ya que con el método de caracterización utilizado no se determina el volumen de macroporo. La variación del volumen total de poro indica que se han destruido parte de los microporos formándose macroporos.

## 4.2 Caracterización de sorbentes

Una vez preparados los diferentes sorbentes, se caracterizaron mediante FE-SEM, análisis SEM-EDX, y análisis químico ICP-OES.

### 4.2.1 FE-SEM

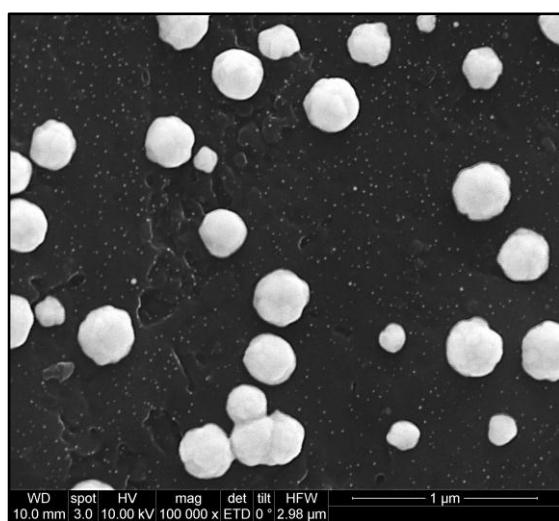
Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo (FE) se obtuvieron diferentes imágenes de todos los sorbentes preparados, que se encuentran en los anexos IV, V, VI, VII, a partir de las cuales se eligieron los sorbentes finales para cada una de las condiciones buscadas, alta concentración, media concentración, baja concentración y oro coloidal.

Dicha elección, en la mayoría de casos, se basó en las imágenes tomadas mediante FE-SEM, método explicado en el anexo I, tal como se indica en los anexos IV, V, VI, VII, y en el caso de no ser suficientemente categórico dicho proceso, se aplicó un tratamiento de imagen, en el que se determinó la mejor distribución de tamaños y el área recubierta del sorbente, para tomar la decisión de qué monolitos cumplían las condiciones buscadas en cada caso.

En las figuras 4-3 y 4-4, se puede observar la dispersión de las partículas de oro para los sorbente de alta concentración que se utilizaron en la retención de mercurio y en los ciclos de retención – regeneración. Las condiciones finales que se tomaron fueron aplicar un flujo de 3,76 ml/min durante 15 minutos en ambos sentidos de una disolución de 6 mg Au/ml.

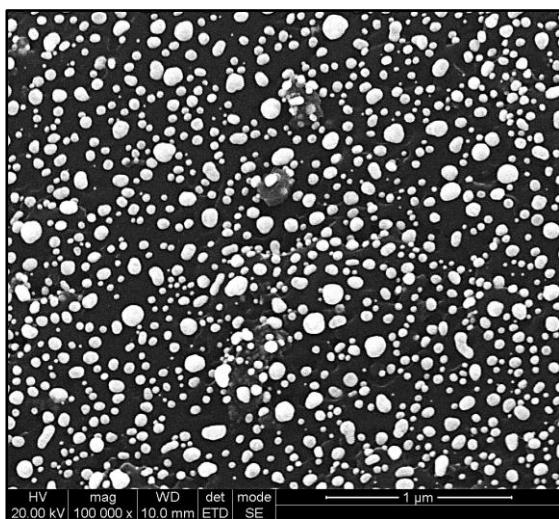


**Figura 4-3.-** Partículas de oro en uno de los extremos del sorbente de alta concentración.

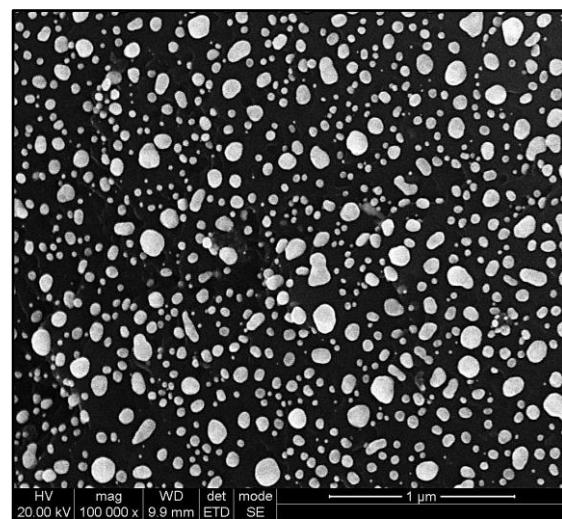


**Figura 4-4.-** Partículas de oro en zona central del sorbente de alta concentración.

En las figuras 4-5 y 4-6 se puede observar la dispersión de partículas para los sorbentes de media concentración que se utilizaron en la retención de mercurio y en los ciclos de retención – regeneración. Las condiciones finales que se tomaron fueron aplicar un flujo de 0,795 ml/min de paso de disolución de 6 mg Au/ml aplicándole a cada soporte 6 paradas de 5 minutos cada una en ambos sentidos.



**Figura 4-5.-** Partículas de oro en uno de los extremos del sorbente de media concentración



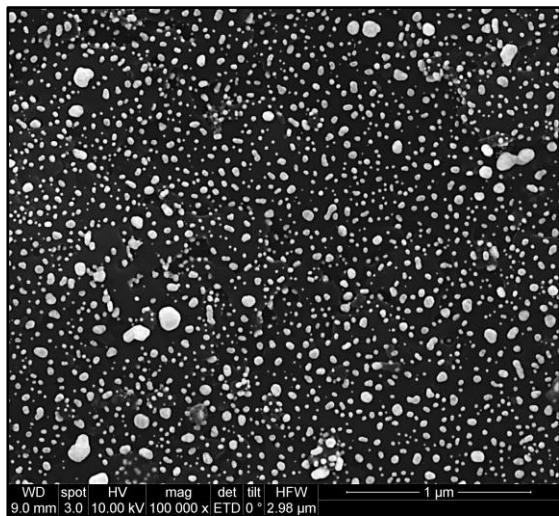
**Figura 4-6.-** Partículas de oro en zona central del sorbente de media concentración.

Para las características buscadas en los denominados de baja concentración, no se consiguió ninguna condición que permitiera obtener una repetitividad válida en la distribución y tamaño de partícula.

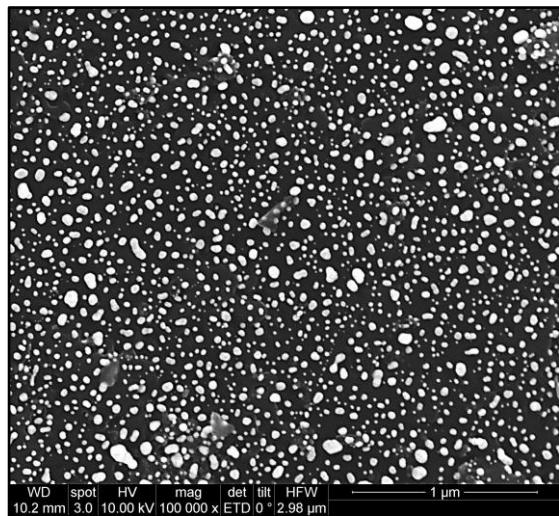
En las figuras 4-7 y 4-8 se puede observar la distribución de partículas para los sorbentes preparados mediante deposición de oro coloidal, aplicándoles un flujo de 0,376 ml/min durante 20 minutos en ambos sentidos, que se utilizaron en la retención de mercurio y en los ciclos de retención – regeneración.

En el caso de los sorbentes preparados a partir de la disposición de oro coloidal, se observó que de las dos relaciones Oro/Citrato, con la que se obtuvo los mejores resultados, en cuanto al control de tamaño de partícula y a la repetitividad del proceso de obtención de los sorbentes, fue la segunda relación explicada, la concentración de oro de 799 mg/l y de sal de citrato de 29,88 g/l.

Debido a que no se consiguió obtener unas condiciones que presentaran una buena repetitividad en el caso de los sorbentes de baja concentración se tomaron los sorbentes preparados a partir de deposición de oro coloidal como representación de los sorbentes de baja concentración, ya que la distribución y tamaño de partícula se aproximaba bastante a la que se buscaba para el caso de baja concentración.



**Figura 4-7.-** Partículas de oro en uno de los extremos del sorbente con oro coloidal depositado.



**Figura 4-8.-** Partículas de oro en zona central del sorbente con oro coloidal depositado.

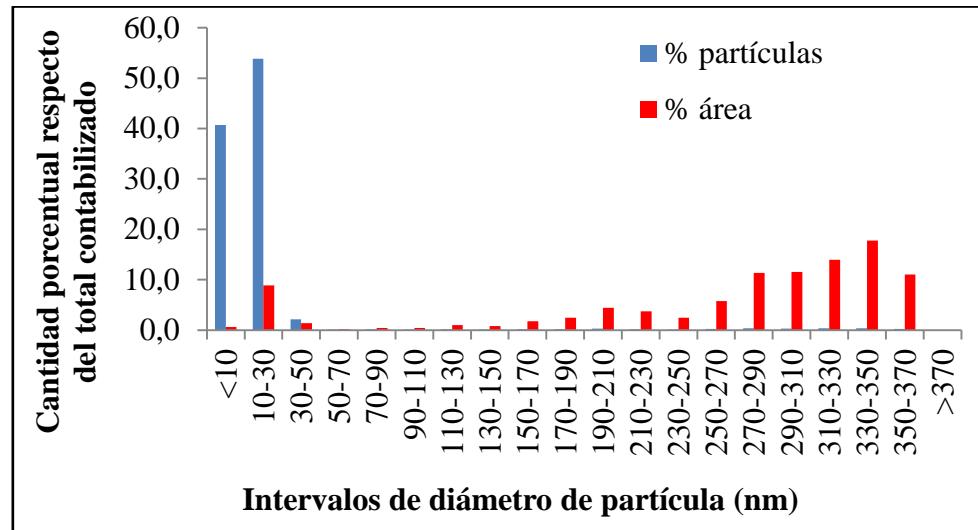
En resumen, mediante los tres procedimientos de deposición de oro se han conseguido diferentes distribuciones de oro nanoparticulado, con una alta repetitividad en el proceso de deposición. El tamaño de las nanopartículas de oro varía en función de las condiciones de deposición de las nanopartículas de oro, consiguiéndose modificar, del mismo modo, la distribución de dichas partículas.

En las figuras 4-9, 4-10 y 4-11 se muestran la distribución del tamaño de partícula de oro y el porcentaje del área recubierta por las nanopartículas respecto de la total, para cada uno de los intervalos del tamaño de partícula de los sorbentes de alta, media y con oro coloidal respectivamente.

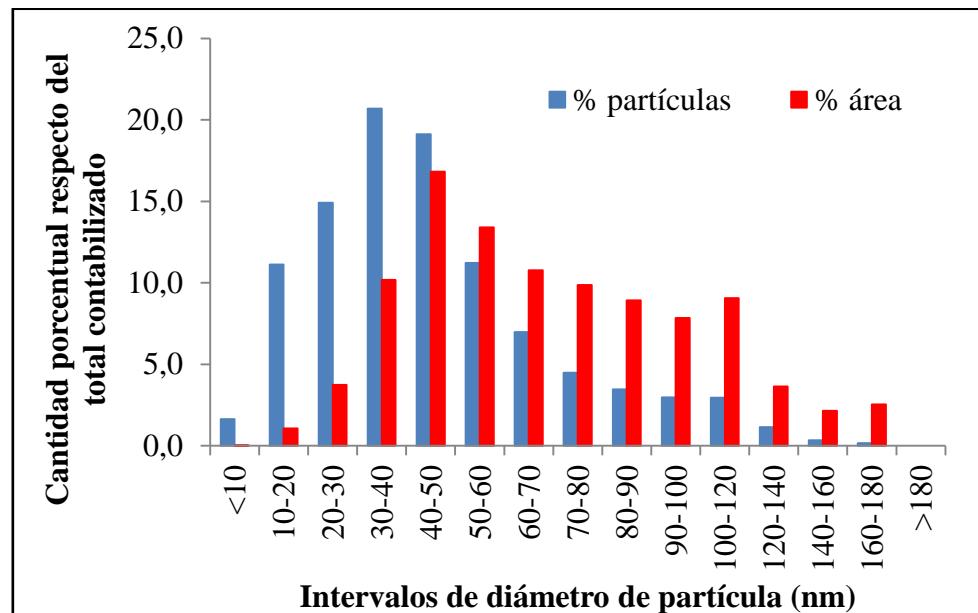
En la tabla 4-5 se muestran los valores promedio del área total recubierta y la esfericidad media en los sorbentes de alta concentración, media concentración y con oro coloidal.

**Tabla 4-5.-** Área recubierta y esfericidad media de las partículas en los tres diferentes tipos de sorbentes.

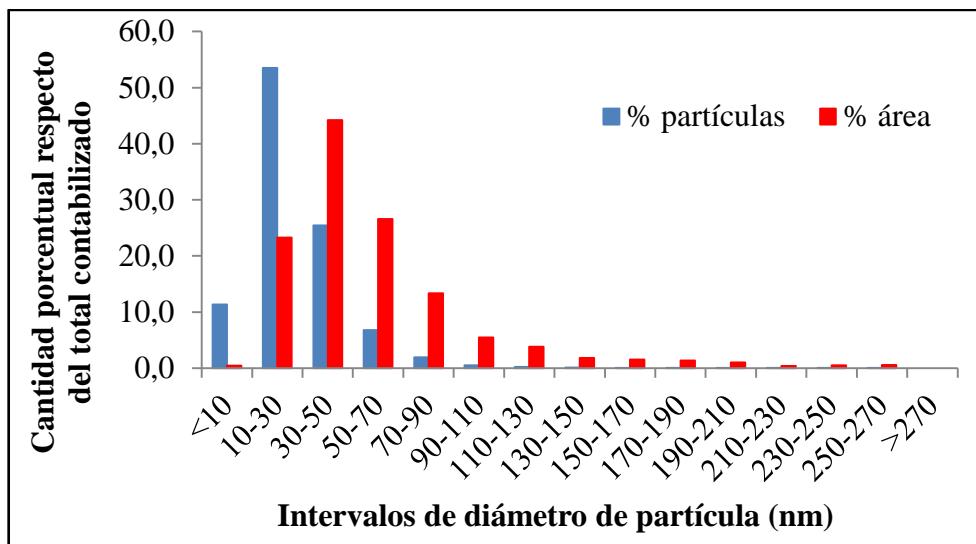
Tipo de sorbente	Área recubierta (%)	Esfericidad media
Sorbente de alta concentración	21,79	0,85
Sorbente de media concentración	19,50	0,95
Sorbente con oro coloidal	21,22	0,90



**Figura 4-9.-** Distribución porcentual de las partículas por los diferentes tamaños y por el área de éstas en los sorbentes de alta concentración.



**Figura 4-10.-** Distribución porcentual de las partículas por los diferentes tamaños y por el área de éstas en los sorbentes de media concentración.



**Figura 4-11.-** Distribución porcentual de las partículas por los diferentes tamaños y por el área de éstas en los sorbentes de con oro coloidal.

Se observa una similitud en los valores del área recubierta de los sorbentes analizados y en la esfericidad media. En cambio, se observa una variabilidad en los tamaños de partícula, siendo los sorbentes con oro coloidal los que poseen un menor valor de tamaño de partícula medio, debido al control del tamaño de partícula en un intervalo de entre 20 y 30 nm, con una distribución similar a la contribución al área recubierta, como se representa en la figura 4-11. En el caso del grupo de media concentración el tamaño medio de partícula es superior que en el resto de casos, siendo la distribución de partícula similar a la contribución al área recubierta, como se muestra en la figura 4-10. En el caso de los sorbentes de alta concentración se determina un tamaño de partícula menor, debido a la gran cantidad de partículas de 10 nm de diámetro, o menor, pero la contribución importante, aproximadamente el 80 % de área recubierta, es la de las partículas con un diámetro superior a 270 nm, tal y como se muestra en la figura 4-9.

#### 4.2.2 Análisis SEM-EDX

Una vez conocidos la distribución y tamaño de partículas de oro depositadas, se obtuvo el porcentaje en peso de oro en la superficie de los canales internos del monolito mediante análisis SEM-EDX, método explicado en el anexo I.

En la tabla 4-6, se presentan los porcentajes promedio en peso de oro en la superficie de los diferentes preparados con las condiciones finales. Estos porcentajes fueron medidos en diferentes canales a través de 7 secciones distribuidas de manera homogénea en cada canal, que se encuentran detalladas en el anexo VIII.

**Tabla 4-6.-** Porcentajes en peso de oro en la superficie de los canales en los diferentes sorbentes elegidos para la retención de mercurio.

Sorbente de análisis	% Au en superficie
Alta Concentración	4,4
Media Concentración	1,9
Oro coloidal	2,0

Al observar los valores de los porcentajes promedio, el sorbente de alta concentración muestra valores mayores que el resto, en cambio los sorbentes de media y con oro coloidal muestran valores similares, en cambio no son comparables, en cuanto a posible comportamiento en la adsorción de mercurio, debido al tamaño y distribución de partículas que muestran.

#### 4.2.3 Análisis químico

Los valores de porcentaje de oro obtenidos mediante SEM-EDX corresponden al porcentaje en la superficie, por lo tanto es necesario obtener la cantidad de oro en todo el sorbente. El contenido en oro de los sorbentes se analizó mediante ICP-OES por duplicado obteniéndose los valores que se muestran en la tabla 4-7. La preparación para dicho análisis se encuentra descrita en el anexo I.

**Tabla 4-7.- Concentraciones de Au en cada uno de los distintos tipos de sorbentes a evaluar.**

Sorbentes analizados	mg Au/ g de sorbente	% en peso Au en todo el sorbente
Alta concentración, sorbente 1	1,13	0,113
Alta concentración, sorbente 2	1,04	0,104
Media concentración, sorbente 1	0,49	0,049
Media concentración, sorbente 2	0,40	0,040
Oro coloidal, sorbente 1	0,35	0,035
Oro coloidal, sorbente 2	0,36	0,036

Promediando dichos valores se obtiene que en los sorbentes de alta concentración se consigue depositar un 0,108 % en peso de oro respecto todo el monolito. En los sorbentes de media concentración un 0,045 % en peso de oro respecto todo el monolito, y en los sorbentes con oro coloidal un 0,035 % en peso de oro respecto todo el monolito, valor similar al caso de media, tal y como mostraban los valores de análisis SEM-EDX para el contenido superficial de oro.

Dichos valores indican la pequeña cantidad de oro depositado respecto de todo el soporte carbonoso. Además, el hecho de que los sorbentes de media concentración y los sorbentes con oro coloidal tengan un porcentaje similar pero una distribución de partícula diferente permitiría observar el comportamiento de dichos sorbentes en la retención de mercurio en función de la distribución y tamaño de partícula.

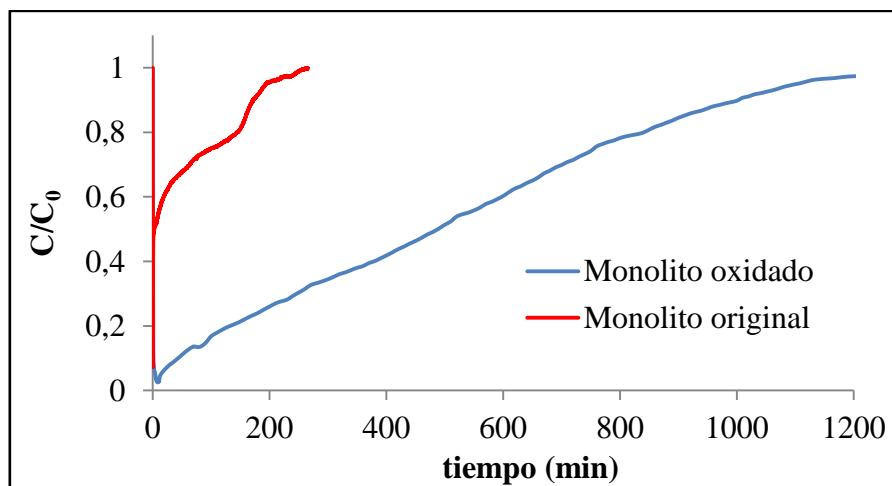
### 4.3 Retención de mercurio

Una vez caracterizados los sorbentes elegidos, y conociendo su cantidad de oro depositada, se evaluó su comportamiento en la retención de mercurio en la instalación experimental descrita previamente, junto con los experimentos de retención de mercurio por parte de aquellos a los que no se depositó oro que servirían como blancos.

#### 4.3.1 Experimentación con blancos

Se evaluó la capacidad de retención de mercurio de los soportes oxidados frente a los originales y de los reducidos con y sin oxidación previa. En la figura 4-12 se muestran las curvas de ruptura de un monolito original y un monolito oxidado, obteniéndose la

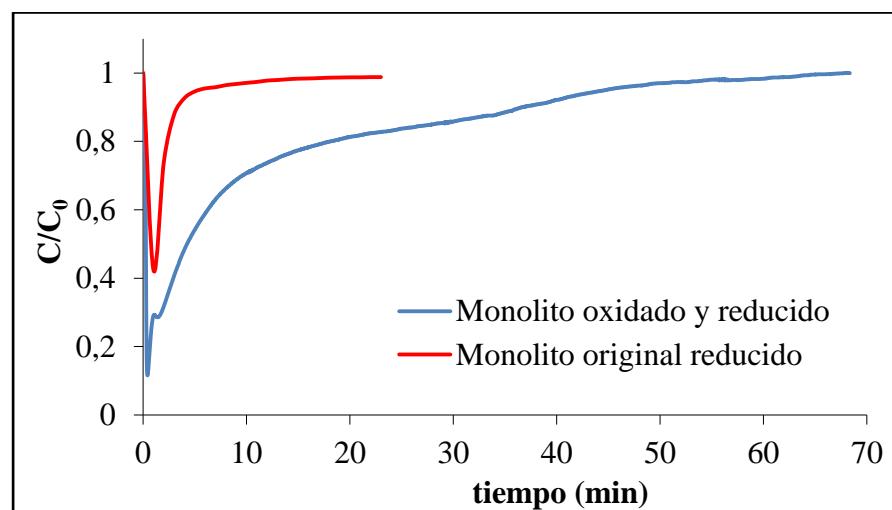
cantidad de mercurio retenido por cada uno de ellos, por integración del área bajo la curva.



**Figura 4-12.-** Grado de saturación de un monolito original y un monolito oxidado en la adsorción de mercurio.

Las cantidades de mercurio retenidas son: 9,94  $\mu\text{g/g}$  de sorbente en el caso del monolito original y de 87,86  $\mu\text{g/g}$  de sorbente en el caso del monolito oxidado. Dichas cantidades se deben a la existencia de quimisorción entre el mercurio y el material carbonoso, en concreto, a través de aquellos grupos que aparecen en el proceso de oxidación, como, carboxilo y anhídrido, ya que el valor de retención por parte del monolito oxidado es mucho mayor que el valor del monolito original.

En la figura 4-13 se representan las curvas de ruptura de los monolitos original y oxidado, reducidos ambos mediante el mismo proceso que se les aplicó a todos los sorbentes a evaluar, obteniéndose las cantidades de mercurio retenido por cada uno mediante integración del área bajo cada una de las curvas, las cuales representan los blancos en los experimentos de retención y retención-regeneración.



**Figura 4-13.-** Grado de saturación de un monolito original y un monolito oxidado reducidos en la adsorción de mercurio.

Las cantidades retenidas de mercurio son: 0,26  $\mu\text{g/g}$  de sorbente en el caso del monolito original reducido y de 2,62  $\mu\text{g/g}$  de sorbente en el caso del monolito oxidado con ácido nítrico y posteriormente reducido.

Como se puede observar, ha existido una disminución de la capacidad de retención en aquellos soportes que han sido reducidos. Concretamente en el caso de los monolitos oxidados se produce un descenso importante en la cantidad de mercurio retenida, de 87,86  $\mu\text{g/g}$  del sorbente inicial oxidado a los 2,62  $\mu\text{g/g}$  del sorbente oxidado y reducido.

Ya que en el proceso de reducción se han eliminado gran parte de los grupos funcionales que emiten  $\text{CO}_2$  en la TPD. Sin embargo, aún existen grupos funcionales con los que el mercurio se quimisorbe. Dichos grupos funcionales pertenecen a estructuras con grupos anhídridos, ya que éstos, tal como se ha podido observar en las curvas de TPD, no acaban de descomponerse emitiendo  $\text{CO}_2$  hasta temperaturas de alrededor de 500  $^{\circ}\text{C}$ , y no a temperaturas cercanas a 300  $^{\circ}\text{C}$  <sup>[29]</sup>, temperatura a la que se produce la reducción de los soportes.

Esta hipótesis se puede confirmar al observar la curva Hg-TPD con el monolito oxidado, figura 4-14, observándose la aparición de dos procesos diferentes, un proceso de fisisorción a una temperatura de 220  $^{\circ}\text{C}$  en la cual se desorbe la cantidad de mercurio fisisorbido, y un proceso de quimisorción a una temperatura de 450  $^{\circ}\text{C}$  en la cual se desorbe el resto de mercurio, cantidad mayoritaria de todo el mercurio adsorbido por el monolito oxidado.

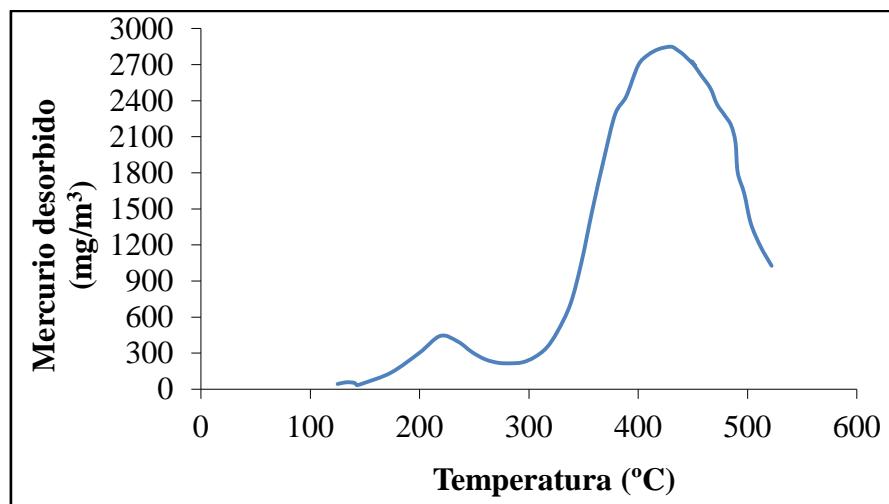
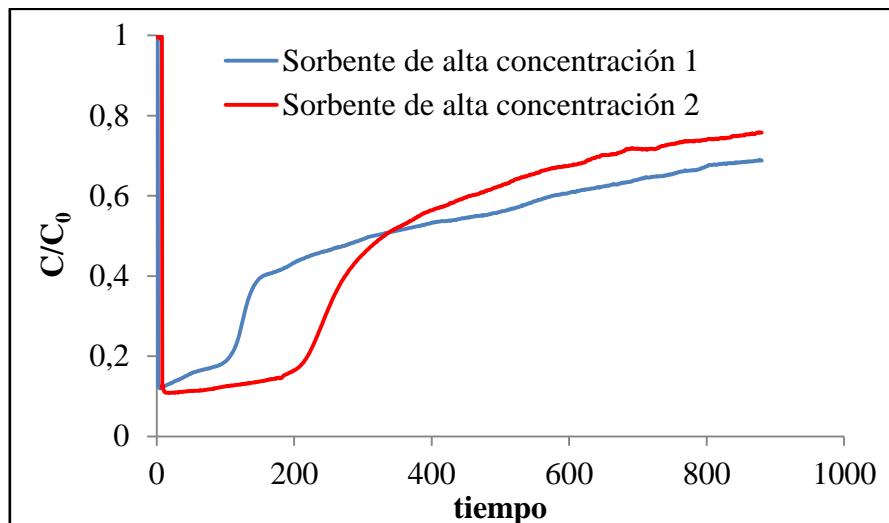


Figura 4-14.- TPD del monolito oxidado agotado por la adsorción de mercurio.

#### 4.3.2 Estudio de la retención de mercurio por parte de los sorbentes con oro depositado

En la figura 4-15, se muestran las curvas de ruptura de dos sorbentes de alta concentración, representando la concentración relativa ( $C/C_0$ ) a la salida respecto del tiempo.



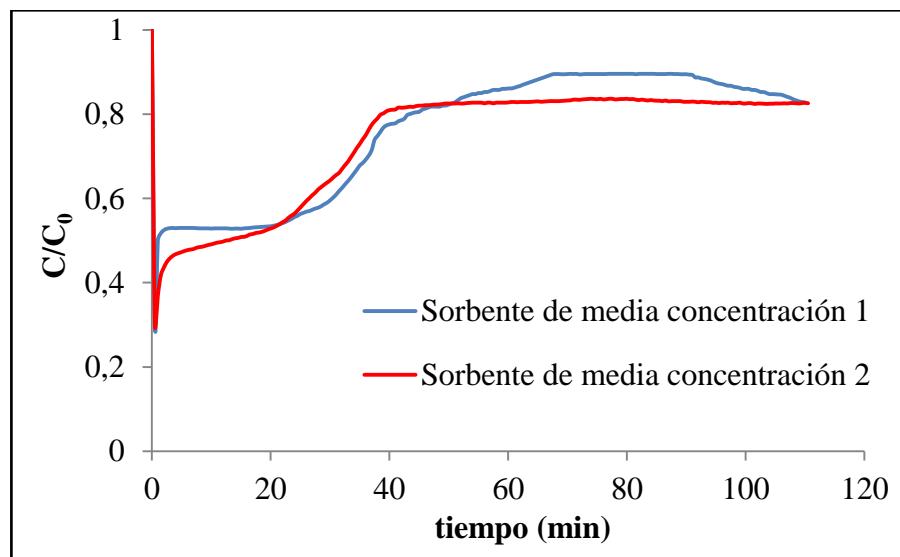
**Figura 4-15.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes de alta concentración en la adsorción de mercurio.

Se observa como los sorbentes de alta concentración no llegan a saturarse después de 15 horas reteniendo mercurio, lo que indica su alta capacidad de retención. Además se observa el proceso de amalgamación, en un primer momento durante 100 minutos en uno y 200 minutos en el otro, el grado de saturación no crece rápidamente. Después de esos tiempos se observa un incremento hasta el momento en el cual el grado de saturación crece menos rápidamente, de manera similar que al inicio de la curva.

Una posible explicación de lo que ocurre es que inicialmente el mercurio entra en contacto con el oro iniciándose la amalgamación reteniéndose en los denominados “*Point defects*”<sup>[20]</sup> generándose más, de tal manera que debe existir una situación próxima al equilibrio entre la saturación de los “*Point defects*” iniciales y la formación y retención de mercurio en los nuevos formados. En el momento que se ha retenido una cantidad de mercurio dada, los “*Point defects*” dejan de generarse o se generan en puntos cada vez más inaccesibles y los existentes en la superficie de la amalgama comienzan a saturarse. Hasta el momento en el que se produce una coexistencia entre la amalgamación y la desorción de mercurio al estar trabajando a 120 °C, temperatura a la que comienza la desorción, como se puede observar en la figura 4-18.

En dicha coexistencia el proceso de amalgamación se ve desfavorecido con el tiempo debido a la inestabilidad de la estructura cristalina del oro al encontrarse más saturada de átomos de mercurio, hasta el punto de alcanzar un aparente equilibrio entre ambos procesos de retención y desorción, en un periodo de tiempo<sup>[30]</sup>. Según referencias bibliográficas<sup>[31]</sup>, si realiza una evaluación de la retención de mercurio en un periodo de tiempo mucho más largo se observa que se consigue alcanzar la saturación del sorbente.

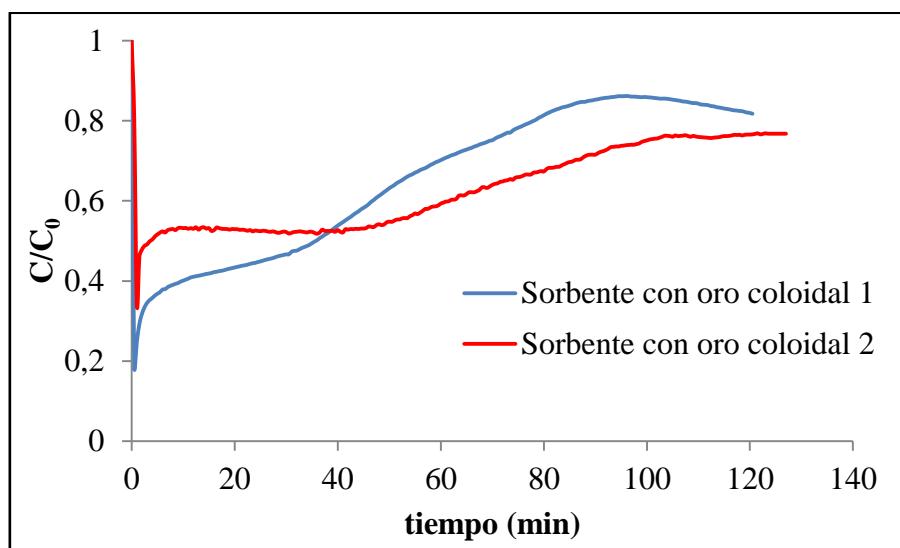
En la figura 4-16 se representan las curvas de ruptura de los sorbentes de media concentración, concretamente la concentración relativa a la salida del reactor respecto del tiempo.



**Figura 4-16.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes de media concentración en la adsorción de mercurio.

Se observa, en primer lugar, que los sorbentes de media concentración no llegan a saturarse, alcanzando un grado de saturación de 0,8 en ambos casos, tras más de 110 minutos, manteniéndose constante, y en segundo lugar el proceso de amalgamación, similar que en el caso de alta concentración, con la única diferencia en la concentración relativa de salida al inicio del proceso de amalgamación al ser más elevado.

Del mismo modo que en los dos casos anteriores, alta y media concentración, en la figura 4-17 se muestra la curva de ruptura representándose la concentración relativa a la salida respecto del tiempo de los sorbentes con oro coloidal.



**Figura 4-17.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes con oro coloidal en la adsorción de mercurio.

Comparando todas estas curvas entre sí, el proceso de amalgamamiento es similar, aunque más rápido en los casos de media concentración y oro coloidal, mostrado por el inicio de la curva donde se puede observar una saturación constante, equilibrio entre la saturación de las zonas iniciales de amalgamación y la formación de zonas nuevas, en el caso de media concentración durante 20 minutos, en el caso de alta durante 200 minutos y en el caso de oro coloidal entre 20 y 40 minutos, tras la cual se produce la saturación de las nuevas zonas de amalgamación hasta un valor constante, en el caso de media y de oro coloidal de 0,8, y aún no alcanzable en el caso de alta, equilibrio entre la desorción y retención de mercurio.

En la tabla 4-8 se muestra la cantidad de mercurio retenida por gramo de sorbente y gramo de oro depositado en cada uno de los sorbentes evaluados, a partir de las curvas de ruptura, considerando que en el caso del sorbente de alta concentración no se ha alcanzado el equilibrio. Concretamente obteniéndose la curva de adsorción de mercurio, a partir de las curvas de ruptura, proceso detallado en el anexo X.

**Tabla 4-8.- Cantidad de mercurio retenido por gramo de sorbente y por gramo de oro depositado en dos monolitos de cada caso evaluado.**

Sorbentes evaluados en la retención de mercurio	Hg ( $\mu\text{g/g}$ de sorbente)	Hg ( $\text{mg/g}$ de Au depositado) *
Alta concentración, sorbente 1	54,8	48,93
Alta concentración, sorbente 2	48,1	42,95
Media concentración, sorbente 1	3,06	6,80
Media concentración, sorbente 2	3,3	7,33
Oro coloidal, sorbente 1	1,69	4,76
Oro coloidal, sorbente 2	1,83	5,15

\* Al valor de cantidad de mercurio adsorbida en  $\mu\text{g/g}$  de sorbente se le aplica las cantidades de oro que se ha depositado en cada uno de los diferentes sorbentes.

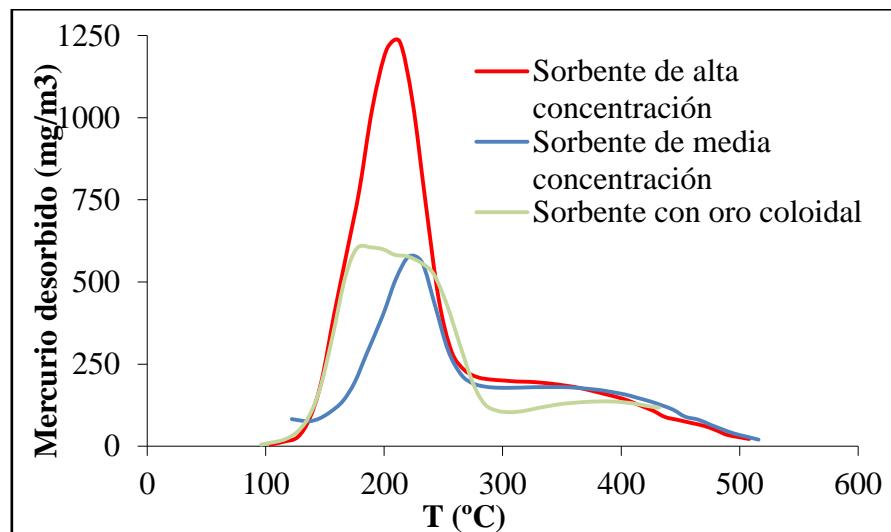
Como se puede observar, tanto las curvas de ruptura como en la tabla de valores de retención, en aquellos sorbentes con alta cantidad de oro depositado, en comparación con el resto de sorbentes, se consigue una elevada retención de mercurio. En concreto, en el caso de los sorbentes de alta concentración, son capaces de retener hasta un 5% de mercurio respecto al oro depositado. Un valor 6 veces superior al caso de media concentración, al cual se depositó, aproximadamente, la mitad de oro que en los casos de alta concentración. Por lo tanto, la cantidad de mercurio retenida no es directamente proporcional a la cantidad de oro depositado.

Del mismo modo, si se comparan los valores de mercurio retenido por los sorbentes de media concentración y los sorbentes con oro coloidal, se observa que una cantidad similar de oro depositado no implica una misma cantidad de mercurio retenido, sino que también influye la distribución y tamaño de partícula y el soporte utilizado.

Para poder realizar un estudio real de la influencia del tamaño de partícula se requerirían dos soportes similares, a los que se les realice el mismo tratamiento, y a los que se les deposite el oro de manera similar, ya que en el caso del oro coloidal, existen trazas de citrato pero no se conoce si influye en la retención de mercurio.

### 4.3.3 Estudio de la regenerabilidad

En la figura 4-18 se muestran las curvas Hg-TPDs realizadas a un sorbente agotado de alta concentración, a un sorbente agotado de media concentración y a un sorbente agotado de oro coloidal, con el objetivo de obtener la temperatura adecuada de desorción del mercurio.



**Figura 4-18.-** Cantidad de mercurio desorbido en los tres diferentes sorbentes a evaluar en función de la temperatura de trabajo.

Como se puede observar, existe una temperatura a la que se alcanza un máximo de desorción de mercurio, siendo de  $220\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en función del sorbente utilizado. En el caso de los sorbentes de alta concentración se utilizó  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  pero, como se puede observar en su curva Hg-TPD, existe una cantidad de mercurio, representada por la parte de la curva de temperatura superiores a  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que no se consigue desorber debido a estar asociado al proceso de quimisorción con los grupos funcionales existentes en el soporte.

En el caso de los sorbentes de media concentración se sigue la misma tendencia, siendo la temperatura a la que se consigue el máximo de desorción de  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por otra parte en el caso de los sorbentes con oro coloidal no existe un máximo similar a los dos casos anteriores, sino que es más constante la desorción en un intervalo de temperaturas, sin conseguir una desorción completa en ese intervalo, del mismo modo que en los dos casos anteriores.

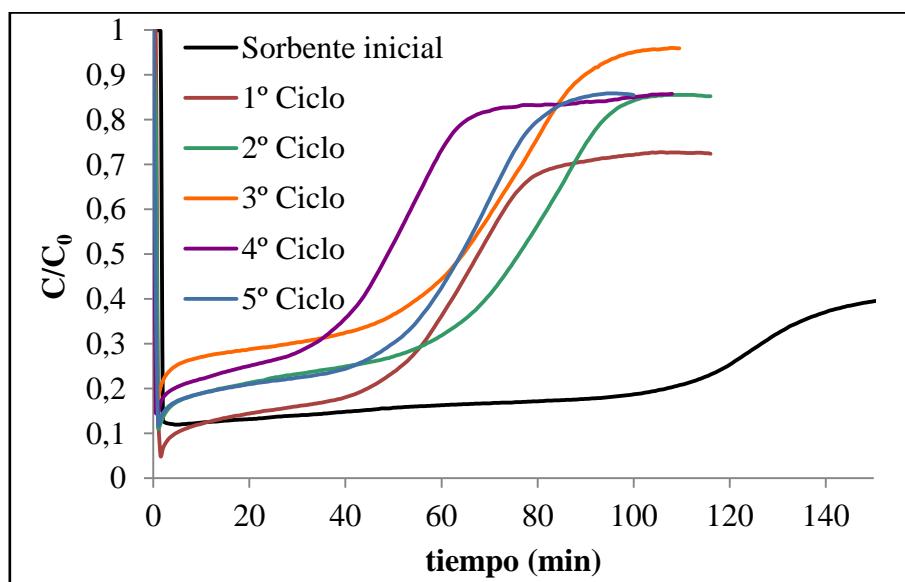
Independientemente de qué caso de los tres se evalúe, dichas temperaturas a las que aparece el máximo de desorción y, por tanto, consideradas como las temperaturas a la que se realizó la regeneración, son inferiores a la temperatura de regeneración de otros elementos estudiados para sorbentes regenerables, como es el caso de la plata, en la cual la temperatura de regeneración se encuentra entre  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[11][22]</sup>, tal y como se comenta en la introducción, lo que permite evitar cualquier influencia en la estructura nanométrica de las partículas de oro, aunque para confirmar este punto se debería analizar mediante FE-SEM los soportes después de la regeneración.

Debido a no alcanzar dichas temperaturas, se consigue no afectar al sorbente térmicamente, pero no se consigue desorber todo el mercurio retenido en el sorbente, lo que implica que el comportamiento en la retención después de realizar la regeneración no tiene que ser similar al inicial. Por lo tanto, la evaluación del comportamiento de los sorbentes en ciclos de retención-regeneración se basó en comprobar que después de la primera regeneración el comportamiento no varía significativamente, lo que significaría que la regeneración es factible.

#### 4.3.4 Ciclos de retención – regeneración

Una vez conocida la temperatura a la que se consigue un máximo de desorción de mercurio en cada caso, se realizan ciclos de retención-regeneración, siendo la primera etapa la retención de mercurio a 120 °C seguida de la segunda etapa de desorción a 220°C durante 2 horas.

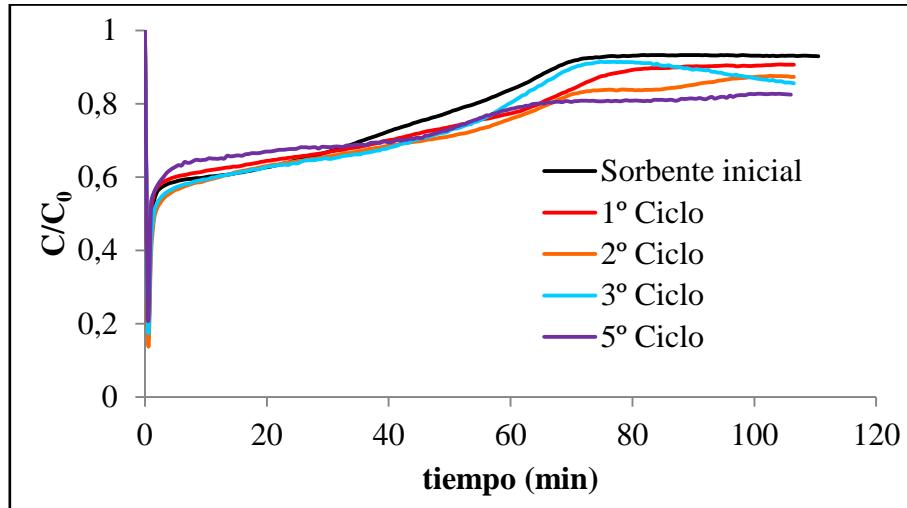
En la figura 4-19 se muestran las curvas de ruptura, inicial y después de cada proceso de regeneración del sorbente de alta concentración, como concentración relativa a la salida del sorbente.



**Figura 4-19.-** Curvas de ruptura para un sorbente de alta concentración en cada uno de los ciclos de retención-regeneración comparada con la de retención inicial de mercurio.

Como se puede observar, no se consiguen los mismos resultados que en el caso de la retención inicial, aunque el proceso de amalgamación queda patente en todas las curvas de ruptura mostradas. Pero comparando las retenciones, después de un proceso de regeneración, entre ellas se observa la repetitividad de la adsorción del sorbente, confirmada si se comparan las cantidades de mercurio retenido, mostradas en la tabla 4-8.

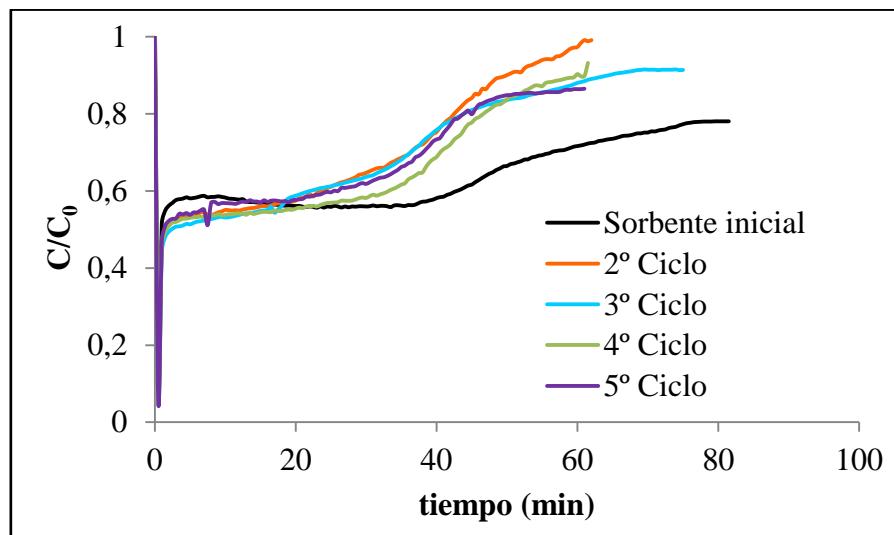
Se muestran en la figura 4-20 las curvas de ruptura, inicial y después de cada proceso de regeneración del sorbente, para los sorbentes de media concentración. Sin la curva de ruptura del cuarto ciclo, debido a un problema en el sistema de adquisición de datos, pero se consideró en la desorción y en la contabilización del número de ciclos de retención-regeneración realizados.



**Figura 4-20.-** Curvas de ruptura para un sorbente de media concentración en cada uno de los ciclos de retención-regeneración comparada con la de retención inicial de mercurio.

Como se puede observar en este caso, la repetitividad a lo largo de los ciclos ocurre desde el primer momento, comparándose entre ellas e, incluso, con la retención inicial, confirmándose con las cantidades de mercurio retenido en cada uno de los ciclos de retención-regeneración, mostradas en la tabla 4-8.

Por último se muestran en la figura 4-21 las curvas de ruptura, inicial y después de cada proceso de regeneración del sorbente, de los sorbentes con oro coloidal, utilizados como los sorbentes de baja de concentración. Sin la curva de ruptura del primer ciclo, debido a un problema en el sistema de adquisición de datos, pero se consideró en la desorción y en la contabilización del número de ciclos de retención-regeneración realizados.



**Figura 4-21.-** Curvas de ruptura para un sorbente con oro coloidal en cada uno de los ciclos de retención-regeneración comparada con la de retención inicial de mercurio.

Como se puede observar en este caso, los sorbentes se saturan más rápido que en el resto de casos, confirmándose con las cantidades de mercurio retenido en cada uno de los ciclos de retención-regeneración, mostradas en la tabla 4-9, siendo menores que en el caso de los sorbentes de media concentración, en los cuales se depositó un cantidad similar de oro. La base de los cálculos para determinar la cantidad de mercurio retenida en los ciclos de retención-regeneración, así como las cantidades desorbidas, se encuentran detalladas en el anexo X.

**Tabla 4-9.-** Cantidad de mercurio retenido en cada ciclo de retención-regeneración para los tres sorbentes evaluados.

Sorbentes evaluados en los ciclos de retención-regeneración de mercurio	Hg (μg/g de sorbente)	Hg (mg/g de Au depositado)
Alta concentración	1 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	8,36
	2 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	6,76
	3 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	5,11
	4 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	8,52
	5 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	5,97
Media concentración	1 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	2,79
	2 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	3,60
	3 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	3,32
	4 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	**
	5 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	3,08
Oro coloidal	1 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	**
	2 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	1,59
	3 <sup>er</sup> ciclo de regeneración- retención	1,80
	4 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	2,20
	5 <sup>o</sup> ciclo de regeneración- retención	1,92

\*\* Debido a un problema en el sistema de adquisición de datos dichos valores no están disponibles.

Una vez determinada la capacidad de retención de mercurio por parte de los tres tipos distintos de sorbentes, queda patente que a mayor cantidad de oro depositado mayor cantidad de mercurio retenido en el primer ensayo de retención. Concretamente, se ha observado que dicha retención no es directamente proporcional a la cantidad de oro depositado.

Comparando la mayor cantidad retenida de mercurio, correspondiente al caso del sorbente de alta concentración, con cantidades retenidas de mercurio en otras referencias bibliográficas consultadas, correspondientes a la utilización de plata como sorbente, se observa que en el caso de la plata se consigue retener 7,14 mg Hg/g de Ag nanoparticulada a 350 °C <sup>[32]</sup>, y 192 mg Hg/g de Ag en láminas a 70 °C de valor máximo y 29,4 mg Hg/g de Ag de valor mínimo <sup>[33]</sup>, frente a los 45,94 mg Hg/g de Au nanoparticulado, valor medio, a 120 °C. Si bien, en la última referencia se deposita un 14,07 % de plata en el soporte de manera macroscópica y en el caso del oro se deposita un máximo de 0,1 % de oro.

Además, una comparativa entre sorbentes con la misma cantidad de oro depositado, pero con una distribución diferente de partícula, ha mostrado que dicha distribución tiene una influencia en la retención de mercurio. Si bien, para determinar exactamente dicha influencia se debería comparar soportes similares con un método de deposición similar.

Independientemente del comportamiento en la retención de mercurio inicial, se ha comprobado que el comportamiento de los sorbentes en varios ciclos de retención-regeneración es similar, lo que parece indicar que el sorbente no se ve modificado por los procesos térmicos de regenerabilidad. Si bien en el caso del sorbente de alta concentración se ha observado un descenso considerable en la capacidad de retención, debido a que no se debe conseguir regenerar completamente el sorbente en el tiempo y temperatura asignados.

Si, además, se realiza una comparativa entre diferentes sorbentes se observa que la cantidad de mercurio retenida por gramo de oro, en los ensayos de ciclos de retención-regeneración, es similar en los tres casos, lo que indica que el proceso de amalgamación se repite, independientemente del sorbente utilizado, implicando la validez del proceso de retención-regeneración.



## 5. Conclusiones y trabajo futuro

### 5.1 Conclusiones

Tras observar, estudiar y discutir los resultados mostrados, las conclusiones de este Proyecto son:

- Se ha desarrollado una metodología de deposición de oro sencilla, y que permite la preparación de diferentes tipos de sorbentes con una apropiada repetitividad. Cada uno de ellos con unas condiciones de deposición de oro bien definidas.
- Se ha conseguido una elevada capacidad de retención de mercurio por parte de los sorbentes obtenidos, 48 mg de Hg / g de Au depositado en el caso del sorbente de alta concentración, con la utilización de una pequeña cantidad de oro, del 0,1 % en el caso de alta concentración, y con una alta repetitividad en el proceso de amalgamación entre el mercurio y el oro, observado en todas las curvas de ruptura evaluadas.
- Se ha determinado que la relación de mercurio retenido con la cantidad de oro depositado no es directa, de tal manera que se ha conseguido observar comportamientos diferentes en la retención de mercurio, si bien en los ciclos de retención-regeneración los comportamientos son similares en los tres casos evaluados.
- Se ha regenerado los sorbentes consiguiendo, en la mayoría de los casos, que la capacidad de retención de mercurio no se vea afectada de manera significativa, implicando un alto aprovechamiento de estos sorbentes regenerables para la retención de mercurio, indicando la buena repetitividad del proceso de amalgamación en todos los sorbentes evaluados.

### 5.2 Trabajo futuro a desarrollar

Basándose en el trabajo realizado en el presente Proyecto, se plantean diferentes tareas en un trabajo futuro, tales como:

- Buscar las condiciones que permitieran obtener con buena repetitividad sorbentes de baja concentración y tamaños de partícula más pequeños mediante el método de deposición de reducción directa.
- Aplicar la experiencia adquirida con los soportes de monolitos de carbono a otro tipo de soportes como los cerámicos revestidos de material carbonoso.
- Modificar la temperatura de trabajo en el proceso de retención, observando si se modifica la capacidad de adsorción de los sorbentes. Concretamente desde 50 °C, debido a ser la temperatura de salida de los gases de proceso de los sistemas de desulfuradores (FGD) instalados en la línea de limpieza de gases de las centrales térmicas de combustión de carbón, hasta 120 °C, temperatura ya evaluada.

- Modificar la atmósfera en la que se produce la retención de mercurio por parte de los sorbentes para aproximarla a una atmósfera que contenga los gases reales de emisión en la combustión del carbón.
- Realizar una caracterización de los sorbentes con mercurio retenido mediante diferentes técnicas, FE-SEM, SEM-EDX, XPS..., si bien dicha caracterización estará limitada por las características de las técnicas aplicadas, en concreto de su límite de detección y cuantificación.

## 6. Referencias

- [<sup>1</sup>] *Bionational Toxics Strategy – Mercury Sources and Regulations*. 1999 Update.
- [<sup>2</sup>] Johnston, P. *Review of Mercury Falling: An Analysis of Mercury Pollution from Coal-Burning Power Plants*. 2004, Environmental Working Group; Clean Air Network; Natural Resources Defense Council.
- [<sup>3</sup>] MAYASA. *Documento informativo para la evaluación mundial del Mercurio*
- [<sup>4</sup>] Pirrone, N.; Mason, R.P.; *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere Emissions, Measurements and Models*. 2009
- [<sup>5</sup>] Axelrad, D. A.; Bellinger, D. C.; Ryan, L. M.; Woodruff, T. J. *Dose-response relationship of prenatal mercury exposure and IQ: an integrative analysis of epidemiologic data*. Environ. Health Perspect., **2007**, 115, 609-615.
- [<sup>6</sup>] Manahan, S. E.; *Introducción a la química ambiental*. Editorial Reverté, **2007**, 152.
- [<sup>7</sup>] <http://orfe.od.nih.gov/Environmental+Protection/Mercury+Free>. *Mercury Health Hazards*.
- [<sup>8</sup>] Mergler, D.; Anderson, H.A.; Chan, L. H. M.; Mahaffey, K. R.; Murray, M.; Sakamoti, M.; Stern, A. H. *Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern*. Ambio, **2007**, 36, 3-11.
- [<sup>9</sup>] PNUMA, Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. *Productos Químicos. Evaluación mundial sobre el mercurio*. ONU, **2005**.
- [<sup>10</sup>] <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/coal.html>
- [<sup>11</sup>] Liu, Y.; Bisson, T.; Yang, H.; Xu, Z. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Processing Technology, **2010**, 91, 1175-1197.
- [<sup>12</sup>] Pirrone, N. & col. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere Emissions, Measurements and Models*. Cap1, **2009**, Table 1.27.
- [<sup>13</sup>] French, C. *Reducing Mercury Emissions in the U.S.A. Status U.S. EPA Regulations and Other Actions*. U.S. EPA GLBTS Mercury Meeting, **2007**.
- [<sup>14</sup>] Aarhus Protocol. *Protocol on Heavy Metals to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*. Aarhus, **1998**.
- [<sup>15</sup>] Comunidad Europea. *Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación*. 257, **1996**.

- [<sup>16</sup>] Emmott, N.; Slayne, M. *Legislation and policy concerning mercury in the European Union. Chapter 4, 2005*.
- [<sup>17</sup>] Parlamento Europeo. *Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales (Prevención y control integrados de la contaminación). 2010*.
- [<sup>18</sup>] Parlamento Europeo. *Directiva 2000/76/CE. 2000*.
- [<sup>19</sup>] [http://mydocs.epri.com/docs/CorporateDocuments/Flash/EPRI\\_MC.html](http://mydocs.epri.com/docs/CorporateDocuments/Flash/EPRI_MC.html)
- [<sup>20</sup>] Nowakowski, R.; Kobiela, T.; Wolfram, Z.; Dús, R. *Atomic force microscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films*. Applied Surface Science, **1997**, 115, 217-231.
- [<sup>21</sup>] Fialkowski, M.; Grzeszczak, P.; Nowakowski, R.; Holyst, R. *Absorption of Mercury in Gold Films and Its Further Desorption; Quantitative Morphological Study of the Surface Patterns*. J. Rhys. Chemical, **2004**, 108, 5026-5030.
- [<sup>22</sup>] Nowakowski, R.; Rielaszek, J.; Dús, R. *Surface mediated Ag-Hg alloy formation under ambient and vacuum conditions – AFM and XRD investigations*. Applied Surface Science, **2002**, 199, 40-51.
- [<sup>23</sup>] Sjostrom, S.; Chang, R.; Strohfus, M.; Johnson, D.; Hagley, T.; Ebner, T.; Slye, R.; Richardson, C.; Belba, V. *Development and Demonstration of Mercury Control by Adsorption Processes (MerCAP<sup>TM</sup>)*. AWMA Mercury Mega Symposium, **2003**.
- [<sup>24</sup>] Juan, R.; Izquierdo, M.T.; Ruiz, C.; Rubio, B.; *Preparation and Characterization of Carbon-Based Regenerable Sorbents for Mercury Retention*. International Conference on Carbon. Biarritz, France. Carbon **2009**.
- [<sup>25</sup>] Jiang, L., Gao, L. *Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles*. Carbon **2003**, 41, 2923-2929.
- [<sup>26</sup>] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. P. S. Williams, **1951**.
- [<sup>27</sup>] Muangnapoh, T.; Sano, N.; Yusa, S.; Viriya-empikul, N.; Charinpanitkul, T. *Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method*. Current Applied Physics. **2010**, 10, 708-714.
- [<sup>28</sup>] Lázaro, M.J.; Calvillo, L.; Bordejé, E.G.; Moliner, R.; Juan, R.; Ruiz, C.R. *Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template*. Micropor Mesopor. Mat. **2007**, 103, 158-165.
- [<sup>29</sup>] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon. **1999**, 37, 1379-1389.

- <sup>[30]</sup> Rodriguez Perez, R.; Lopez Anton, M<sup>a</sup> A.; Diaz Somano, M.; García, R.; Martinez Tarazona, M<sup>a</sup> R. Development of gold nanoparticles-doped activated carbon sorbent for elemental mercury. *Energy Fuels*. **2011**.
- <sup>[31]</sup> Scala, F.; Anacletia, C.; Cimino, S. Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas. *Fuel*. **2011**.
- <sup>[32]</sup> Yan, T.Y. *A novel process for Hg removal from gases*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3010-3014.
- <sup>[33]</sup> Min, K.; Guo-hua, Y.; Wu-fun, C.; Zhi-xua, Z. *Study on mercury desorption from silver-loaded activated carbon fibre and activated carbon fibre*. *Journal of Chemistry and Technology*. **2008**, 36, 468-173.



## ANEXO I. Técnicas de análisis

En el presente proyecto se han caracterizado diferentes muestras, monolitos de carbono comerciales, soportes carbonosos y sorbentes Au/C, mediante diferentes técnicas de análisis: Espectrometría de Infrarrojo, Desorción a temperatura programada, análisis elemental, Adsorción de N<sub>2</sub>, FE-SEM, análisis SEM-EDX y análisis químico.

Cada una de ellas requiere una preparación determinada para poder realizar la caracterización. Debido a que el propio Instituto de Carboquímica posee un Departamento de Análisis, dichas caracterizaciones no fueron realizadas personalmente por el grupo de investigación del proyecto, excepto la TPD y la Hg-TPD.

### 1.- Espectrometría de Infrarrojo



El objetivo de la espectrometría de infrarrojo es la caracterización de los soportes, en concreto para la determinación de qué tipo de grupos funcionales se encuentran en cada uno de los soportes a caracterizar.

Para la preparación de las muestras, en concreto un monolito original y monolito oxidado con ácido nítrico, con el objetivo de poder obtener sus espectros de infrarrojo se realizaron los siguientes pasos.

Preparación de pastillas de bromuro potásico: En primer lugar se molvió el monolito en un mortero de ágata, mortero de SiO<sub>2</sub> de alta pureza resistente a la abrasión, hasta conseguir un polvo de material carbonoso uniforme y de un tamaño de partícula lo más fino posible. Una vez pulverizado se pesaron 2 mg de dicha muestra. A parte se pesaron 200 mg de bromuro potásico, el cual se utiliza en el IR debido a que es transparente a la radiación infrarroja en la zona de IR medio. La mezcla de muestra y bromuro potásico se vuelve a moler en el mortero de ágata hasta conseguir una mezcla homogénea y de punto untuoso.

El objetivo de estos valores de pesada es que la concentración de muestra en el bromuro potásico sea del 1 %, ya que si es superior la radiación no atravesaría la muestra y por lo tanto no habría información suficiente para realizar el análisis y si es inferior, la información obtenida para ese tipo de muestra es pobre.

A continuación, se pesaron 120 mg de mezcla homogeneizada. Seguidamente se colocó la mezcla en un molde, el cual se dispuso en una prensa hidráulica, la cual aplicó una fuerza equivalente a 10 Ton, durante 5 minutos. Una vez pasado ese tiempo, se obtuvo una pastilla cristalizada fina y translúcida que es la muestra que se colocó en el infrarrojo. Dicho sistema de análisis tiene la particularidad de utilizar aire seco como carrier para mantener la atmósfera de la cámara de muestra y del camino óptico lo más secos posibles.

Este proceso se siguió para los dos monolitos a caracterizar.

La base de la espectrometría de infrarrojo es la interacción de la luz infrarroja con la materia permitiendo la identificación de los enlaces químicos presentes. Cuando la radiación infrarroja penetra un material, puede ser absorbida por éste, el denominado espectro de absorción que es resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Esta absorción se produce cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, mayor cuanto mayor sea su momento dipolar, teniendo lugar una transferencia neta de energía originando un cambio en la vibración molecular y, como consecuencia, una absorción de radiación. De manera equivalente la rotación de las moléculas asimétricas produce una variación en el dipolo pudiendo interaccionar con la radiación.

Los niveles rotacionales y vibracionales están cuantizados, si bien cuando se caracteriza una muestra sólida las interacciones intermoleculares provocan un ensanchamiento en las líneas del espectro obteniéndose bandas continuas. Además, en el caso de estar presentes moléculas poliatómicas se complica el realizar un análisis preciso, debido a la existencia de un gran número de centros vibracionales, las interacciones entre dichos centros y la presencia de diferentes tipos de vibraciones de flexión, las cuales, si se encuentran en un mismo centro de vibración, generan un acoplamiento vibracional provocando un cambio en las características de las vibraciones implicadas.

En este caso, el análisis del espectro infrarrojo fue realizado en la región del infrarrojo medio, donde se produce los cambios en los estados vibracionales, entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $670\text{ cm}^{-1}$  de número de onda, utilizado en la determinación estructural de especies orgánicas, tal como se muestra en la tabla AI-1.

**Tabla AI - 1.- Correspondencia del número de onda del espectro infrarrojo de diferentes grupos funcionales.**

Grupo Funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H, alcoholes y fenoles	3600-3200
C-H, aromáticos	3100-3010
C-H, alcanos	3000-2800
CO <sub>2</sub>	2400
C=C, alquenos y aromáticos	1700-1500
C=O	1760-1690
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1388
C-O	1300-1050

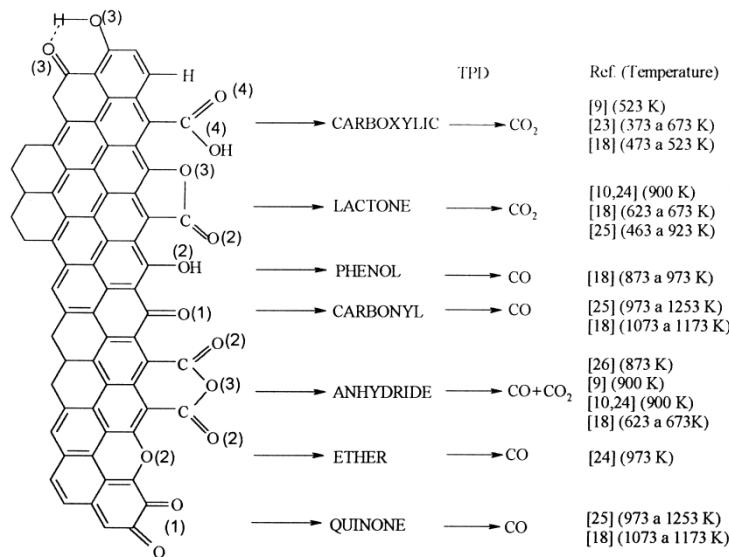
## 2.- Desorción a temperatura programada.

El objetivo de las curvas de TPD es determinar qué grupos funcionales se encuentran en los soportes a caracterizar, monolito de carbono original y monolitos tratados con ácido nítrico.

La base de la desorción a temperatura programada es la descomposición térmica a diferentes temperaturas según la estabilidad de los diferentes grupos funcionales

orgánicos obteniéndose monóxido de carbono y dióxido de carbono, en función de qué grupo funcional se descompone.

En la figura AI-2 se muestran los grupos funcionales, el compuesto que se produce en su descomposición ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ) y el rango de temperaturas al que ocurre la descomposición.



**Figura AI - 2.-** Grupos funcionales, compuesto que se produce a partir de cada uno de ellos y el rango de temperaturas a la que se produce la descomposición.

Para llevar a cabo esta caracterización se introducen los soportes en un tubo de cuarzo dentro de un horno, calentando con una rampa de 10 °C/min con un caudal de 30 ml/min de Ar hasta alcanzar una temperatura de 1100 °C durante 10 minutos. Del flujo de salida se toma una alícuota y se pasa por un espectrómetro de masas, encontrándose la cámara interna a una presión de  $10^{-6}$  Pa.

Antes de esto se realiza el calibrado del espectrómetro de masas con dos patrones de 10 %CO/Ar y 5 % $\text{CO}_2$ /Ar. El seguimiento en línea de la concentración de CO y  $\text{CO}_2$  liberados durante un experimento TPD nos permite evaluar los perfiles de evolución en función de la temperatura y, por integración del área bajos las curvas, la cantidad total de CO y  $\text{CO}_2$  liberados.

El espectrómetro de masas se basa en la separación de iones que se desplazan más rápidamente según su relación masa/carga. El espectrómetro de masas posee dos detectores distintos.

Un detector copa de Faraday, el cual se basa en que los iones que salen del analizador inciden sobre un electrodo, denominado electrodo colector, el cual se encuentra unido a tierra a través de una resistencia. Los iones positivos que inciden son neutralizados con electrones de la resistencia, provocando una caída de potencial que es amplificada y convertida en una señal.

Un canal multiplicador de electrones, el cual se basa en varios dínodos, electrodos de un tubo fotomultiplicador, seguidos encontrándose cada uno de ellos a un potencial superior que el anterior. Su superficie es de Cu/Be de tal manera que emiten electrones cuando son alcanzadas con un haz de iones o electrones de elevada energía, consiguiéndose elevadas ganancias de corriente o utilizando un haz de electrones de baja energía se consiguen acelerar hasta varios miles de electrón voltios antes de que incida en la placa unida al amplificador de señal.

### 3.- Análisis elemental



**Figura AI - 3.-** Analizador Carlo Erba 1108 y analizador Termo Flash 1112 para la determinación de C, H, N y S.

El objetivo del análisis elemental es determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en la muestra a analizar, de tal manera que se pueda calcular la cantidad total de oxígeno en la muestra por balance sobre 100, cuando la muestra a analizar sólo presenta esos cuatro elementos C, H, N, S y el O en su composición. También es posible determinar directamente el porcentaje de oxígeno con otra configuración del equipo de análisis.

Este análisis se utiliza para caracterizar muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, lo que implica que esta técnica sea aplicable en un amplio ámbito de análisis. Desde la caracterización de combustibles fósiles, como carbón o gasolinas, hasta la caracterización de productos de industrias farmacéuticas o alimenticias.

La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador, He, a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

### 4.- Adsorción de N<sub>2</sub>



**Figura AI - 4.-** Adsorción de N<sub>2</sub>, para la determinación de la superficie específica BET.

La caracterización textural de los soportes se ha llevado a cabo a partir de las isotermas de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77K. De esta forma se han obtenido la superficie específica BET, el volumen de mesoporos (utilizando el método BJH) y el volumen total de poro.

La cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. El cálculo de la superficie a partir de la isoterma de adsorción se basa en la facilidad de poder determinar en ella la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Multiplicando el volumen de la monocapa por el área ocupada por una molécula del gas adsorbido se puede determinar la superficie.

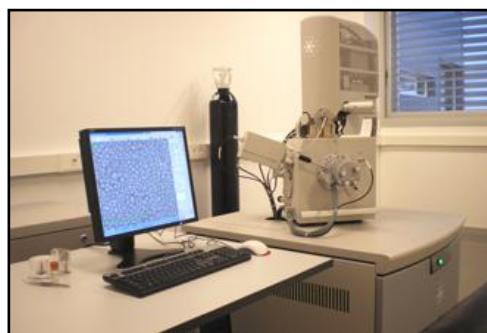
El volumen total de poro se obtiene a partir de la cantidad de gas o vapor adsorbido, expresado como volumen de líquido, a presiones cercanas a la saturación, lo que se conoce también como el volumen Gurtsvich.

Según la IUPAC los poros de un sólido se pueden clasificar en microporos (diámetro de poro menor de 2 nm), mesoporos (diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro mayor de 50 nm). El establecimiento de una distribución de tamaños de poros para un sólido es difícil, pero en el caso de los mesoporos el problema está prácticamente resuelto, pues se sabe desde primeros de siglo que se llenan por condensación capilar. A partir de esto, existen diferentes modelos para la determinación del volumen de mesoporos, utilizándose aquí el modelo BJH.

Las isotermas se han obtenido en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previamente al análisis las muestras se desgasifican hasta una presión de  $10^{-6}$  mm Hg. El equipo dispone del software adecuado para el tratamiento de las isotermas obtenidas.

La superficie específica se obtiene aplicando el modelo BET al rango de presiones parciales de la isoterma de 0.1 a 0.35, rango apropiado para la determinación del volumen de la monocapa en este tipo de materiales. El volumen total de poro se ha obtenido a una presión relativa de 0.995. El volumen de mesoporo se ha obtenido aplicando la ecuación BJH en el rango de presiones relativas de 0.35 a 0.75.

## 5.- FE-SEM



**Figura AI - 5.- Microscopio electrónico de barrido (FE-SEM).**

Para realizar la caracterización de la distribución de nanopartículas de Au de los sorbentes se utilizó la microscopía FE-SEM. Para ello se cortaron los sorbentes longitudinalmente a través de la cuarta fila de canales internos de tal manera que se dispuso de dos mitades, una con una anchura de tres filas de canales internos y otra con una anchura de dos filas de canales internos.

Una vez cortado el sorbente las mitades obtenidas se limaron para dejar las paredes de los canales lo más cercanas a la base de los canales sin que éstas fueran afectadas por el limado, de tal manera que no se eliminara el oro depositado de la base. Una vez limados se les aplicó una corriente de aire a presión longitudinalmente para eliminar las partículas de material carbonoso depositadas en la mitad del sorbente debido al cortado y el limado.

Una vez preparadas las mitades se llevaron al Laboratorio de Microscopías Electrónicas, del Instituto de Nanociencia de Aragón, INA, para realizar la caracterización FE-SEM, en el equipo mostrado en la figura AI-5.

Para ello las muestras se colocaron en la cámara del microscopio la noche anterior a la realización de la caracterización, para conseguir el mejor vacío ( $10^{-9}$  Pa) posible en la cámara. Una vez conseguido se realizó la caracterización tomando imágenes a 100000 aumentos en zonas planas del material carbonoso de los extremos y centro en diferentes canales de la muestra. En aquellas zonas en las que se apreciaron partículas de oro pequeñas, del orden o inferior a 10 nm, se tomaron imágenes a 500000 aumentos.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la interacción de un haz de electrones de energía elevada con la superficie de la muestra a observar. Dichos electrones son capaces de penetrar hasta una profundidad de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ , parte de estos electrones pierden su energía y permanecen en el sólido y posteriormente son evacuados de la muestra, el resto experimentan colisiones provocando que salgan de la muestra como electrones retrodispersados. Estos electrones son detectados por un detector conectado a una pantalla.

El barrido de la superficie del sólido se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas, uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y, produciéndose un mapa en el que existe una relación uno a uno entre la señal producida en una posición concreta y un punto de la pantalla.

#### 6.- Análisis SEM-EDX



**Figura AI - 6.-** Microscopio electrónico de barrido para análisis EDX.

Aquellos sorbentes que se consideraron como sorbentes que cumplían las condiciones buscadas de los diferentes grupos buscados se analizaron en varios canales completos y en una línea longitudinal para observar si la deposición de oro era homogénea a lo largo de los canales y si en las zonas donde se encontraba un hueco se había conseguido depositar oro.

Las mismas mitades utilizadas en la caracterización FE-SEM se utilizaron en el análisis SEM-EDX, ya que se utiliza el microscopio electrónico del propio Instituto de Carboquímica, figura AI-6, de tal manera que se colocaron en la cámara del microscopio a vacío ( $10^{-5}$  Pa), y se analizaron diferentes canales de la muestra en 7 áreas distribuidas de manera homogénea.

Para realizar el análisis EDX se utiliza un microscopio electrónico de barrido similar al FE-SEM que se utiliza para la caracterización. La base del funcionamiento es que al lanzar el haz de electrones de elevada energía al sólido se obtienen fotones de rayos X, emitidos desde la superficie de la muestra.

Dicha radiación continua es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material sobre el que incide dicho haz. En cada colisión el electrón se frena y se produce un fotón de la energía de los rayos X. Utilizando un detector de rayos X se obtiene una señal de energía en keV, característica de cada elemento químico, mediante la cual se determina que elemento está presente en la superficie de la muestra.

## 7.- Análisis químico



Figura AI - 7.- ICP-OES.

Para la determinación del contenido en Au del sorbente se utilizó un equipo de ICP-OES. Se tomó un crisol de cuarzo por sorbente a caracterizar, pesándose con tapa, vacío y con el sorbente en su interior. Una vez pesado se introdujo sin tapa en una mufla sin cerrar completamente para calcinar la muestra a analizar calentando hasta los 500 °C, en el caso de los sorbentes de alta concentración y de media concentración, y a 800 °C, en el caso de oro coloidal para eliminar térmicamente el citrato que

pudiera permanecer en el sorbente, aplicando una rampa de 50 °C/15 min. Cuando se alcanzó la temperatura deseada se mantuvo durante una hora, para después enfriar el residuo resultante de la calcinación. Una vez frío el crisol se pesó con tapa.

Para poder realizar el análisis químico del oro en el ICP-OES, se lavó el crisol con 5 ml de agua regia concentrada vertiendo la disolución resultante en un vaso de precipitados de 50 ml, al que se le añadieron 20 ml de agua miliQ. Se aplicó agitación durante 10 minutos y se filtró en un sistema de filtración Millipore. Utilizando 1 ml de agua miliQ se arrastraron los posibles restos del vaso de precipitados al sistema de filtración, proceso de arrastre que se realizó tres veces. Finalmente, se traspasó el líquido filtrado a un matraz de 50 ml y se añadió agua miliQ hasta enrasar. Dicha disolución se traspasó a un tubo de análisis de 10 ml de volumen el cual sería el utilizado en el ICP.

Este sistema de análisis se basa en la emisión de luz a una determinada longitud de onda por parte de átomos o iones excitados. Es una de las técnicas de espectrometría óptica de emisión, pero con las ventajas de poder obtener buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación y la menor interferencia entre elementos debido a las elevadas temperaturas de trabajo.

El plasma de argón es una mezcla gaseosa conductora de electricidad. En dicho plasma las especies conductoras principales son los iones de argón y los electrones. Una vez formados los iones de argón en un plasma son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente, alcanzándose una temperatura de hasta 10000 K.

Mediante nebulización se introduce la muestra en la fuente de plasma, cuando los átomos alcanzan la zona de observación han permanecido 2 ms a temperaturas entre 4000 y 8000 K, siendo dicho tiempo y temperatura tres veces mayores que las que se encuentran en las llamas de combustión más caloríficas utilizadas en los métodos de llama.

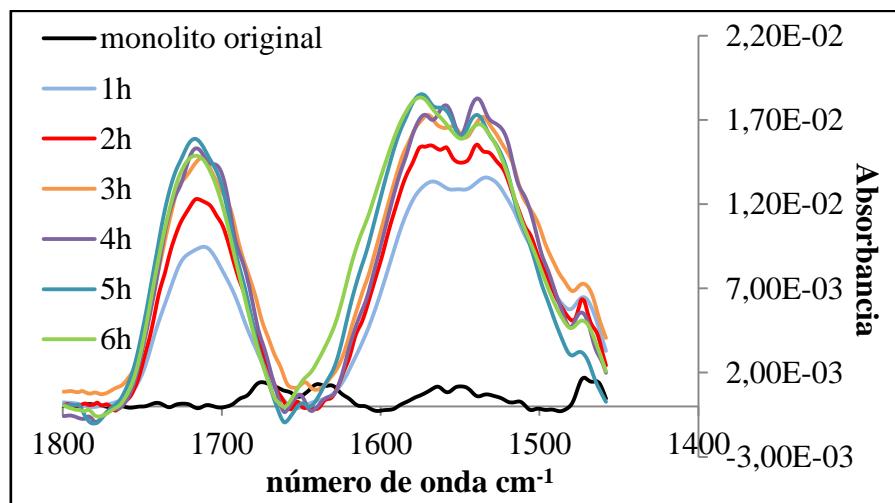


## ANEXO II. Oxidación con ácido nítrico de los monolitos: optimización.

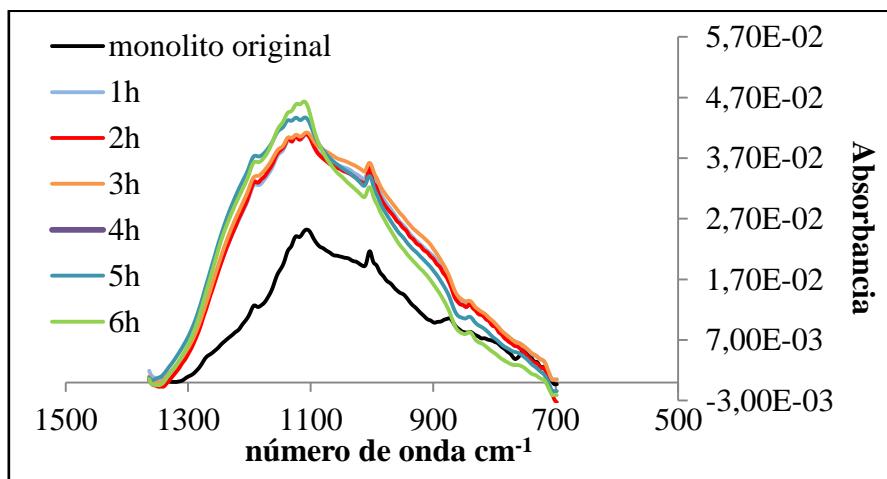
El tratamiento de oxidación de los monolitos de carbono para la preparación de los soportes para la deposición de oro coloidal se llevó a cabo en un baño en ultrasonidos con ácido nítrico durante 4 horas seguido de 3 baños en ultrasonidos de agua destilada de 30 minutos cada uno para la eliminación del ácido residual.

Para fijar dichas condiciones se realizó un estudio previo de las condiciones de oxidación, variando los tiempos de oxidación en el baño en ultrasonidos de 1 a 6 h. El seguimiento del grado de oxidación de los monolitos se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja y análisis elemental (% O).

En las figuras AII-1 y AII-2 se muestran los espectros infrarrojos de los monolitos oxidados a distintos tiempos en la zona de número de onda correspondiente a los grupos C=O y C-O, 1700  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura AII- 1.-** Espectro infrarrojo del monolito original y de los monolitos oxidados desde 1 hora hasta 6 horas en la zona correspondiente a los grupos C=O ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura AII- 2.-** Espectro infrarrojo del monolito original y de los monolitos oxidados desde 1 hora hasta 6 horas en el número de onda correspondiente a los grupos C-O.

Como se puede observar existe un incremento significativo en la presencia de grupos C=O y C-O en los soportes oxidados. En la tabla AII-1 se muestran los valores correspondientes al área integrada bajo la curva de cada uno de los espectros en los números de onda estudiados.

**Tabla AII- 1.-** Valores del área integrada de cada uno de los espectros en las dos zonas a estudiar,  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  y el porcentaje de oxígeno deducido del análisis elemental.

Tiempo de oxidación	Área en $1700\text{ cm}^{-1}$	Área en $1100\text{ cm}^{-1}$	% Oxígeno
0 horas	0,014	7,21	5,09
1 hora	0,51	12,80	26,31
2 horas	0,71	14,93	27,37
3 horas	0,77	13,75	28,64
4 horas	0,88	15,85	28,71
5 horas	0,93	13,49	28,66
6 horas	0,86	13,99	29,24

En las figuras AII-3, AII-4 y AII-5 se representan la variación del porcentaje de oxígeno, en función del tiempo, el área en  $1700\text{ cm}^{-1}$  y el área en  $1100\text{ cm}^{-1}$  en función del tiempo, respectivamente.

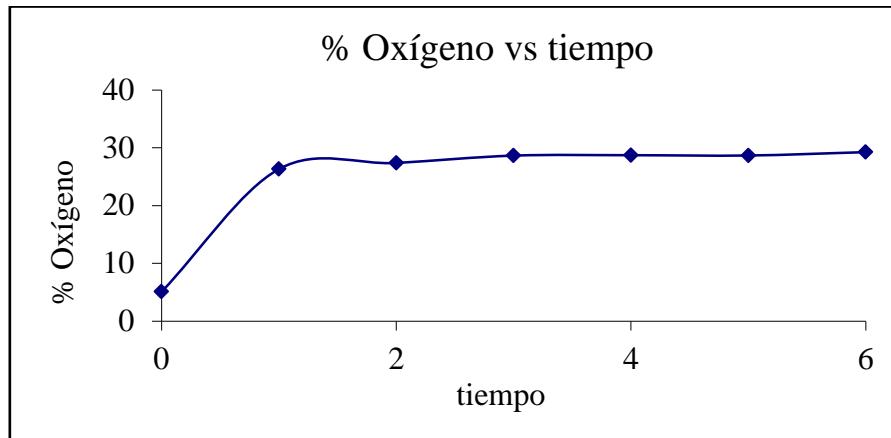


Figura AII- 3.- Variación del porcentaje de Oxígeno en función del tiempo de oxidación.

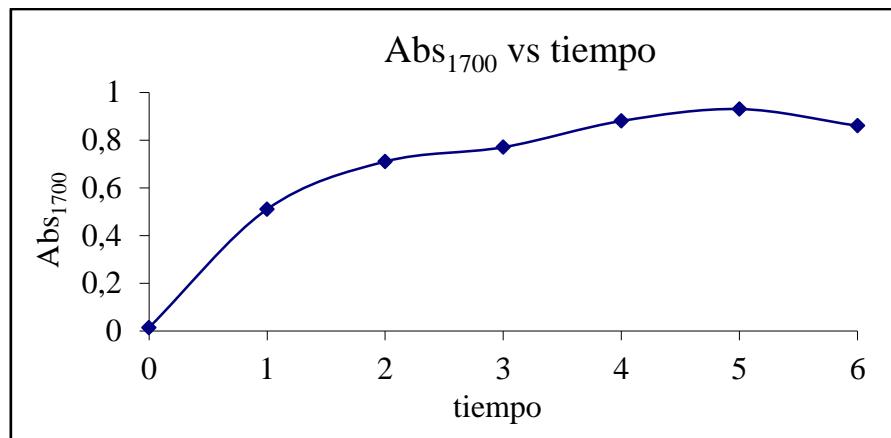


Figura AII- 4.- Variación del área integrada bajo la curva en el número de onda de 1700 cm<sup>-1</sup>.

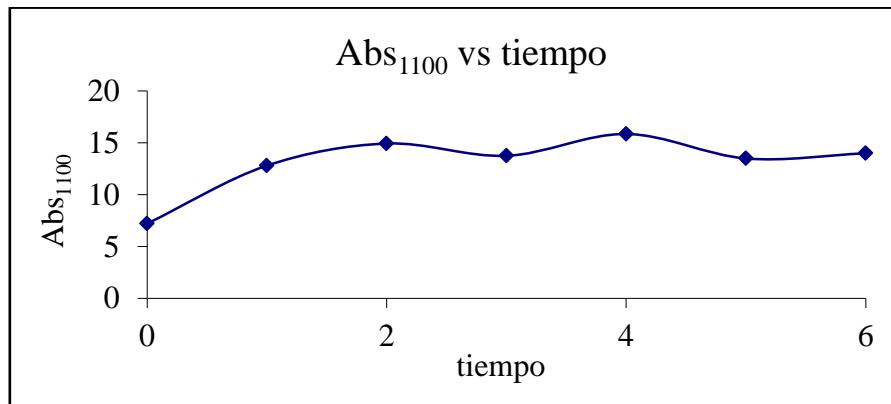


Figura AII- 5.- Variación del área integrada bajo la curva en el número de onda de 1100 cm<sup>-1</sup>.

Se observa que el porcentaje de oxígeno apenas varía a partir de la segunda hora de oxidación, mientras el área a 1700 cm<sup>-1</sup> sigue aumentando con el tiempo y se estabiliza hacia las 4 horas. El área a 1100 cm<sup>-1</sup> aumenta solo hasta las 2 horas y a partir de ese tiempo se puede considerar que se estabiliza. Considerando estos datos se llegó a la conclusión de que el tratamiento con ácido nítrico durante cuatro horas era el más

eficiente para conseguir una presencia significativa de oxígeno en el soporte, principalmente asociado a grupos carboxilo.

Una vez determinado que tiempo deben estar los monolitos en el baño de ácido nítrico se determinó cuanto tiempo deben estar en un baño de agua destilada para su lavado total. Para ello se realizaron baños en agua destilada durante diferentes periodos de tiempo. En la tabla AII-2 se muestran los porcentajes en peso de los elementos principales del soporte tras un baño en agua desde 0,5 horas hasta 2 horas.

**Tabla AII- 2.-** Porcentajes en peso de carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno y la relación de O/C para cada uno de los diferentes periodos de tiempo en los que realizo el baño con agua destilada.

Tiempo de lavado	% C	% H	% N	% O	O/C
0,5 horas	67,31	2,06	1,60	29,03	0,32
1 hora	66,65	2,19	1,25	29,91	0,34
1,5 horas	67,45	2,20	1,33	29,02	0,32
2 horas	68,04	2,12	1,33	28,51	0,31

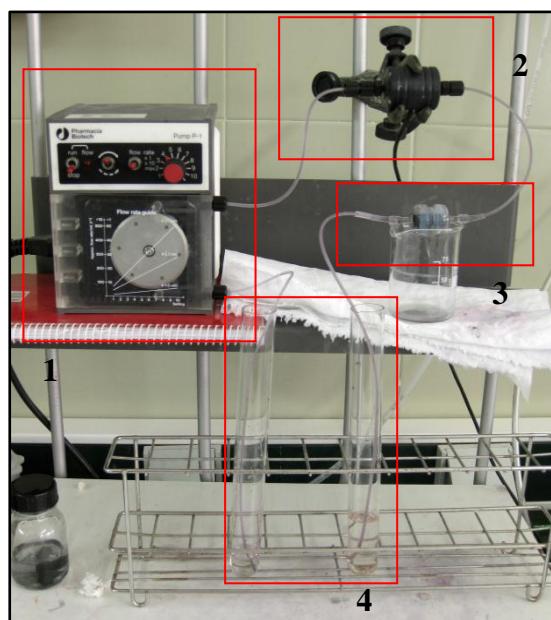
Como se puede observar, a partir de la hora y media no existe variación en el porcentaje de nitrógeno en el soporte lo que indica que el ácido nítrico residual en el monolito ha sido eliminado en los lavados y, del mismo modo, la relación de O/C permanece constante. Por lo tanto se considera que se debe realizar un lavado de hora y media.

Para mejorar la eliminación del ácido del soporte se realizan tres lavados de media hora, entre los cuales se repone el agua destilada de lavado.

### ANEXO III. Trabajo de laboratorio

La experimentación llevada a cabo en el laboratorio se basó en la preparación de los diferentes sorbentes. Dicha preparación estaba dividida en dos partes. Deposición de oro en el interior de los canales del soporte carbonoso y tratamiento térmico en atmósfera reductora de dichos soportes con el oro ya depositado.

Para la deposición de oro en el interior de los canales se utilizó el dispositivo de la figura AIII-1, en donde se muestran sus componentes:

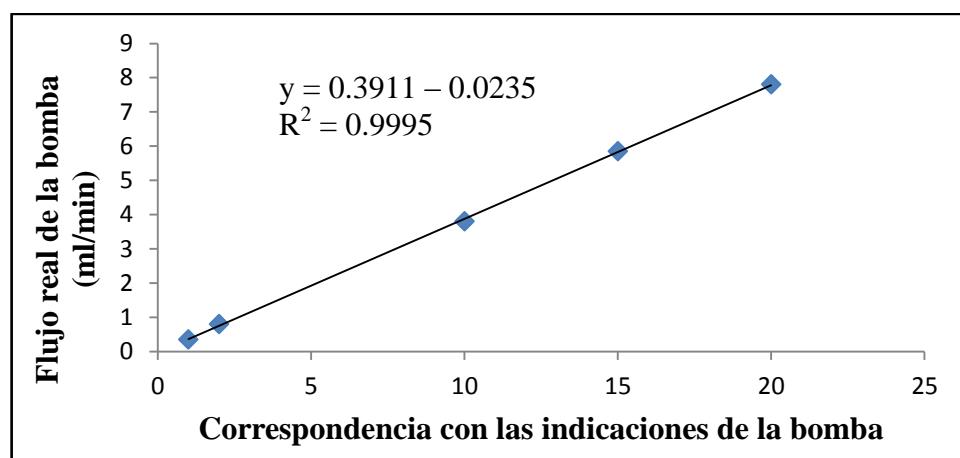


1.- Bomba peristáltica, 2.- Celda de medición de conductividad, 3.- Dispositivo de sujeción, 4.- Tubos de ensayo.

#### 1.- Bomba peristáltica

Se dispuso de una bomba peristáltica que proporcionó los diferentes caudales que se utilizaron en la preparación de los diferentes sorbentes. Para obtener dichos caudales se calibró en función de las correspondencias de la bomba, siendo desde 1 hasta 20, debido a que no se indican los caudales directamente. En la figura AIII-2 se muestra la recta de calibrado obtenida, al medir el tiempo requerido para bombear 10 ml de agua destilada.

**Figura AIII- 1.-** Instalación en el laboratorio para la deposición de oro en interior de los soportes



**Figura AIII- 2.-** Recta de calibración de la bomba peristáltica.

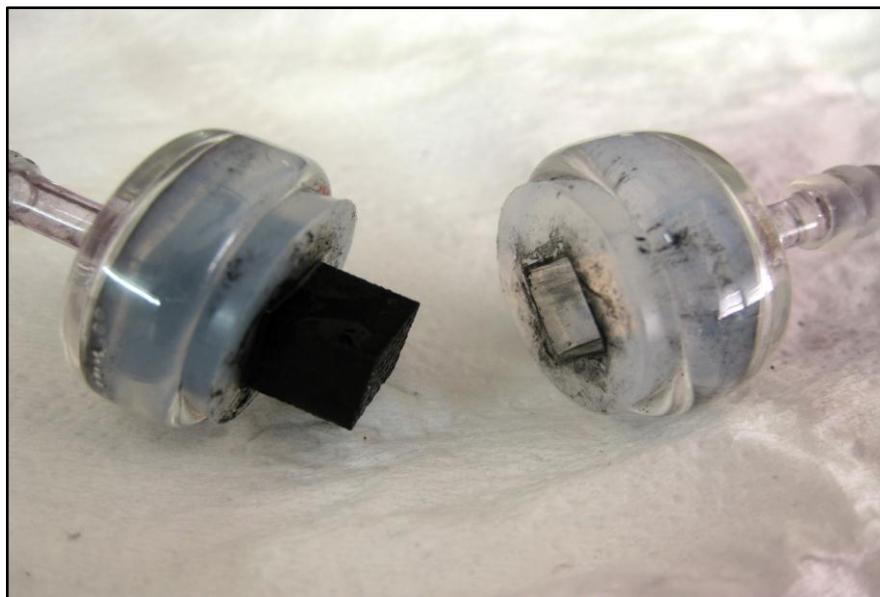
## 2.- Celda de medición de conductividad

Se colocó entre la bomba y una de las entradas/salidas del dispositivo de sujeción, para controlar el lavado con agua del monolito al terminar el proceso de deposición de oro para asegurarse de la eliminación completa de los restos de sal de oro o de oro coloidal del sorbente.

En el caso de entrada al dispositivo la conductividad medida tenía un valor de 90  $\mu\text{S}/\text{m}$ , en el caso del método de reducción directa, y un valor de 2100  $\mu\text{S}/\text{m}$ , en el caso de deposición de oro coloidal. En el caso de salida del dispositivo la conductividad medida al final de la preparación tenía un valor de 54  $\mu\text{S}/\text{m}$ , en el caso del método de reducción directa, y un valor de 626  $\mu\text{S}/\text{m}$  en el caso de deposición de oro coloidal.

## 3.- Dispositivo de sujeción

Se basa en dos piezas de silicona cortadas de tal manera que formen una estanqueidad en dos piezas semiesféricas de vidrio forzando el paso por su interior, presentando en el centro sendas ventanas cortadas con las dimensiones transversales de los soportes. Con ese dispositivo se consiguió que la disolución pase únicamente por el interior de los canales de los soportes monolíticos. En la figura AIII-3 se muestra más en detalle el dispositivo para una mayor compresión.



*Figura AIII- 3.- Dispositivo de sujeción.*

## 4.- Tubos de ensayo

La función de un tubo de ensayo era la de contener la disolución de oro y la función del otro tubo de ensayo era recoger el residuo producido al pasar la disolución a través del soporte. Además de otro tubo de ensayo en el que se dispuso agua destilada para realizar un lavado en el interior de los canales del sorbente una vez que se haya depositado el oro para eliminar cualquier resto de la disolución de los canales internos del sorbente.

Una vez conocido cada componente del dispositivo, hay que conocer los pasos a seguir en el proceso de deposición de oro en los soportes, similar para todos los diferentes casos buscados.

El procedimiento para la deposición de oro en los diferentes soportes se detalla seguidamente:

1.- En un baño a ultrasonidos se elimina el aire del interior de los soportes durante 10 minutos.

2.- En un tubo de ensayo se coloca la disolución de oro que se quiere hacer pasar a través de los canales internos de los soportes. En un segundo tubo de ensayo se coloca agua destilada, en un tercer tubo de ensayo se deposita un medio líquido formado por, etanol/agua, y un cuarto tubo de ensayo se coloca para recoger el residuo de la disolución de oro tras su paso por el soporte monolítico.

3.- Se coloca el soporte en el dispositivo de sujeción, sujetado a su vez con pinza metálica para evitar que se separen las piezas de silicona provocando la entrada de aire.

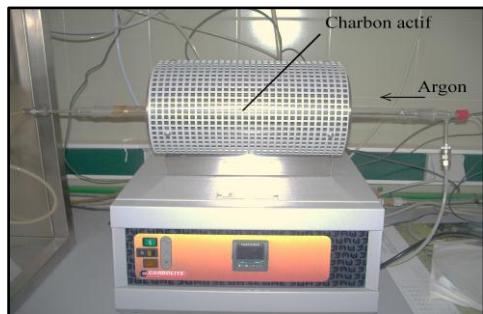
4.- Se hace pasar el medio líquido a través del soporte por ambos lados de éste utilizando un flujo elevado para la bomba peristáltica, 7,56 ml/min, para conseguir que no queden burbujas de aire que impidan el paso de la disolución.

5.- Se hace pasar la disolución de oro a través del interior de los canales del soporte aplicando las condiciones que se quieran probar, de tiempo, ya sea de parada o de paso continuo, y de flujo, por ambos lados del soporte, recogiendo el residuo de la disolución en el tubo de ensayo preparado para ello.

6.- Una vez pasada la disolución de oro el tiempo requerido se hace pasar agua destilada a través del sorbente utilizando un flujo rápido, 7,56 ml/min, durante un corto periodo de tiempo de tal manera que la salida del flujo pase por la celda de conductividad. Cuando ésta marque un valor de 7  $\mu$ S/m significará que está pasando únicamente agua destilada y, por lo tanto, se ha arrastrado la disolución de oro sobrante del interior de los canales del sorbente.

7.- Una vez pasada el agua, se hace pasar aire para arrastrar el agua del interior de los canales del sorbente.

8.- Cuando se observa que toda el agua del interior de los canales del sorbente ha sido arrastrada se para la bomba y saca el sorbente del dispositivo de sujeción.



**Figura AIII- 4.- Horno con tubo de cuarzo.**

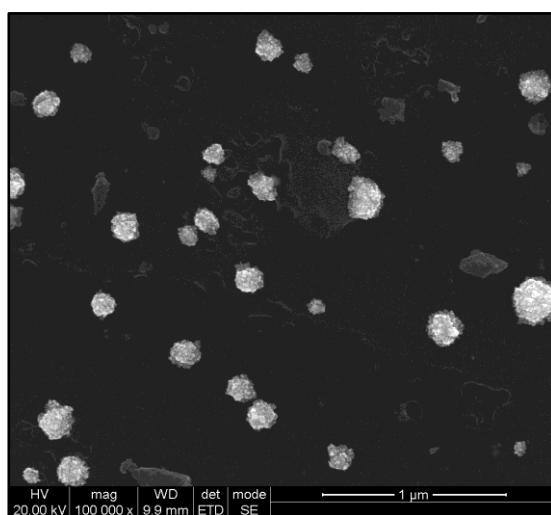
Una vez preparado el sorbente se requiere su tratamiento en atmósfera reductora, para lo cual se utilizó un horno en el que se introdujo un tubo de cuarzo, figura AIII-4, en cuyo interior se colocaron un máximo de tres sorbentes. Esto es debido a que la zona eficiente de calentamiento es de, aproximadamente, 5 cm. En el momento de colocarlos se hace pasar argón con flujo de 30 ml/min y se calienta hasta 300 °C. Cuando dicha temperatura es alcanzada se hace pasar una mezcla 4 % H<sub>2</sub> en Ar con un flujo total de 30 ml/min durante 1 hora.

Una vez pasada la hora de contacto entre los sorbentes y la atmósfera reductora se deja enfriar el horno pasando el mismo flujo inicial de argón. Cuando el horno esta frío, aproximadamente 60 °C, los sorbentes ya están listos para su posterior uso.

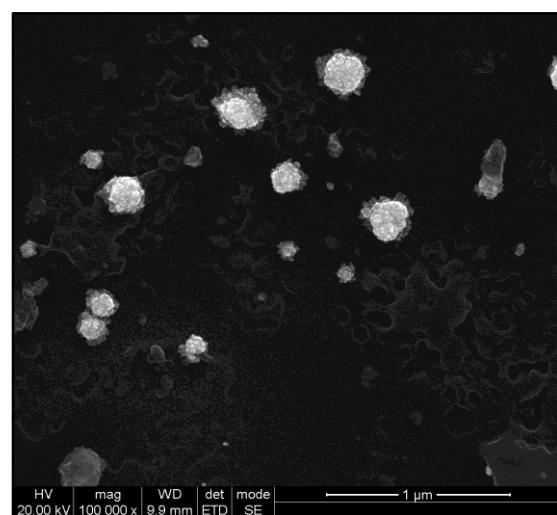
## ANEXO IV. Caracterización de sorbentes de alta concentración mediante FE-SEM

A continuación se muestran las imágenes FE-SEM de las pruebas realizadas para la obtención de los sorbentes de oro denominados de alta concentración que se probaron en la retención de mercurio. Al pie de cada imagen se indica que flujo se aplicó en cada caso, las condiciones de dicho paso y el lugar del monolito en el que se tomó la microfotografía.

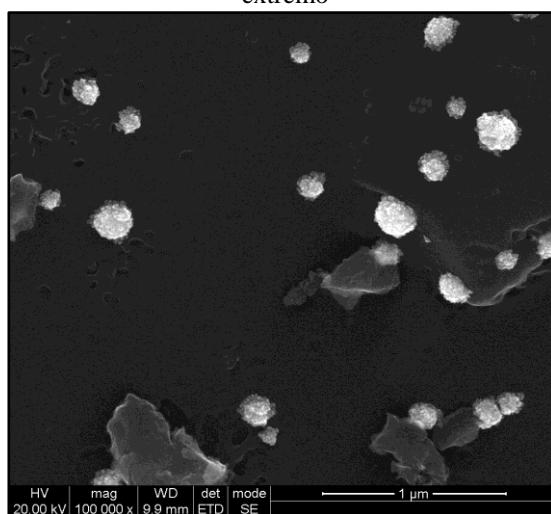
En la obtención de los sorbentes de alta concentración se aplicó una concentración de la disolución de oro de 6 mg/ml, con diferentes flujos y tiempos. En primer lugar se muestran las figuras de los sorbentes preparados con un flujo continuo de 0,796 ml/min durante 12 minutos.



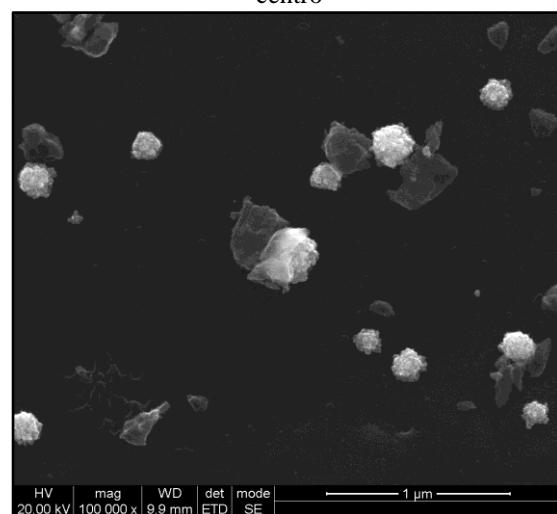
0,795 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



0,795 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro

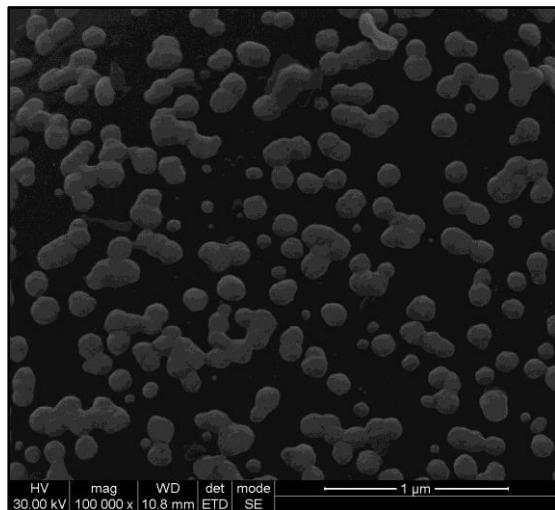


0,795 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo

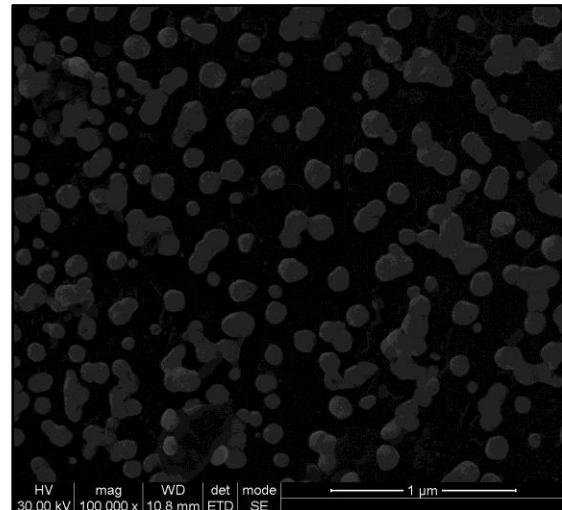


0,795 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro

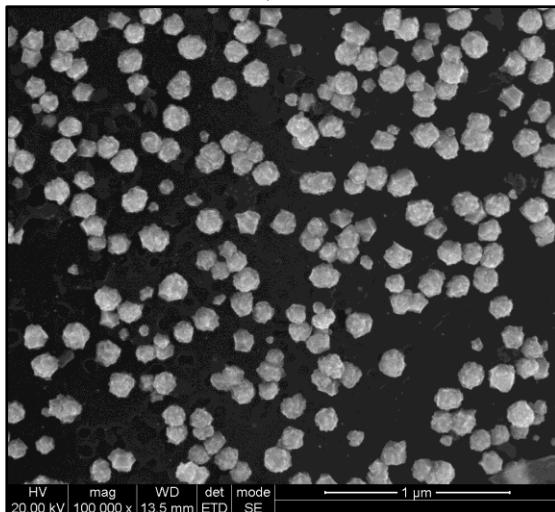
Como se puede observar no se consigue una distribución homogénea ni el tamaño de partícula que se busca para las condiciones de los sorbentes de alta concentración. Por lo tanto se aplicó un flujo continuo de 3,76 ml/min durante 12 minutos con la misma concentración de disolución de oro a dos soportes diferentes.



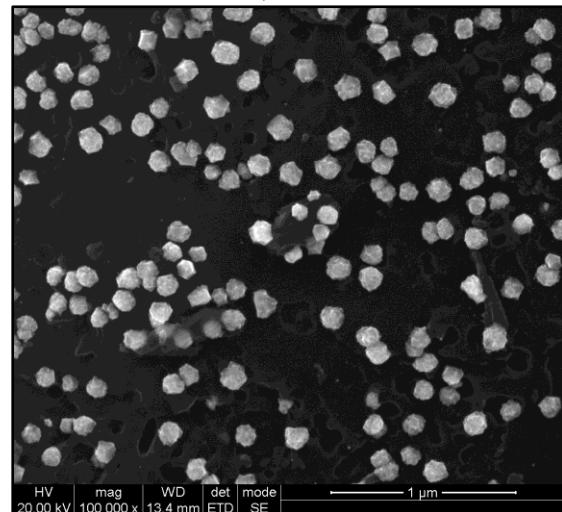
3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo, sorbente 1



3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro, sorbente 1

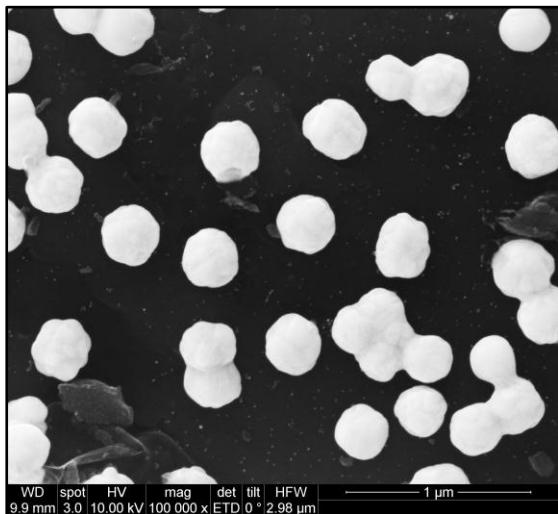


3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo, sorbente 2

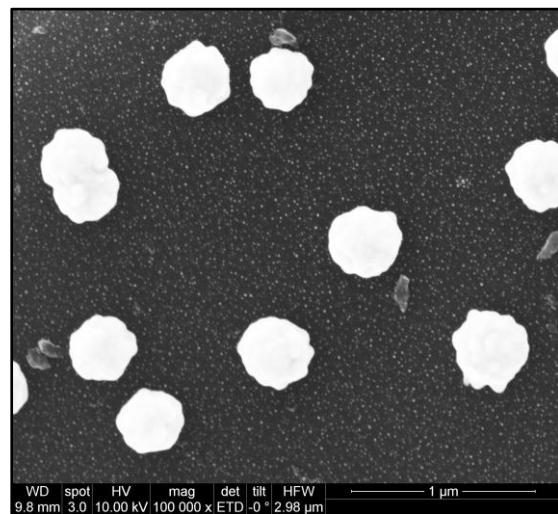


3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro, sorbente 2

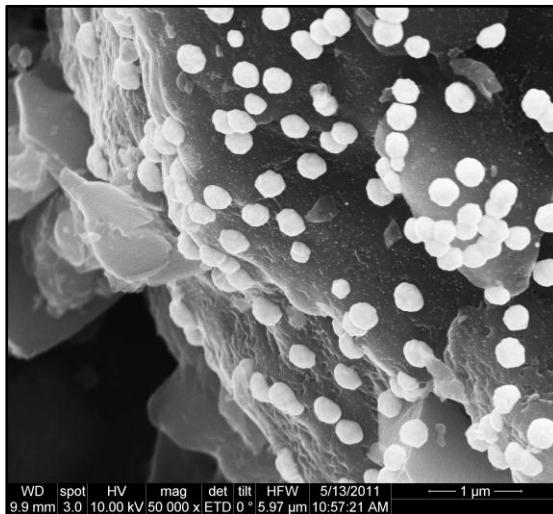
Como se puede observar, no se consigue una repetitividad entre los dos sorbentes preparados. En el sorbente número dos la distribución y la forma de las partículas no son las buscadas para las condiciones de los sorbentes de alta concentración. Por lo tanto se aplica un flujo continuo de 3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración 6 mg/ml.



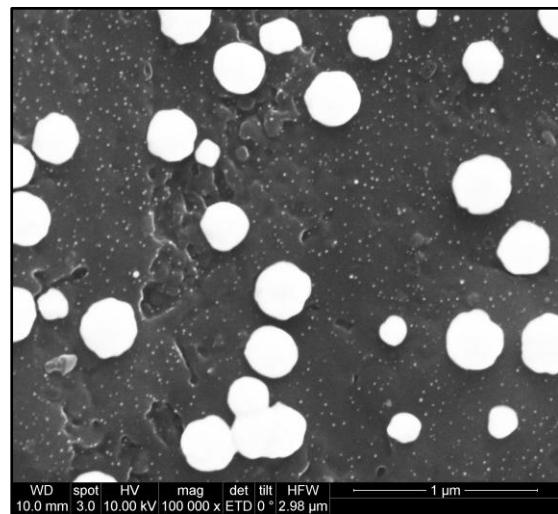
3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro

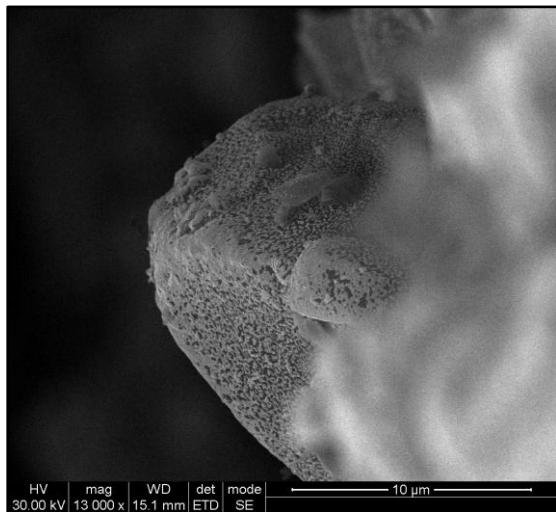


3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo, sorbente 2

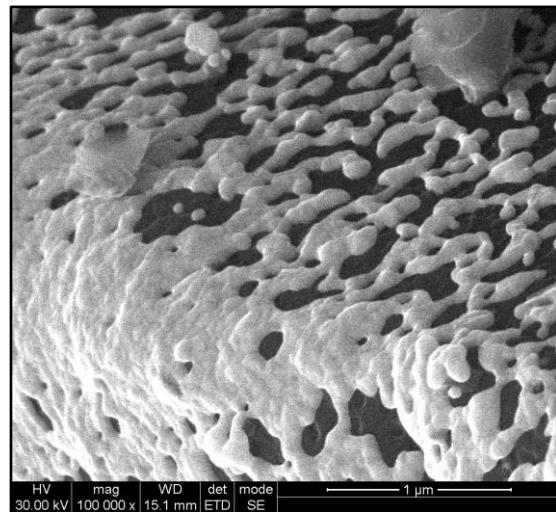


3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro, sorbente 2

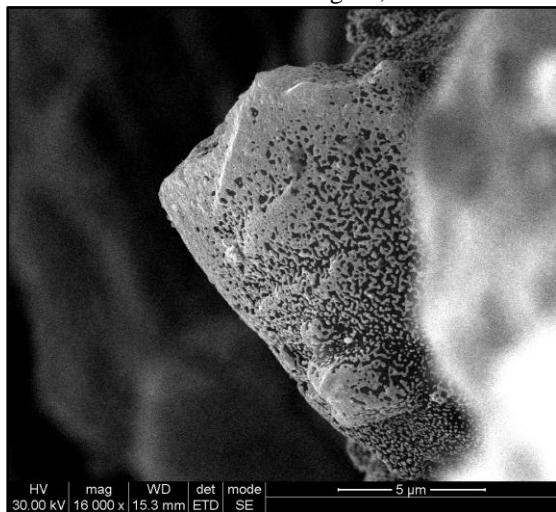
Además de una repetitividad entre los dos sorbentes, se consigue un tamaño de partícula mayor que en el caso anterior, aunque con una menor distribución de partícula, Si bien en zonas concretas del material particulado se ha observado que no existe un tamaño ni una distribución definidas, tal y como se puede observar en las siguientes microfotografías.



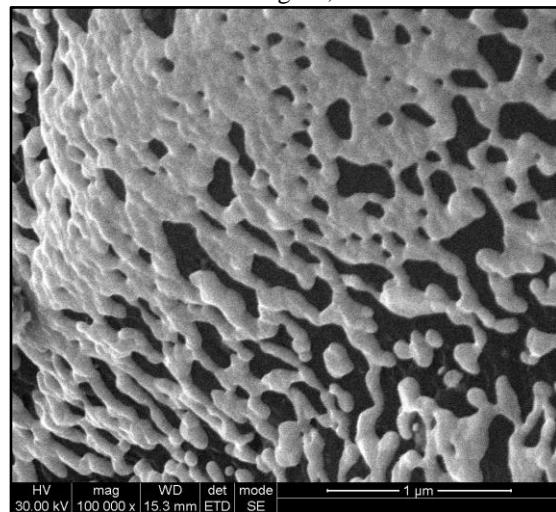
3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Zona 1



3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Detalle de zona 1



3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Zona 2



3,76 ml/min durante 15 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Detalle de Zona 2

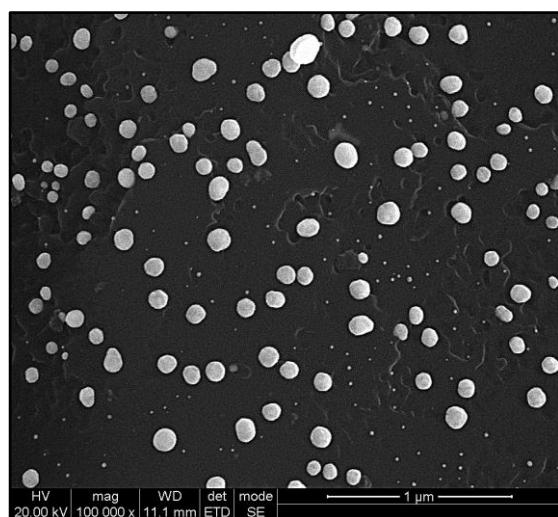
En aquellas zonas que sobre salen del material carbonoso se ha observado la existencia de coalescencia entre las nanopartículas de oro. Esto es debido a que estas zonas están en mejor contacto con la disolución de oro, lo que significa que existe una mejor renovación de la disolución en esa zona favoreciendo la formación de oro elemental.

Debido a la repetitividad, la distribución de partícula y el tamaño obtenido con las condiciones finales, flujo continuo de 3,76 ml/min durante 15 minutos de una disolución de 6 mg/ml, éstas se consideraron como condiciones para obtener los sorbentes de alta concentración.

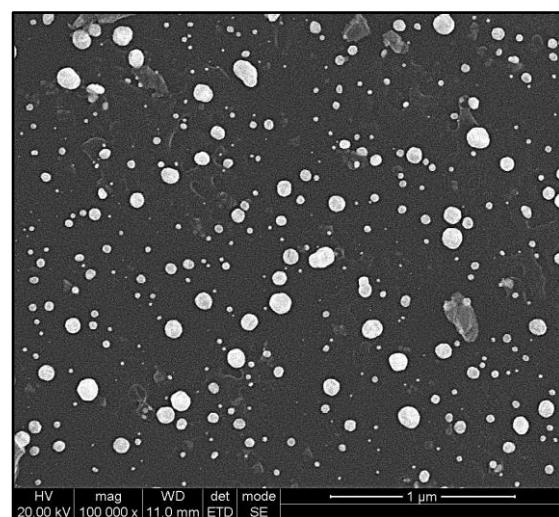
## ANEXO V. Caracterización de sorbentes de media concentración mediante FE-SEM

A continuación se muestran las imágenes FE-SEM de las pruebas realizadas para la obtención de los sorbentes de oro denominados de media concentración que se probaron en la retención de mercurio. Al pie de cada imagen se indica que flujo se aplicó en cada caso, las condiciones de dicho paso y el lugar del monolito en el que se tomó la microfotografía.

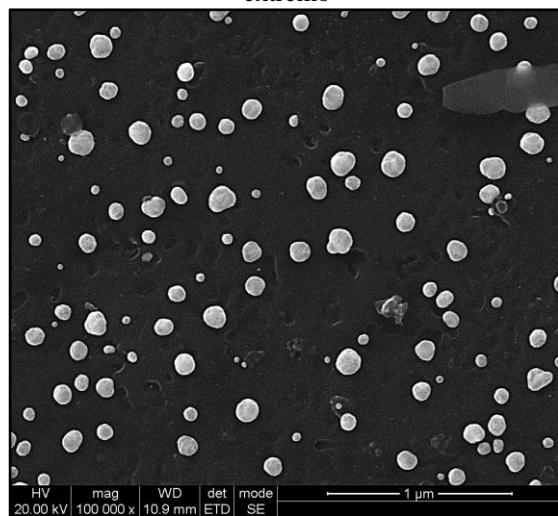
En primer lugar se presentan aquellos sorbentes a los que se les aplicó un distinto número de paradas entre las cuales se pasó flujo de disolución de oro durante un minuto para renovar la disolución en el interior de los canales.



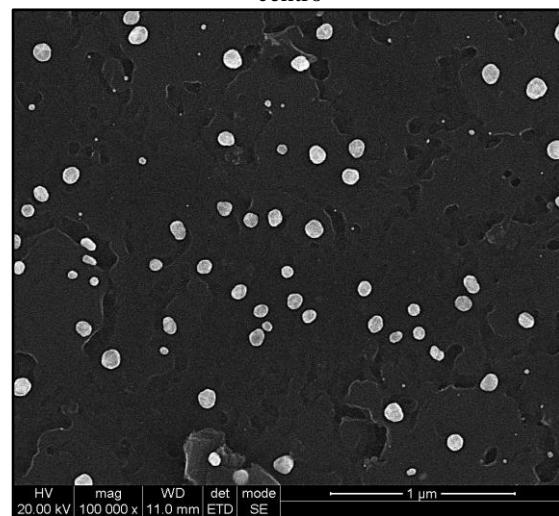
0,795 ml/min 3 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



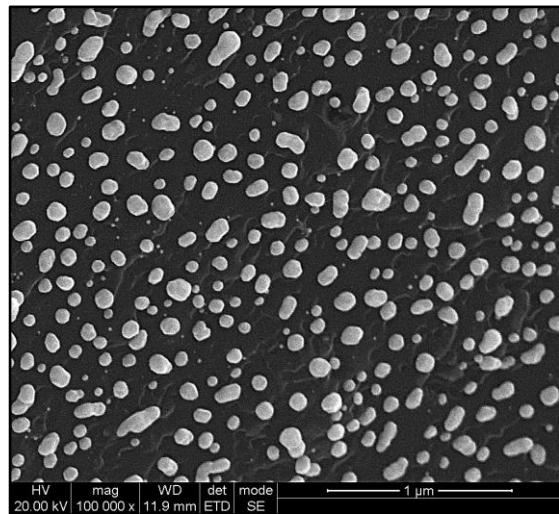
0,795 ml/min 3 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



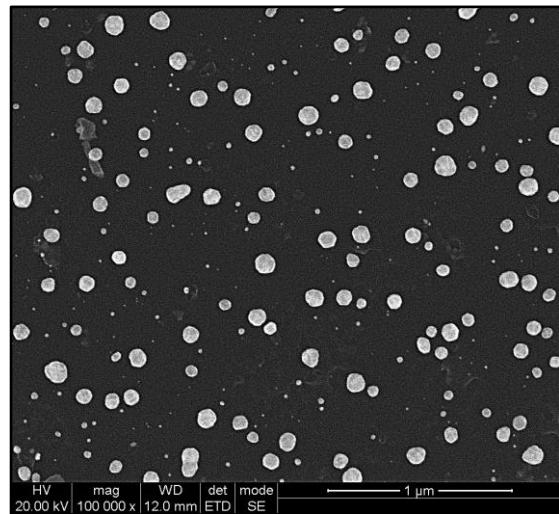
0,795 ml/min 3 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



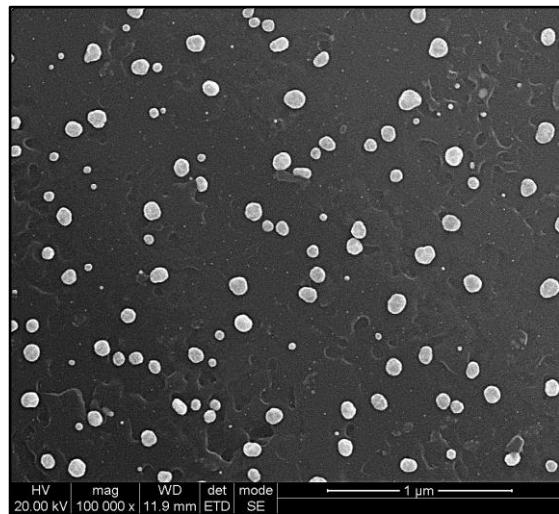
0,795 ml/min 3 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



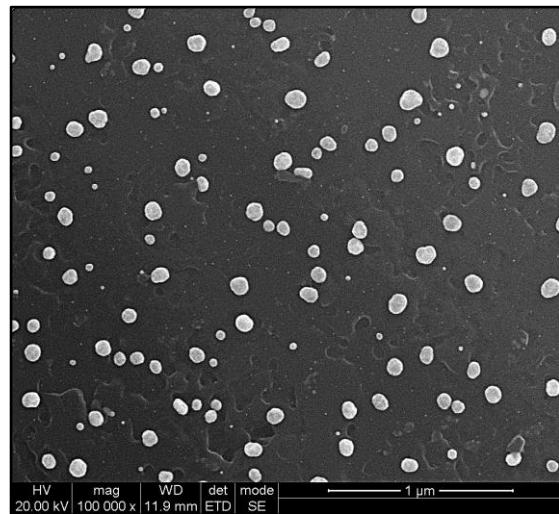
0,795 ml/min 3 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



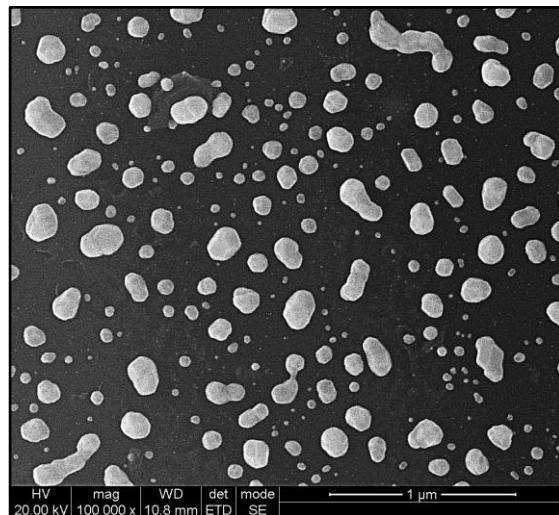
0,795 ml/min 3 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



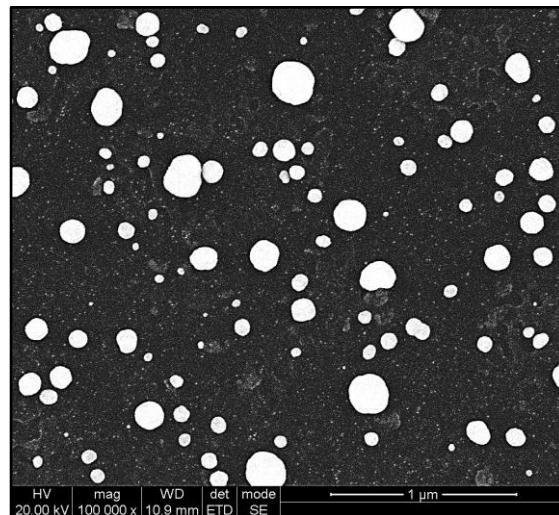
0,795 ml/min 3 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



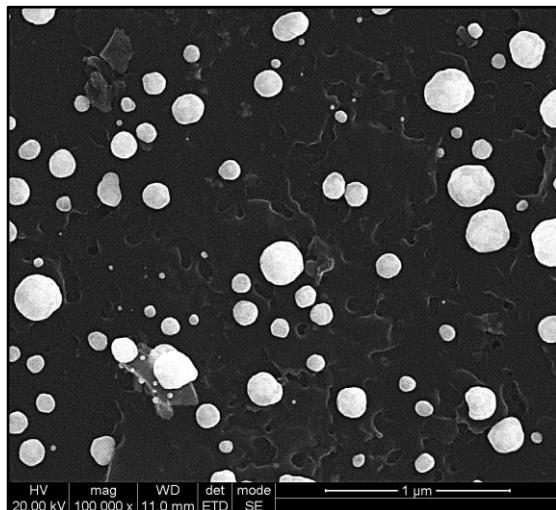
0,795 ml/min 3 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



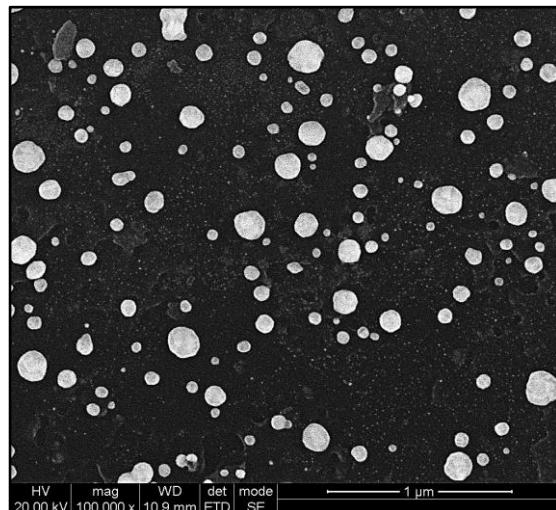
0,795 ml/min 6 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



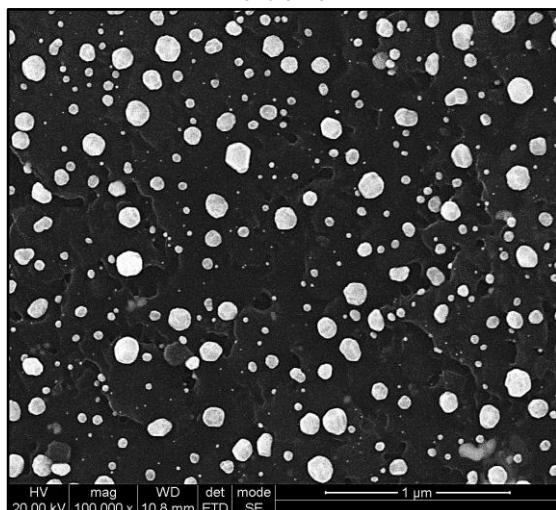
0,795 ml/min 6 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



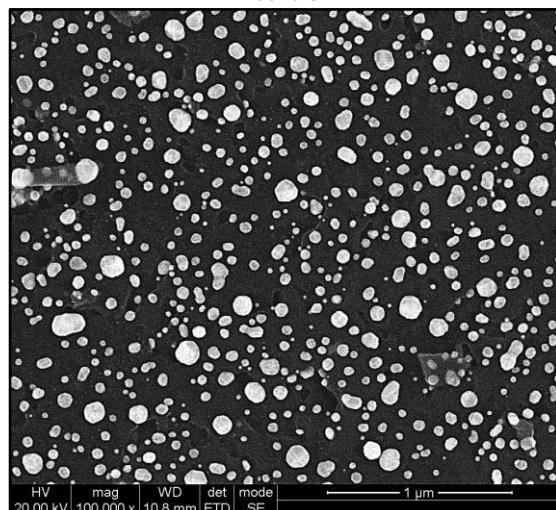
0,795 ml/min 6 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



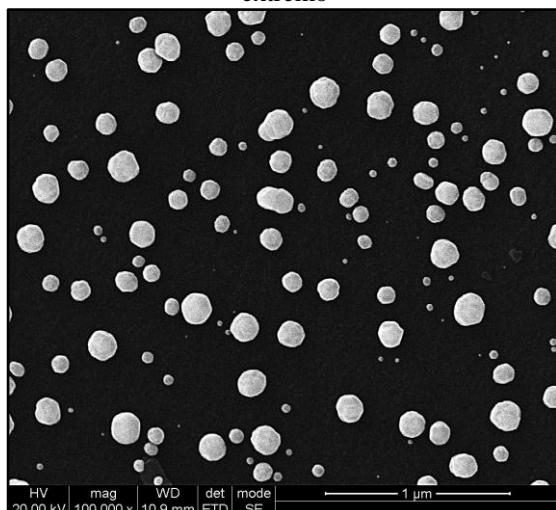
0,795 ml/min 6 paradas de 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



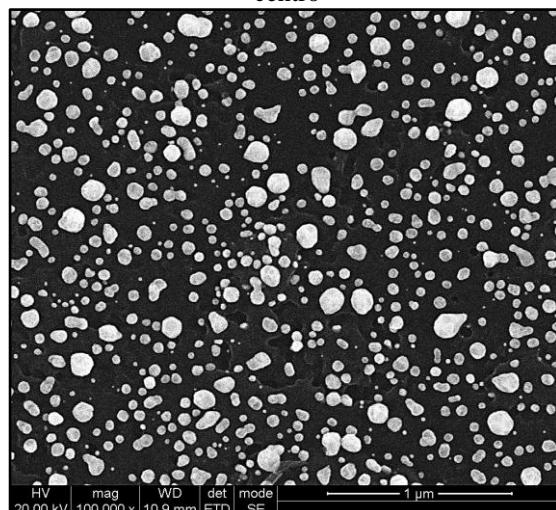
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



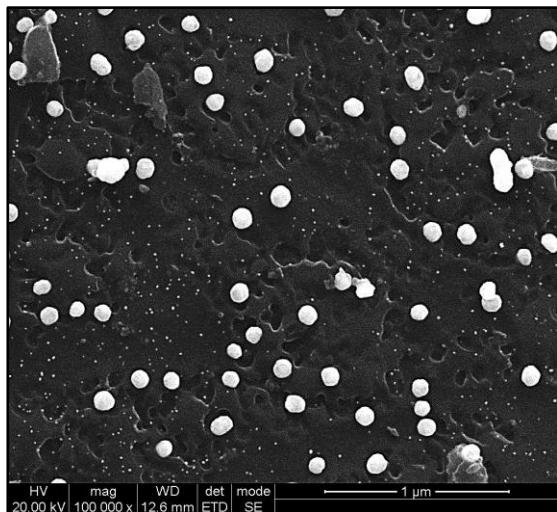
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



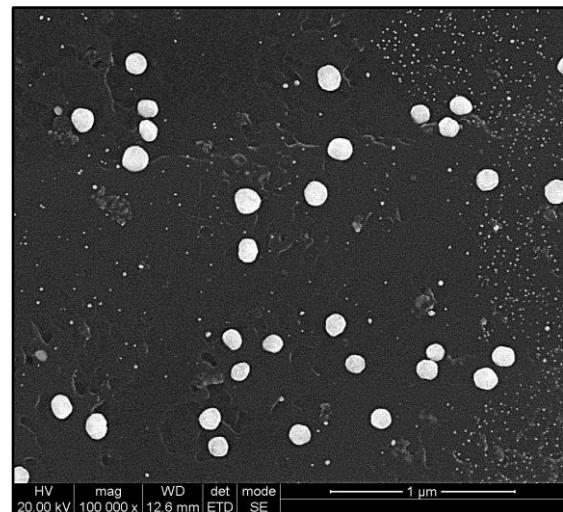
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro

Observando dichas imágenes las condiciones que muestran una mejor repetitividad en el interior del monolito son F18 6x5, por lo que se consideró como posible sorbente para la retención del mercurio.

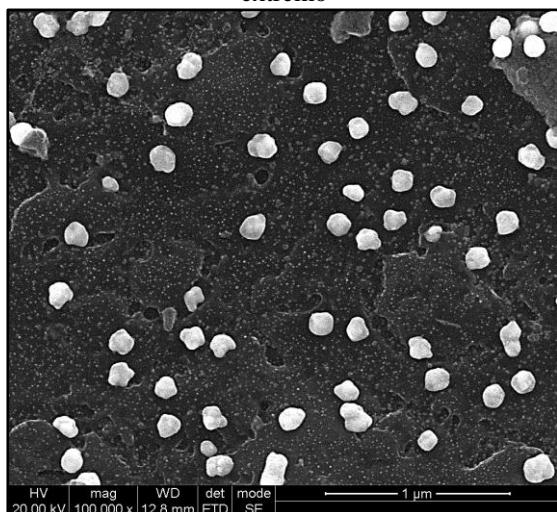
A continuación se presentan aquellos sorbentes a los que se les aplicó distintos flujos de paso de manera continuada a través de los canales.



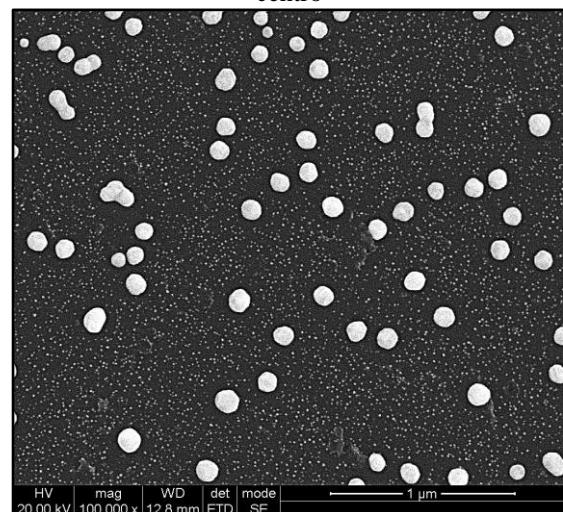
3,76 ml/min durante 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



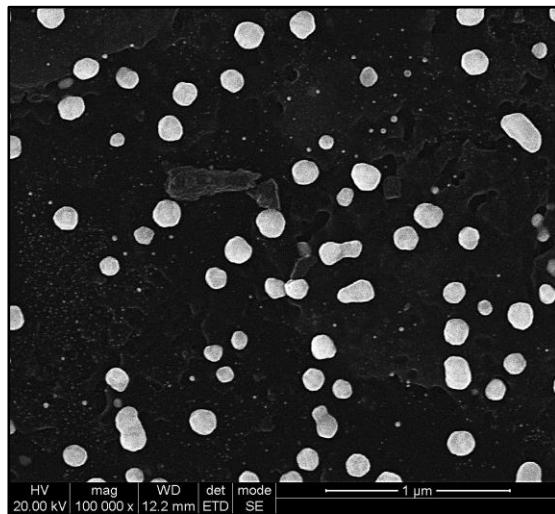
3,76 ml/min durante 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



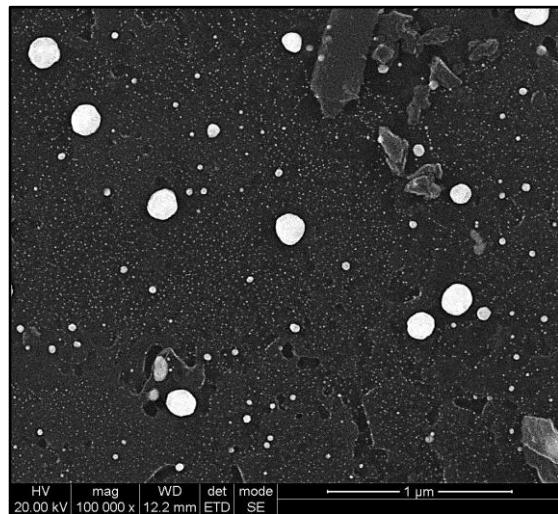
3,76 ml/min durante 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



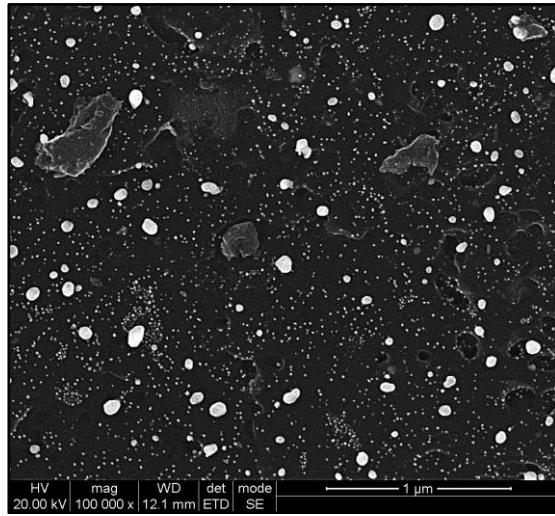
3,76 ml/min durante 3 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



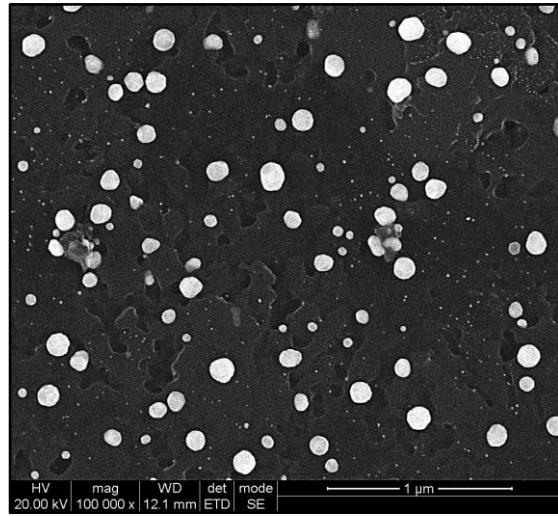
3,76 ml/min durante 4 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



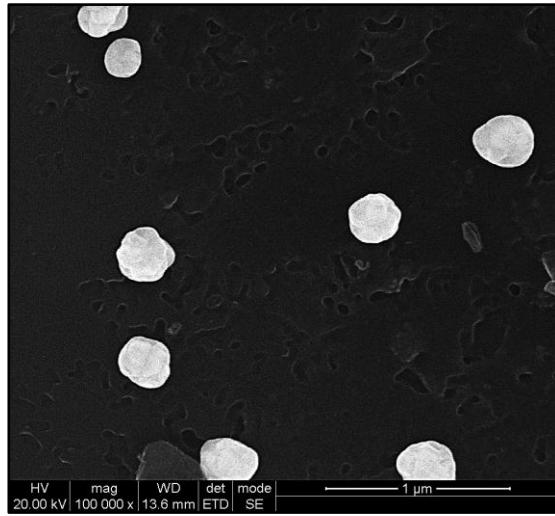
3,76 ml/min durante 4 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



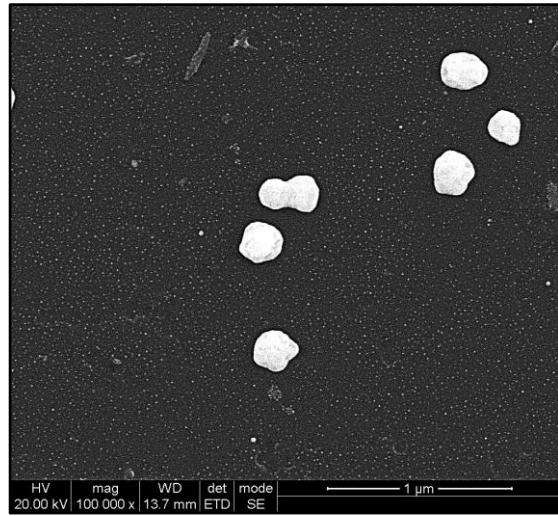
3,76 ml/min durante 4 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



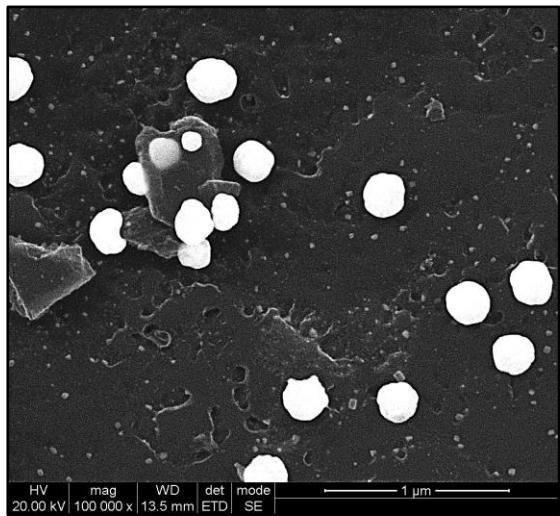
3,76 ml/min durante 4 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



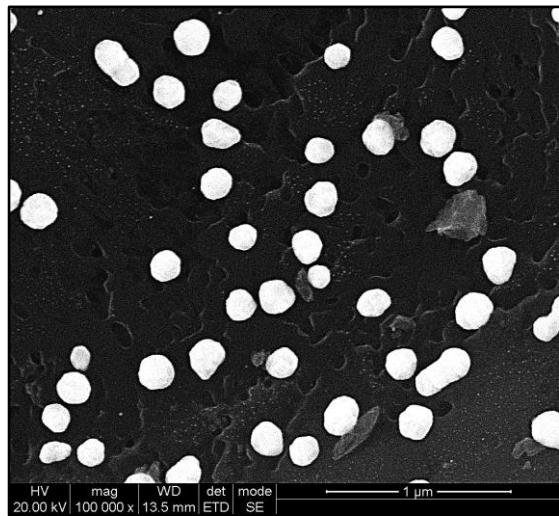
3,76 ml/min durante 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



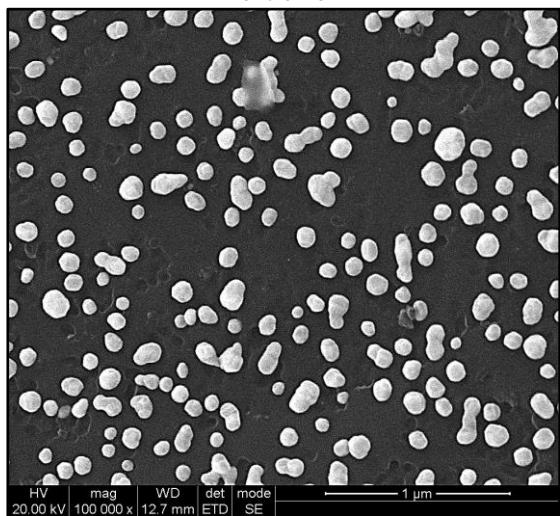
3,76 ml/min durante 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



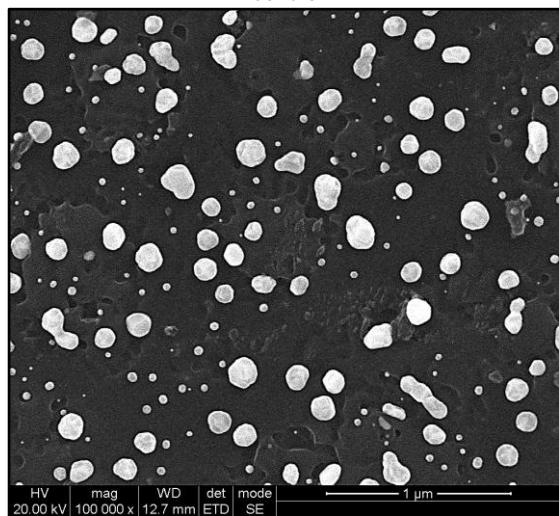
3,76 ml/min durante 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



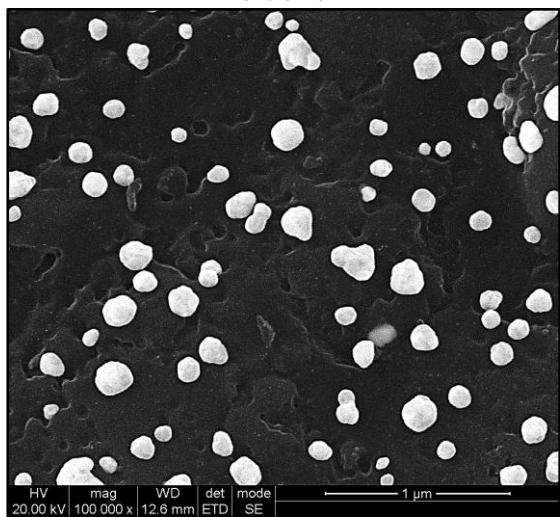
3,76 ml/min durante 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro



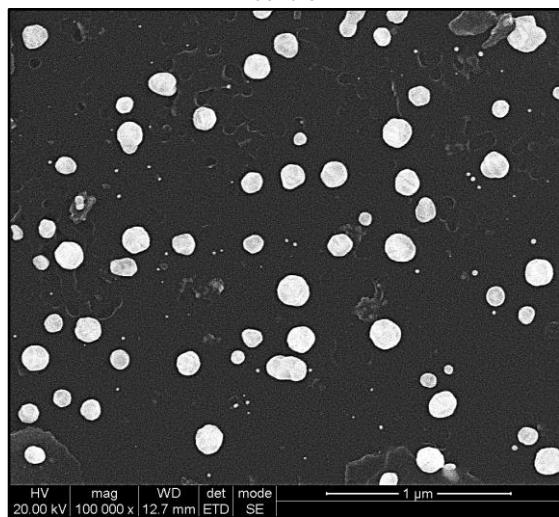
3,76 ml/min durante 6 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo



3,76 ml/min durante 6 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro



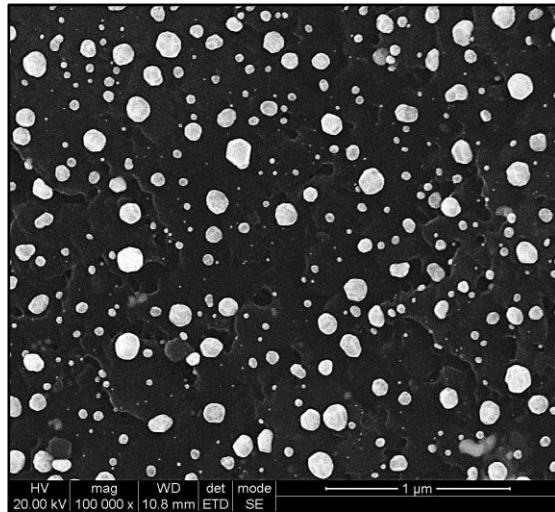
3,76 ml/min durante 6 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo



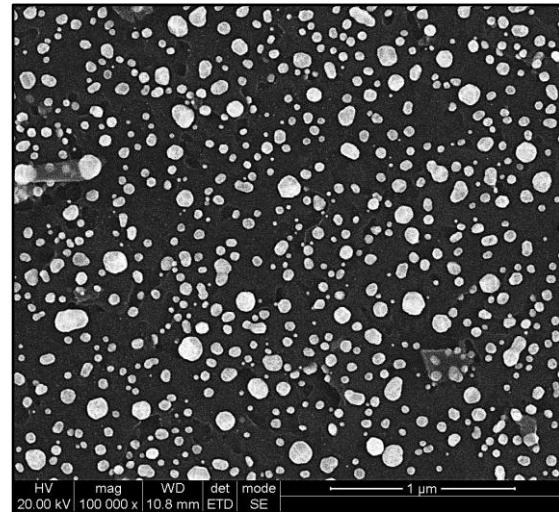
3,76 ml/min durante 6 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro

Observando dichas imágenes ninguna de las condiciones muestra una distribución de partícula similar a las condiciones elegidas en el caso de la utilización de distinto número de paradas. Por lo tanto se aplicaron éstas últimas para preparar varios sorbentes y estudiar la repetitividad de la distribución y tamaño de partícula entre ellos.

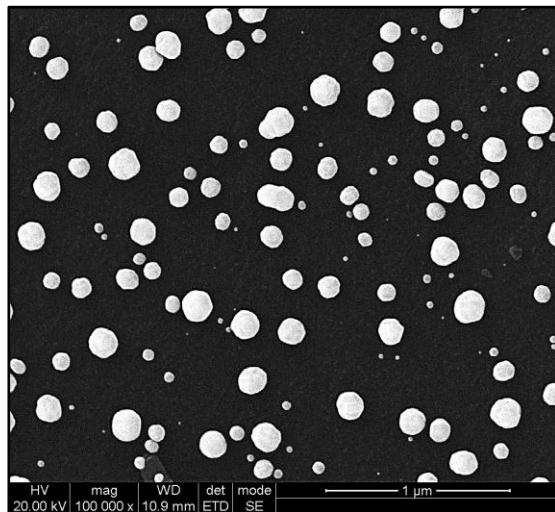
A continuación se presentan las microfotografías de cada una de las repeticiones.



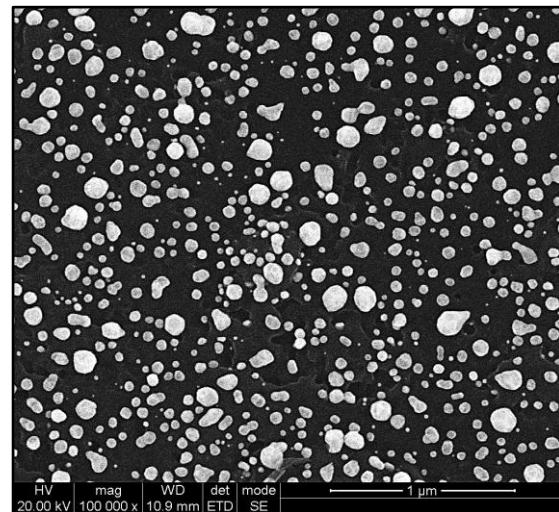
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en un extremo del sorbente 1



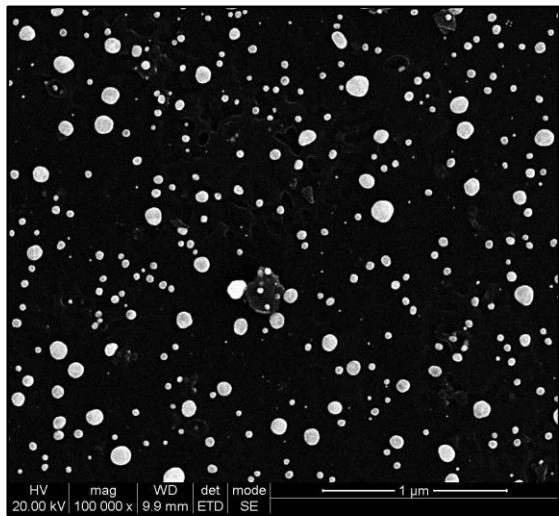
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 1



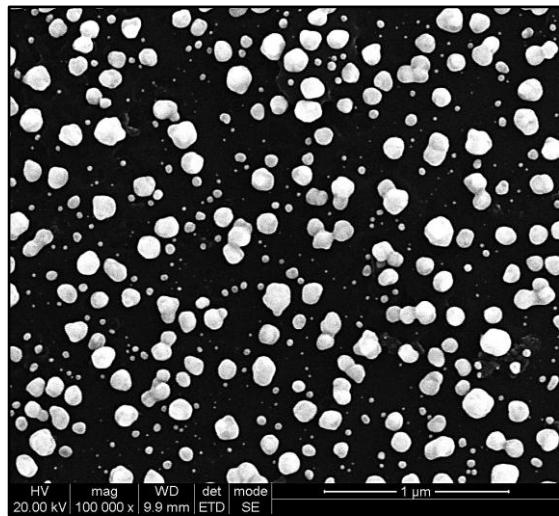
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en un extremo del sorbente 1



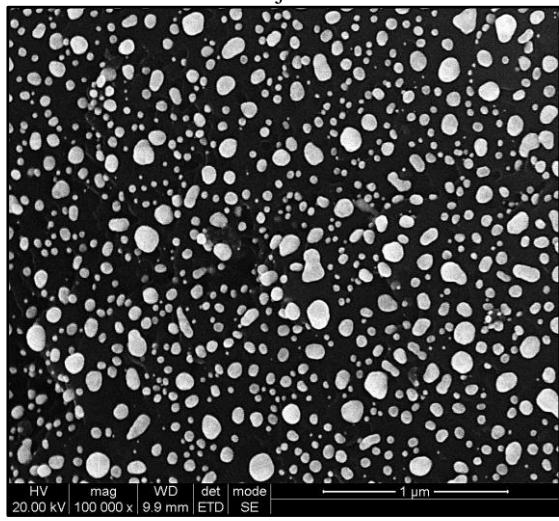
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro del sorbente 1



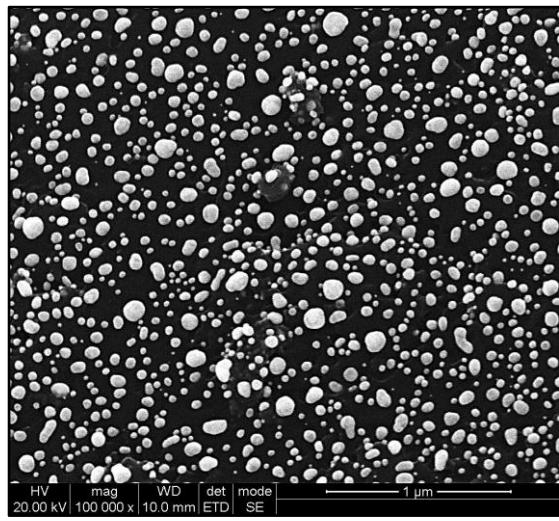
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el extremo de abajo del sorbente 2



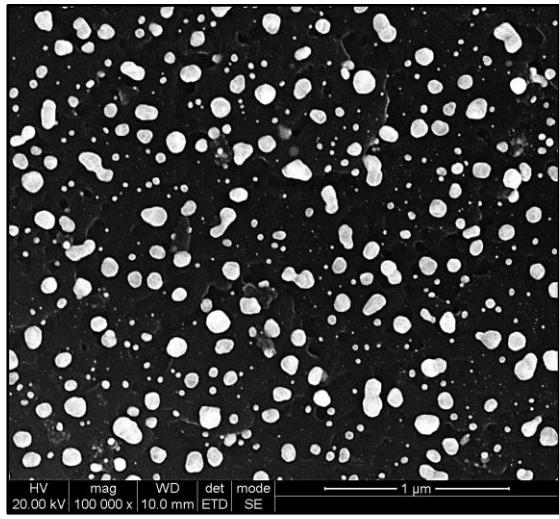
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el extremo de arriba del sorbente 2



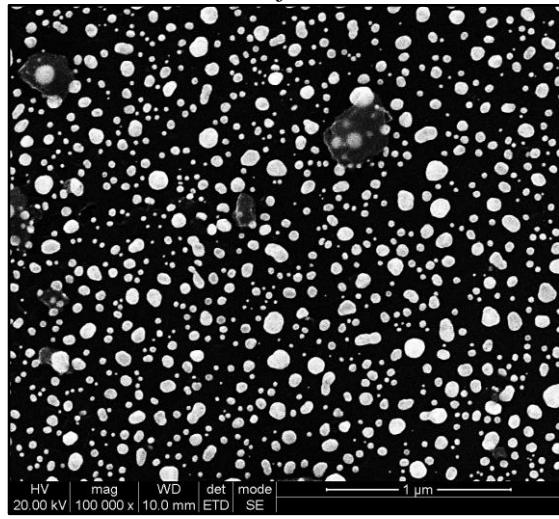
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 2



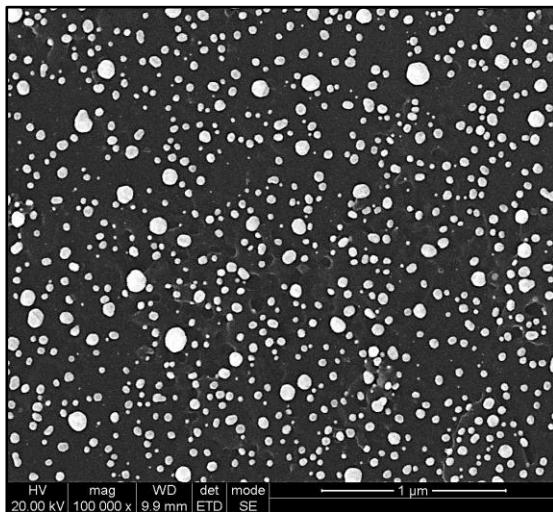
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el extremo de abajo del sorbente 2



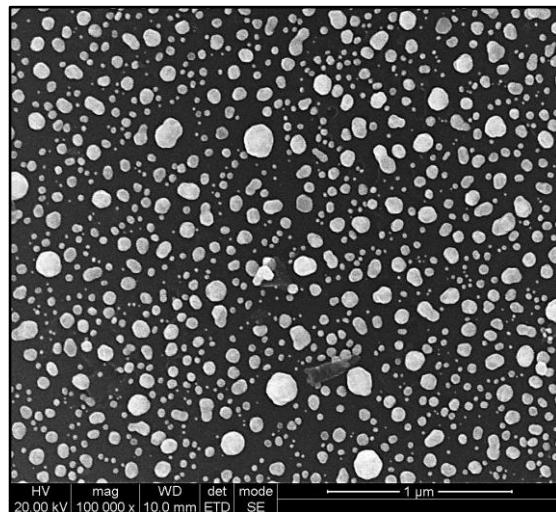
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el extremo de arriba del sorbente 2



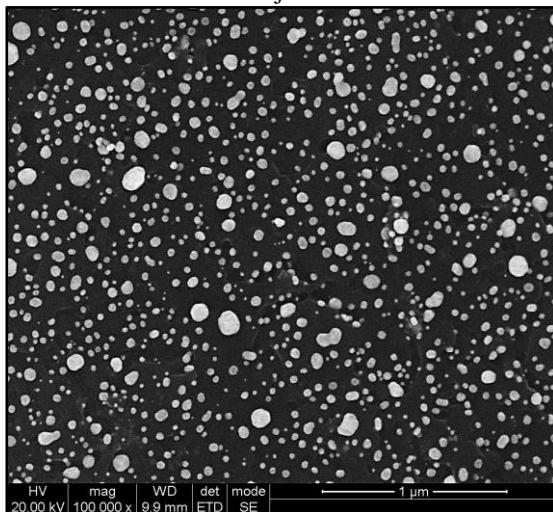
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro del sorbente 2



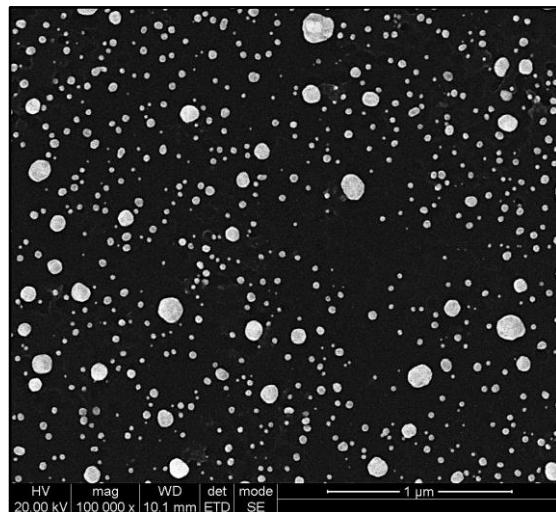
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el extremo de abajo del sorbente 3



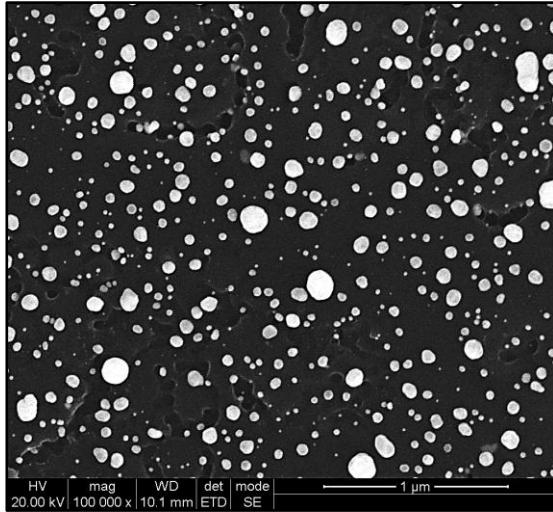
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el extremo de arriba del sorbente 3



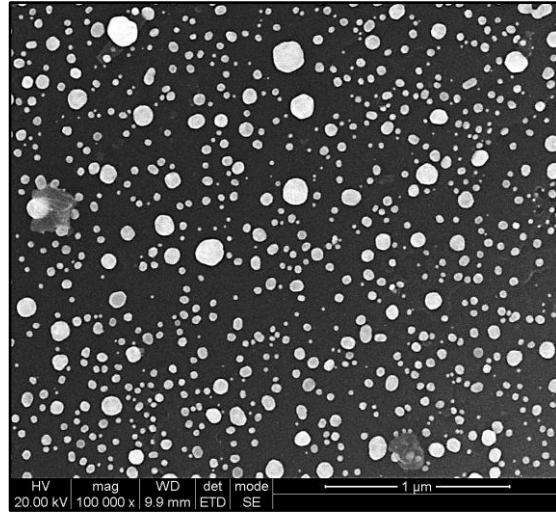
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 3



0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el extremo de abajo del sorbente 3



0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el extremo de arriba del sorbente 3



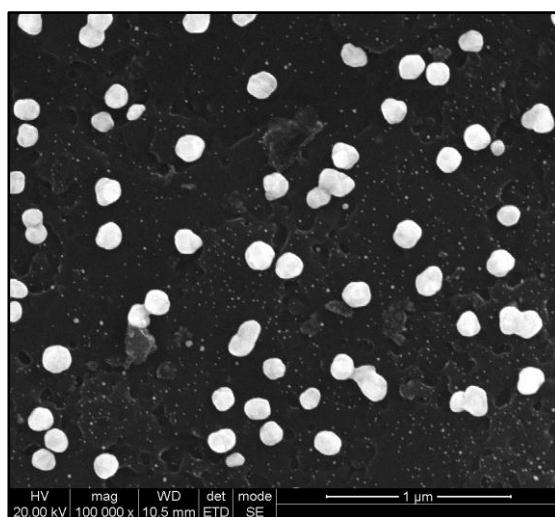
0,795 ml/min 6 paradas de 5 minutos con una concentración de 6 mg/ml, Canal externo en el centro del sorbente 3

Como se puede observar en las imágenes, existe una repetitividad entre diferentes sorbentes en distribución y tamaño de partícula, por lo que las condiciones utilizadas pasaron a ser las condiciones finales para la preparación de sorbentes de media concentración.

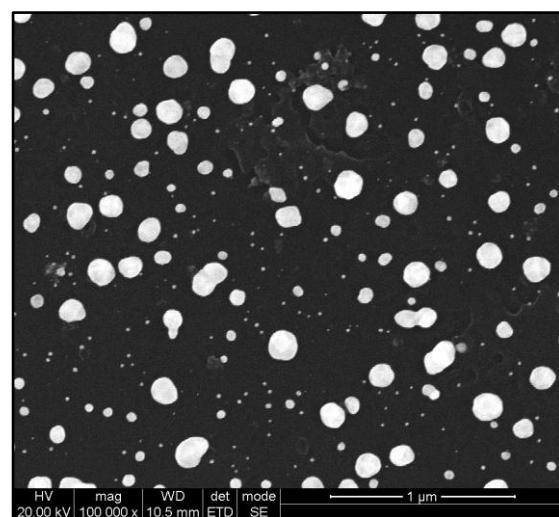
## ANEXO VI. Caracterización de sorbentes de baja concentración mediante FE-SEM

A continuación se muestran las imágenes FE-SEM de las pruebas realizadas para la obtención de los sorbentes de oro denominados de baja concentración que se probaron en la retención de mercurio. Al pie de cada imagen se indica que flujo se aplicó en cada caso, las condiciones de dicho paso y el lugar del monolito en el que se tomó la microfotografía.

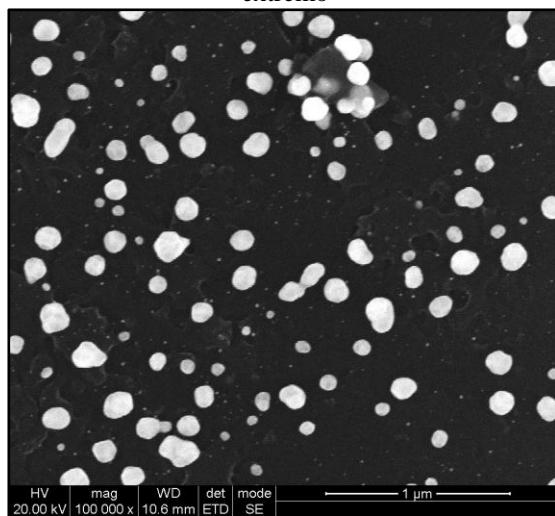
En primer lugar se presentan aquellos sorbentes a los que se les aplicó un distinto número de paradas, menor que en el caso de los sorbentes de media concentración, entre las cuales, al igual que en el caso anterior, se pasó disolución de oro durante un minuto.



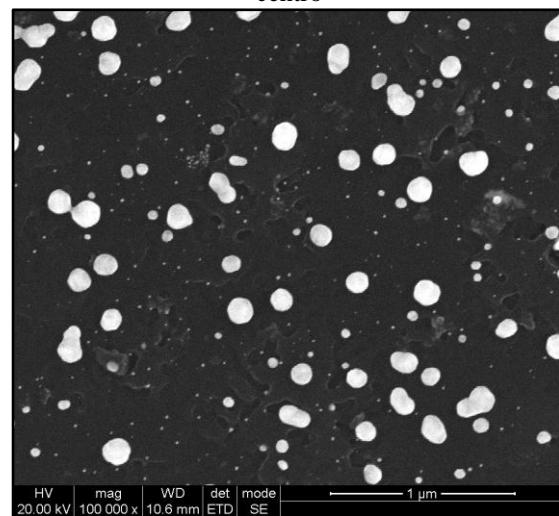
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo



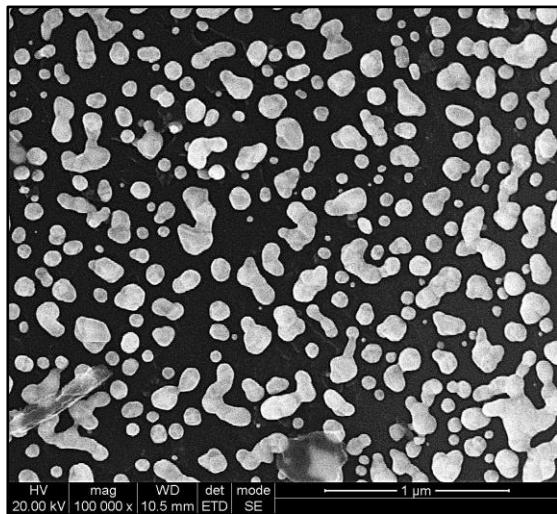
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro



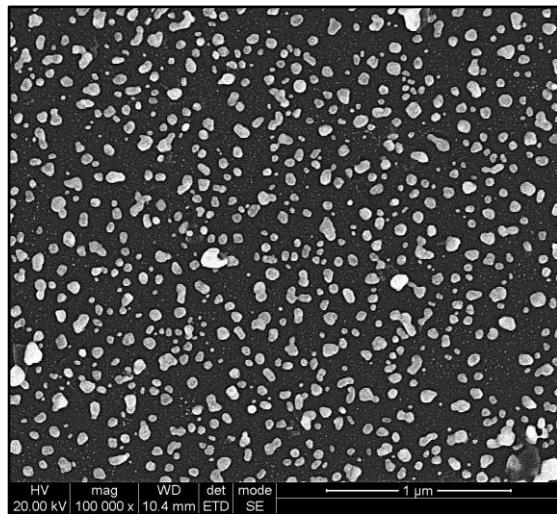
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo



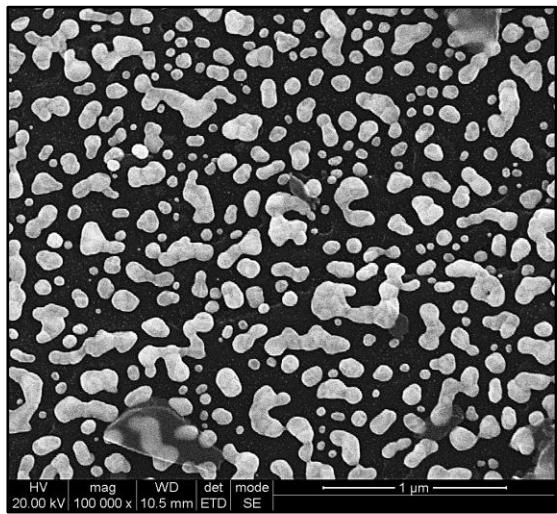
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro



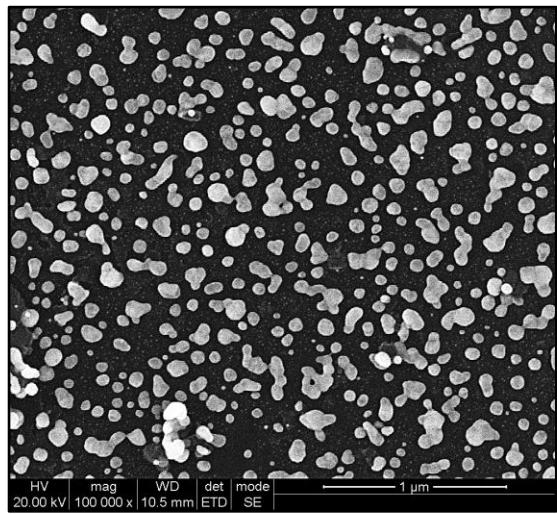
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo



3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro

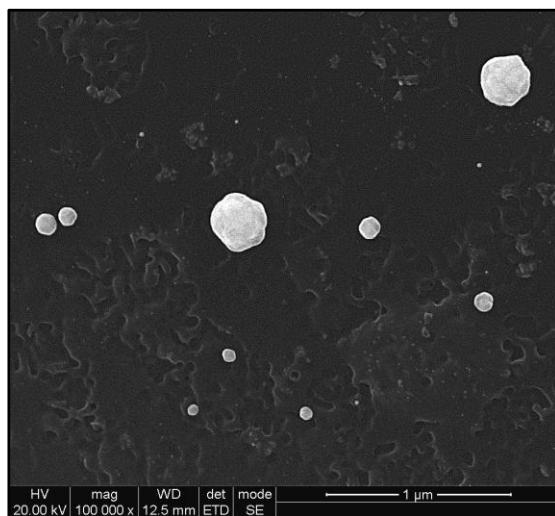


3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo

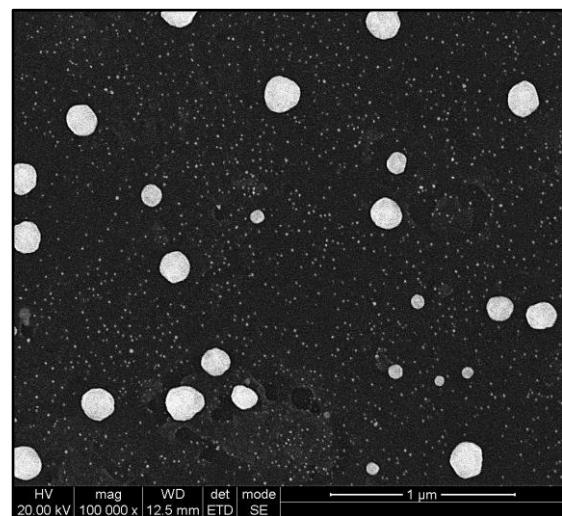


3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro

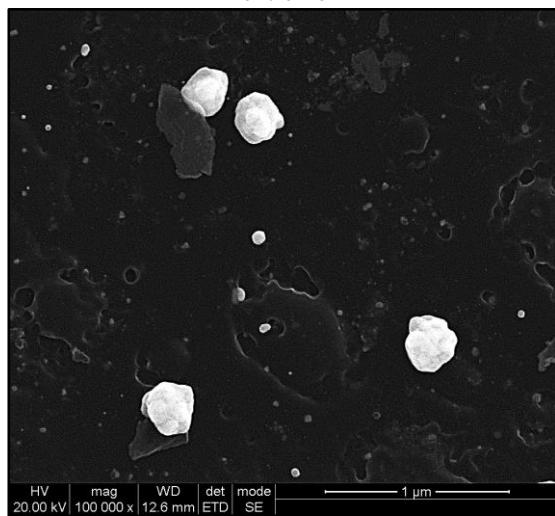
A continuación se muestran imágenes de la prueba que se realizó una sola parada durante un tiempo en concreto.



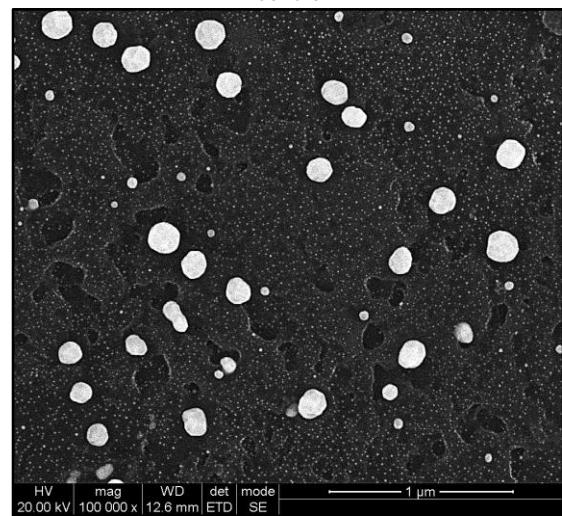
3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal Central en un extremo



3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal Central en el centro



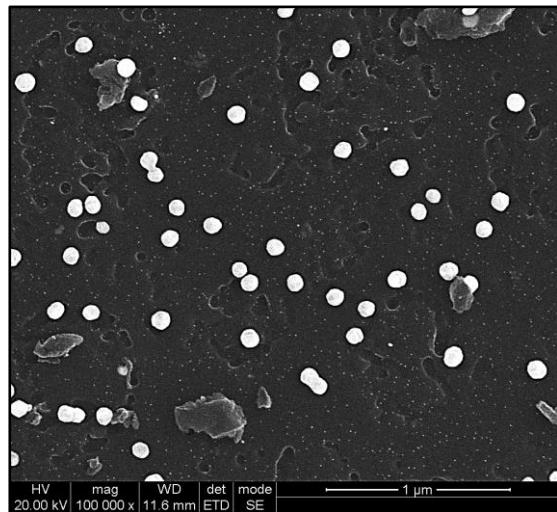
3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo



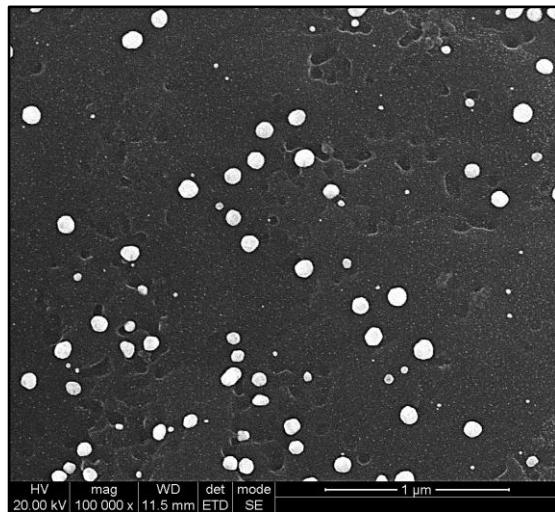
3,76 ml/min durante 12 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro

En este último caso, como se puede observar, no existe ni la distribución ni el tamaño de partícula que se pretendía para este tipo de sorbentes. En el caso de aplicar un número distinto de paradas, se puede apreciar como si existe una pequeña homogeneidad en la distribución de partícula, aunque los tamaños de dichas partículas sean muy superiores a los buscados.

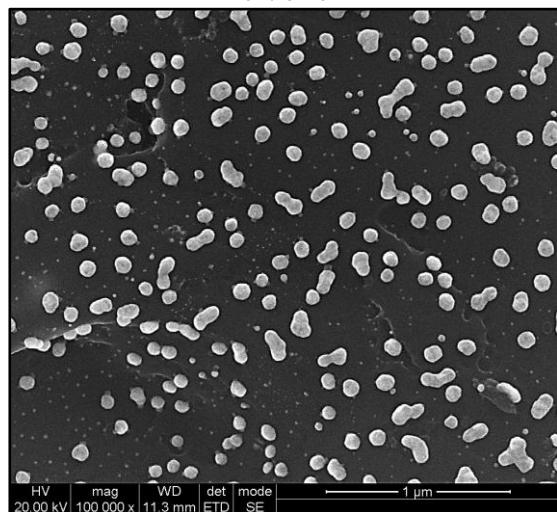
A continuación se muestran las imágenes de repeticiones de los dos casos iniciales, aplicándoles a sus duplicados un tratamiento de secado.



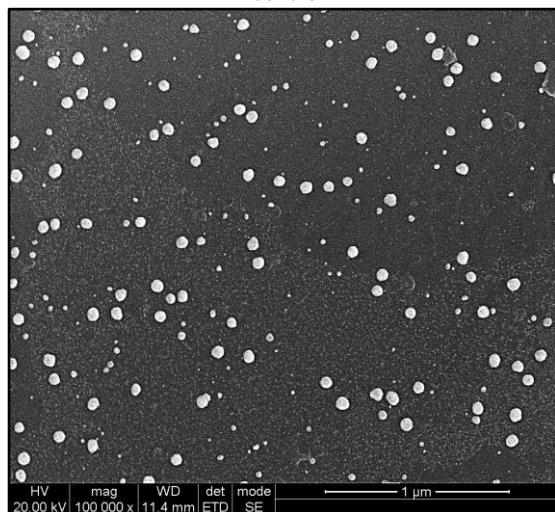
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal Central en un extremo



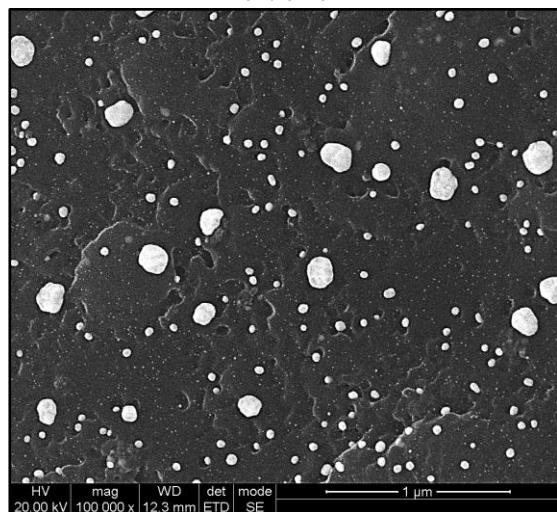
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro



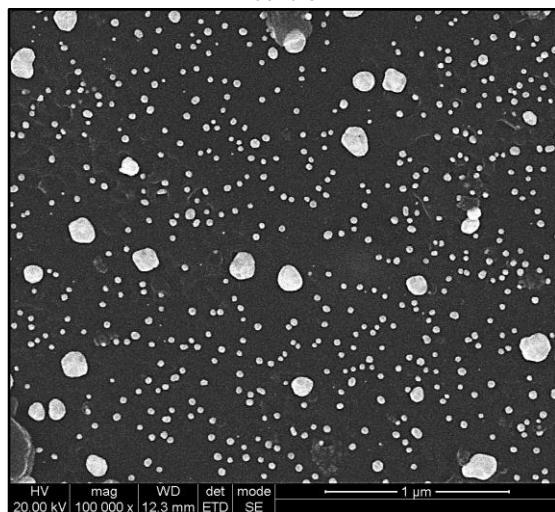
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo



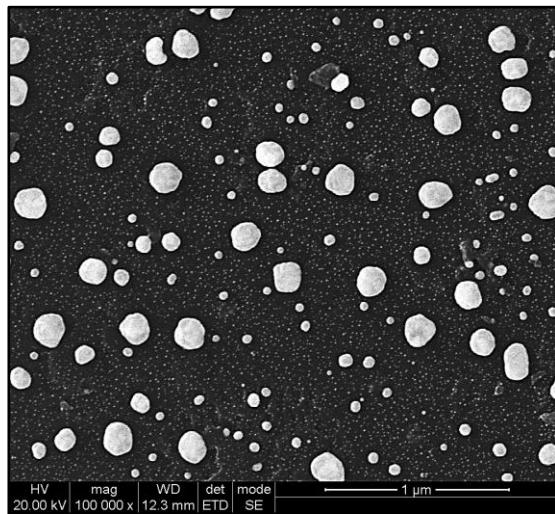
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro



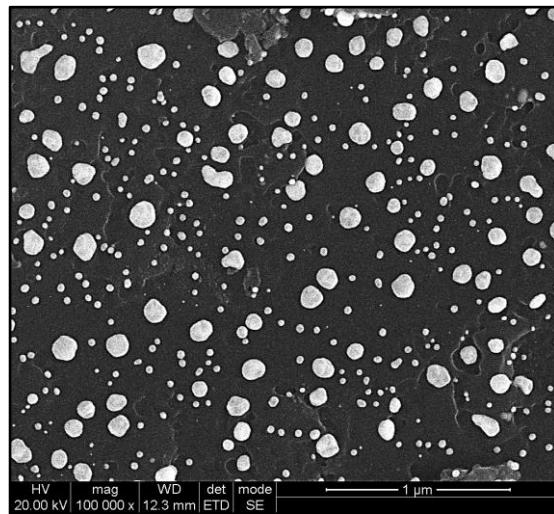
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos, Canal central en un extremo



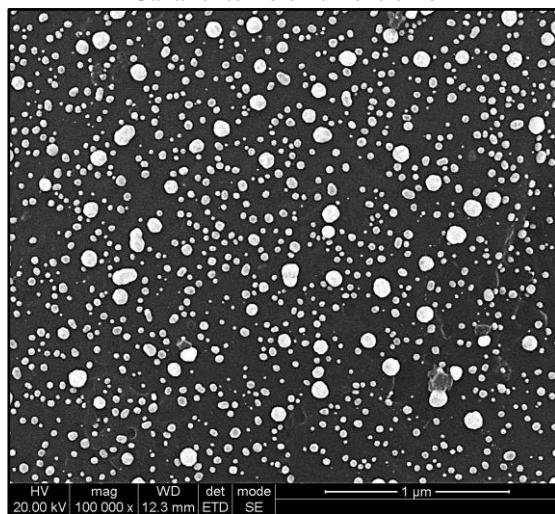
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos, Canal central en el centro



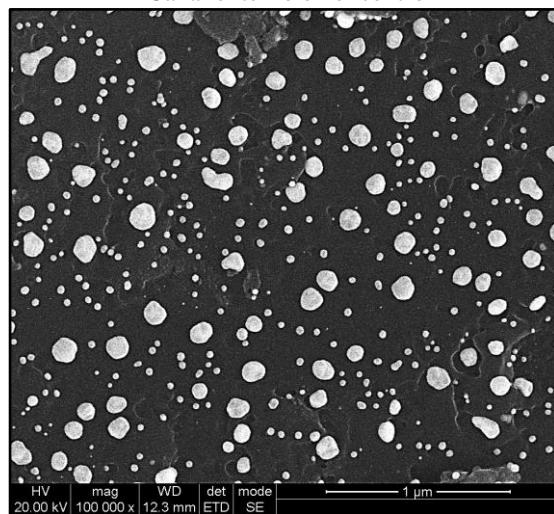
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal externo en un extremo



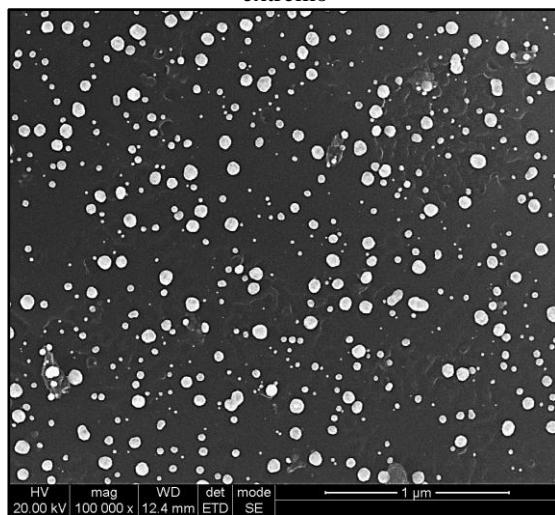
3,76 ml/min 2 paradas de 3 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal externo en el centro



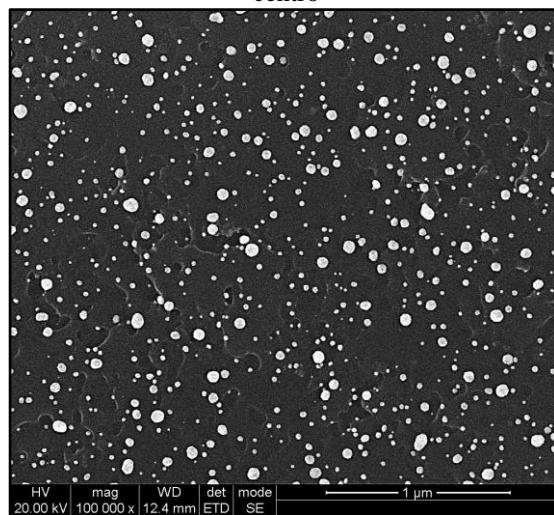
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo



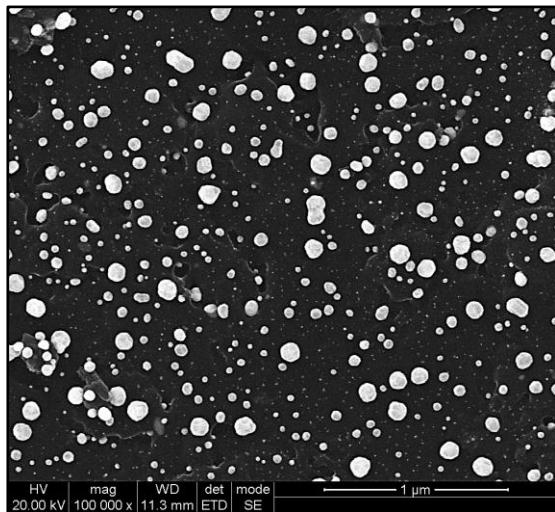
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro



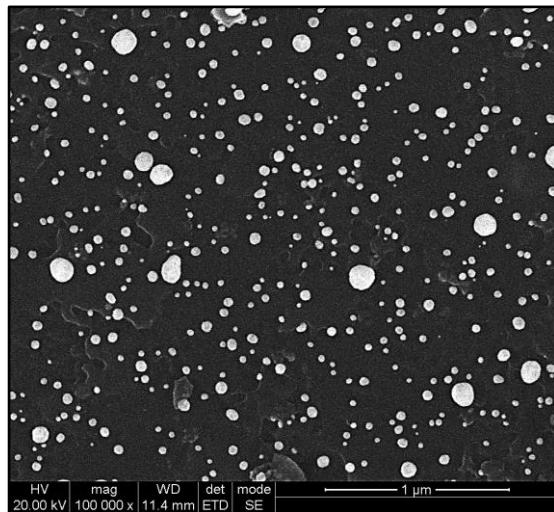
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo



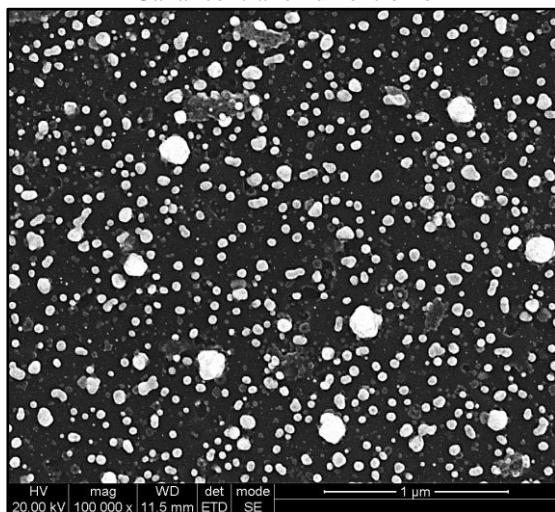
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro



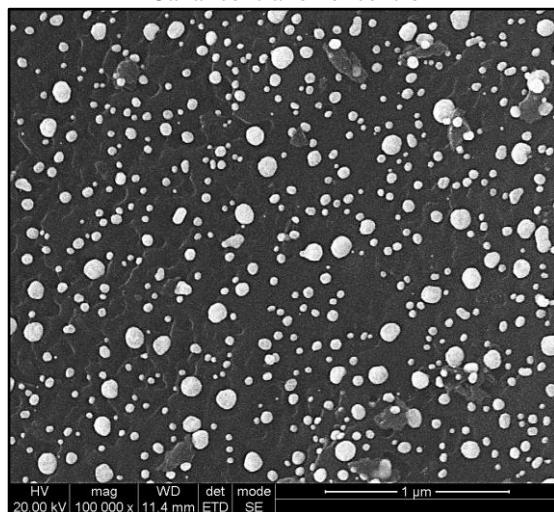
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal central en un extremo



3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal central en el centro



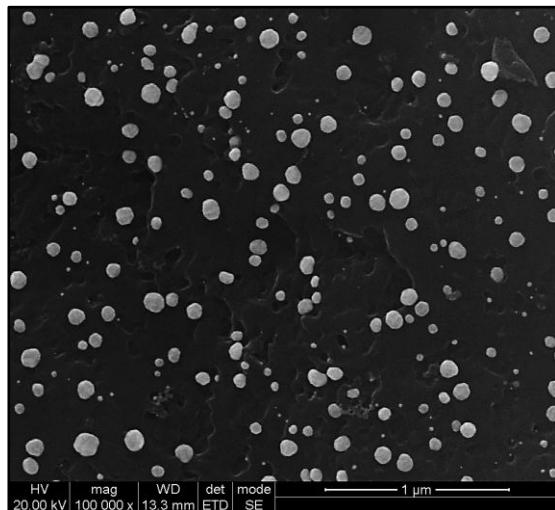
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal externo en un extremo



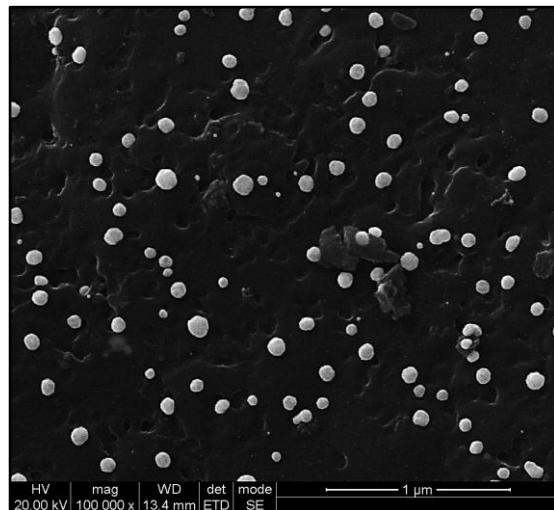
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml repetido tras secarlos,  
Canal externo en el centro

Tal y como se aprecia en las imágenes, se puede observar como en el caso de 2 paradas de 6 minutos existe una repetitividad entre las distintas zonas del sorbente y una similitud con el caso inicial mostrado al que se le aplicó las mismas condiciones. Por lo tanto se consideraron dichas condiciones como posibles para la preparación de sorbentes de baja concentración.

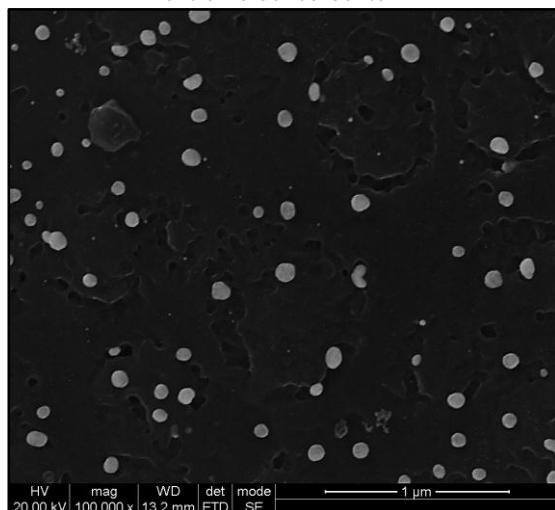
A continuación se muestran las imágenes de distintos sorbentes a los que se les aplicaron las condiciones a estudiar, 3,76 ml/min de renovación de la disolución de oro, de concentración de 3 mg/ml, aplicando 2 paradas de 6 minutos.



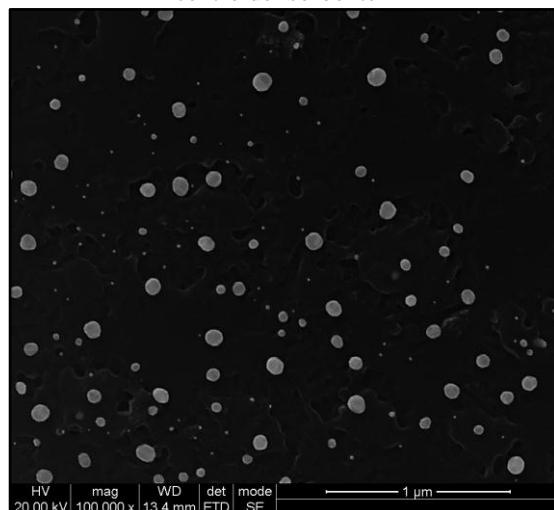
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central de un extremo del sorbente 1



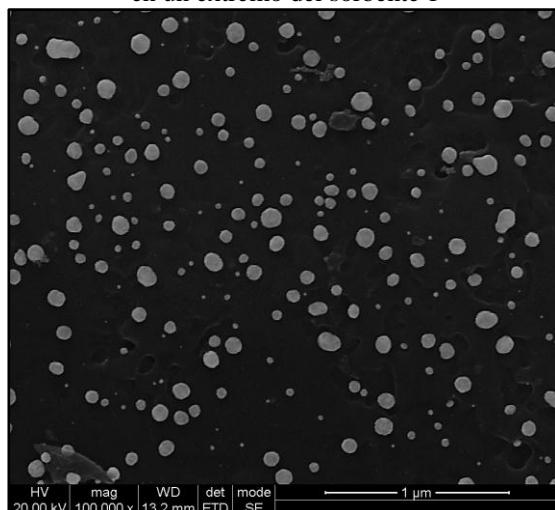
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 1



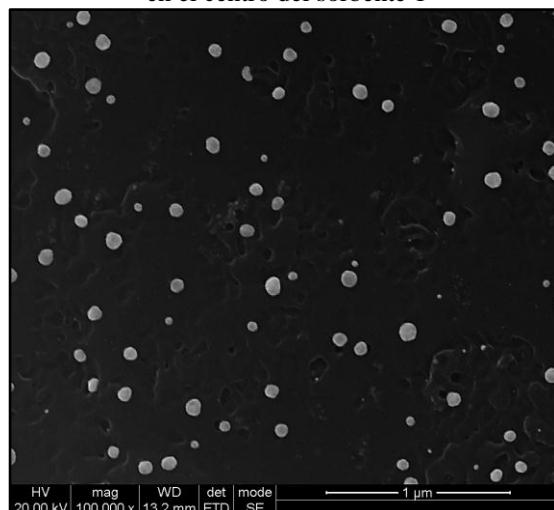
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo derecho en un extremo del sorbente 1



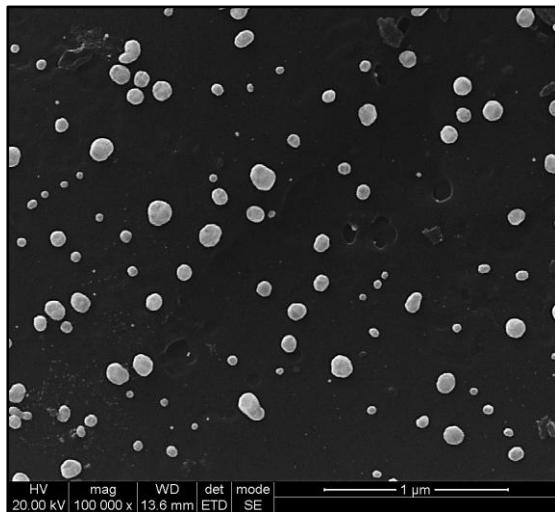
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo derecho en el centro del sorbente 1



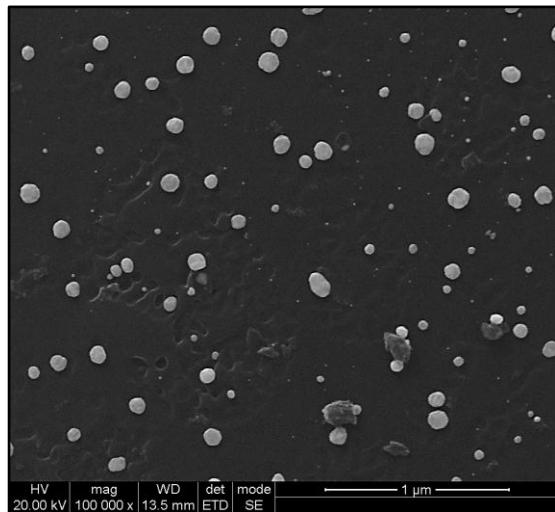
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo izquierdo en un extremo del sorbente 1



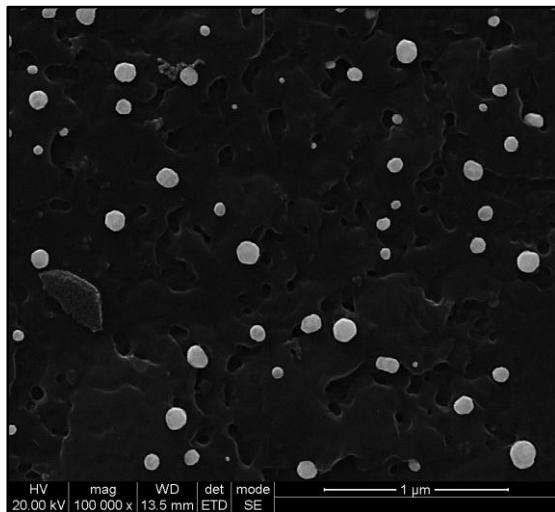
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo izquierdo en el centro del sorbente 1



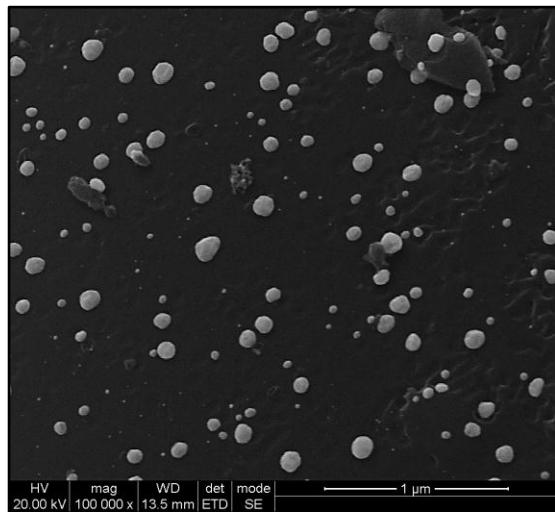
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo del sorbente 2



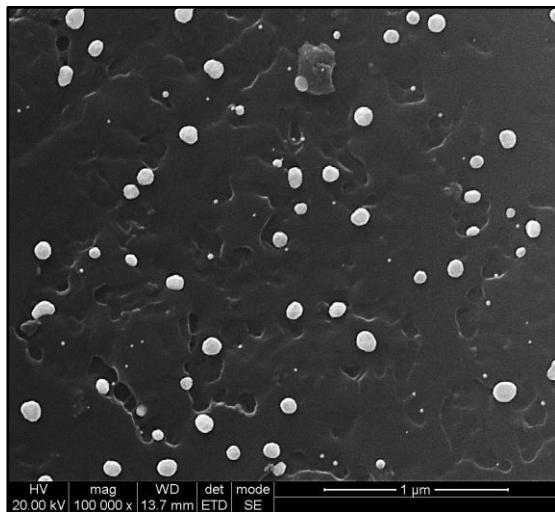
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 2



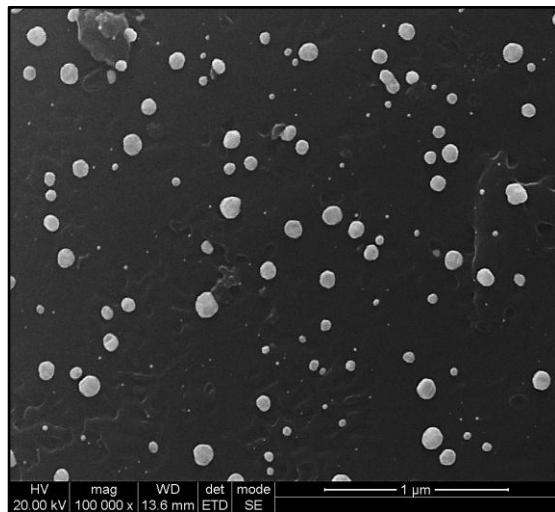
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo derecha en un extremo del sorbente 2



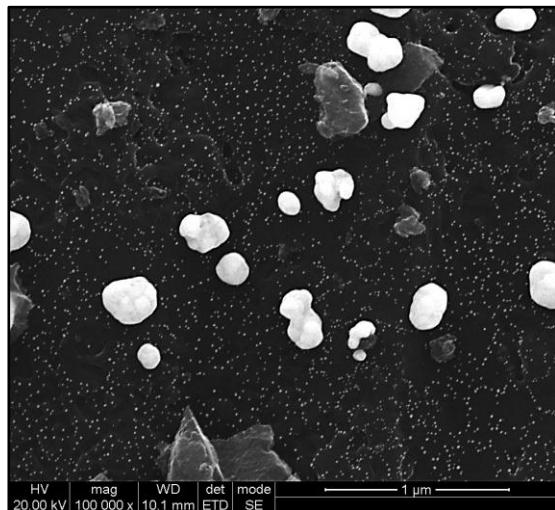
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo derecha en el centro del sorbente 2



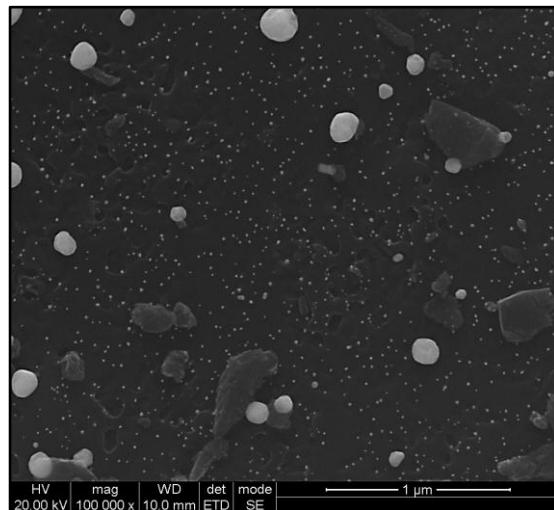
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo izquierdo en un extremo del sorbente 2



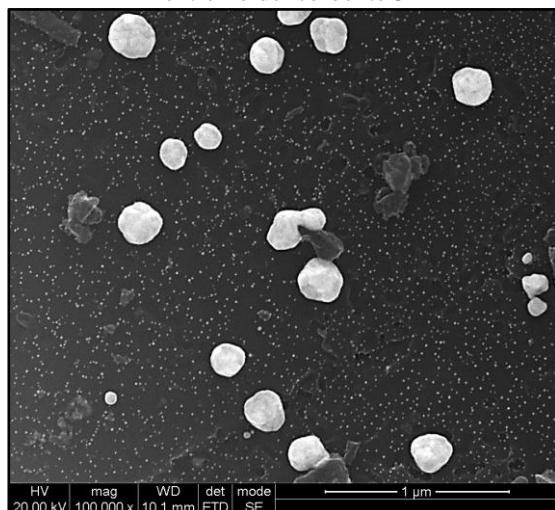
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo izquierdo en el centro del sorbente 2



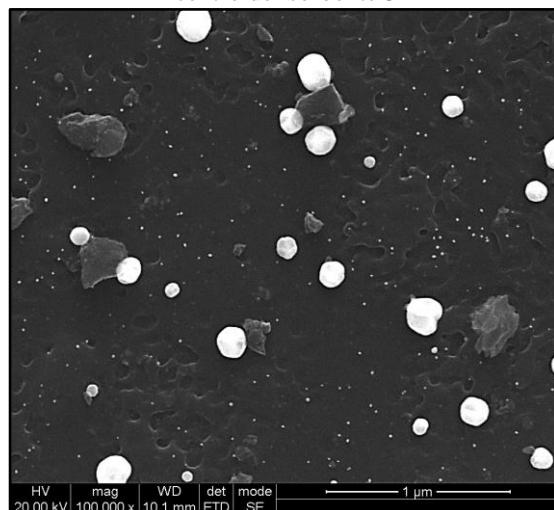
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo del sorbente 3



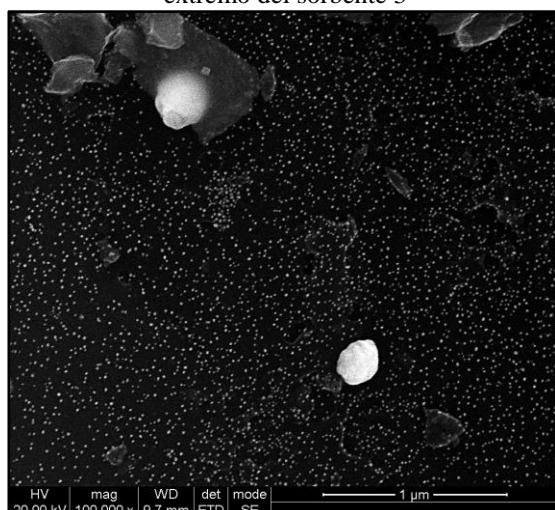
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 3



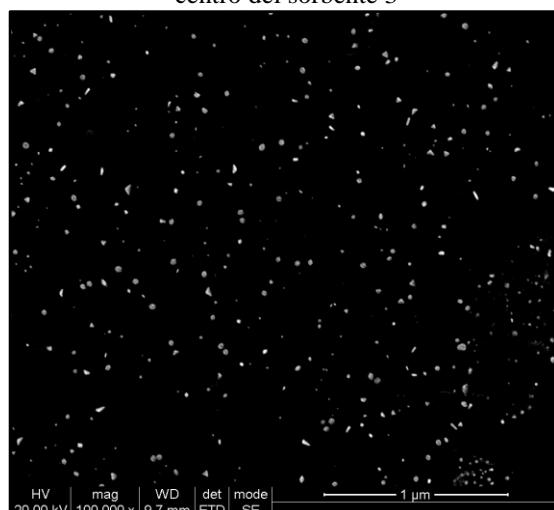
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo del sorbente 3



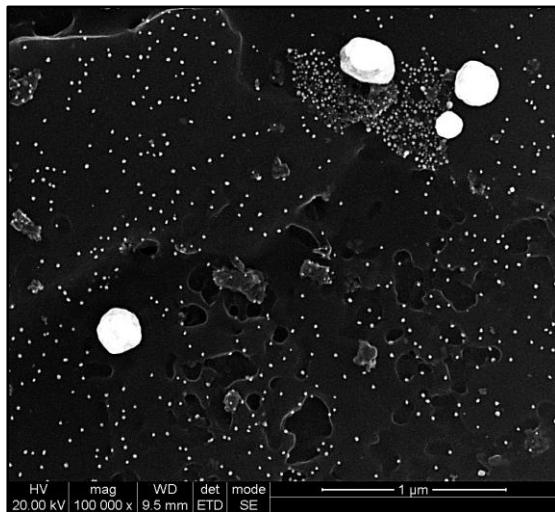
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro del sorbente 3



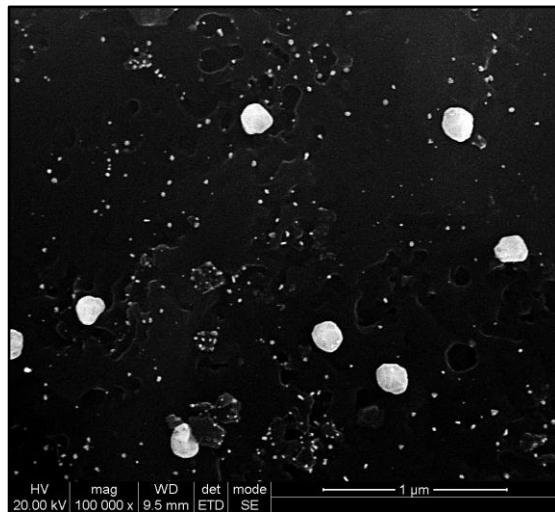
3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en un extremo del sorbente 4



3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal central en el centro del sorbente 4



3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en un extremo del sorbente 4



3,76 ml/min 2 paradas de 6 minutos con una concentración de 3 mg/ml, Canal externo en el centro del sorbente 4

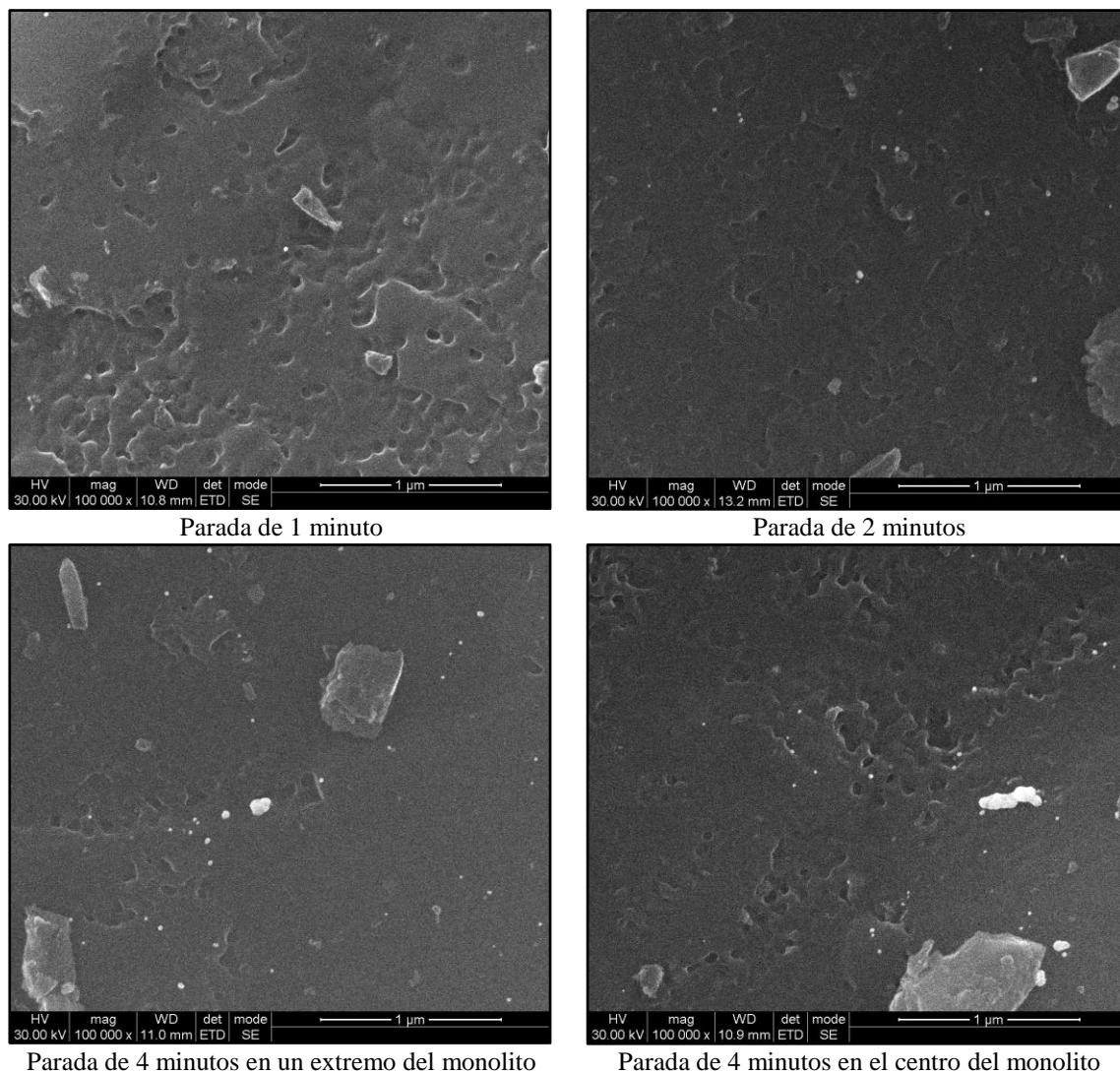
Como se puede observar, no se consigue una repetitividad entre los diferentes sorbentes, perdiéndose la homogeneidad en el tamaño de partícula y en su distribución. En el caso de baja concentración no se han conseguido, por lo tanto, unas condiciones que permitan la preparación de un número de sorbentes similares entre sí.

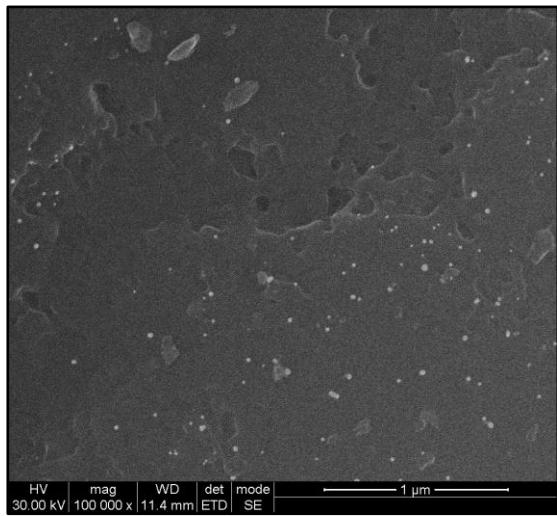
## ANEXO VII. Caracterización de sorbentes con oro coloidal mediante FE-SEM

A continuación se muestran las imágenes FE-SEM de las pruebas realizadas para la obtención de los sorbentes de oro, a partir de la deposición de oro coloidal, que se probaron en la retención de mercurio. Al pie de cada imagen se indica que flujo se aplicó en cada caso, las condiciones de dicho paso y el lugar del monolito en el que se tomó la microfotografía.

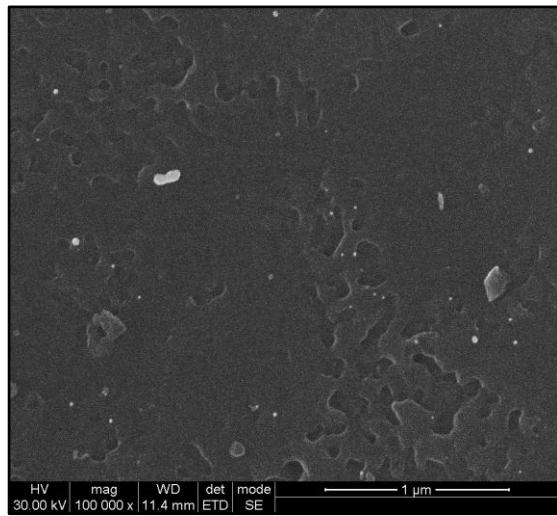
Inicialmente se presentan las imágenes correspondientes a aquellos sorbentes preparados mediante la primera metodología explicada en el apartado procedimiento experimental de reducción previa a la deposición:

En primer lugar se muestran las microfotografías correspondientes a aquellos que se les aplicó distintos tiempos con flujo cero.



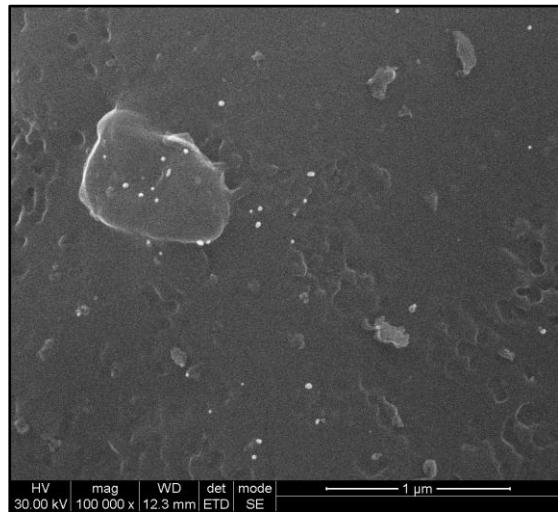


Parada de 8 minutos en un extremo del monolito

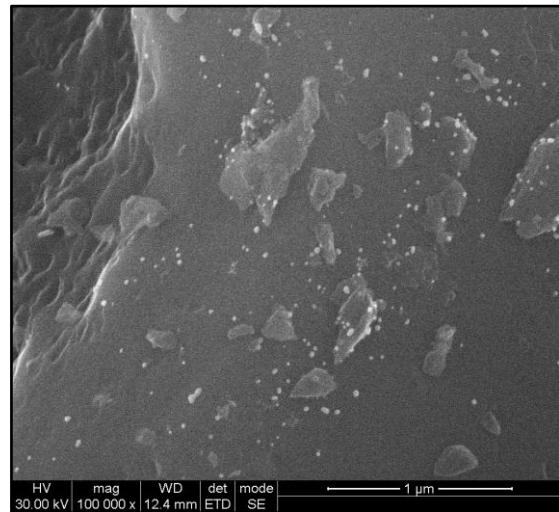


Parada de 8 minutos en el centro del monolito

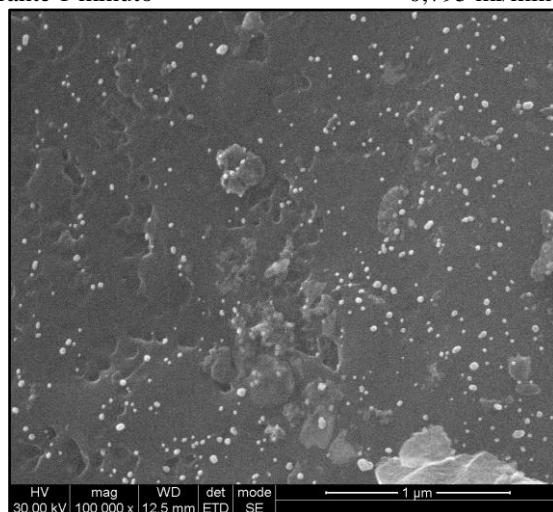
En las imágenes que se muestran a continuación se presentan los sorbentes a los que se les aplicaron diferentes flujos a través de los canales internos del monolito.



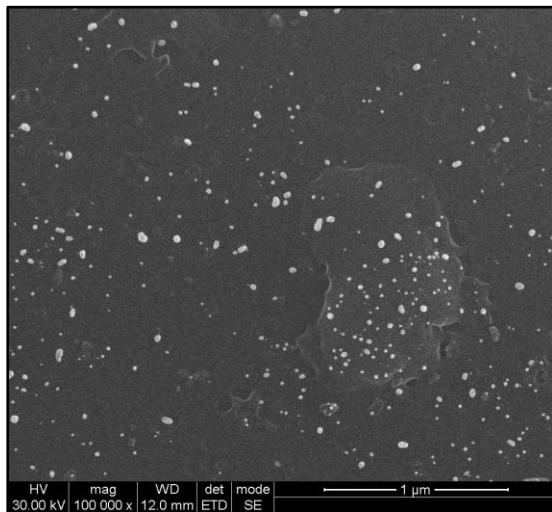
0,795 ml/min durante 1 minuto



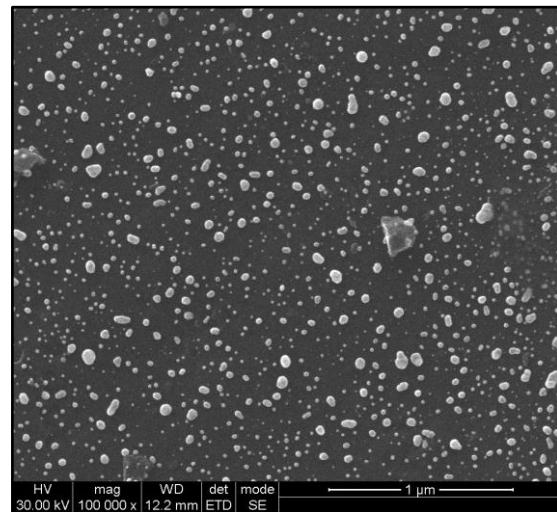
0,795 ml/min durante 3 minutos



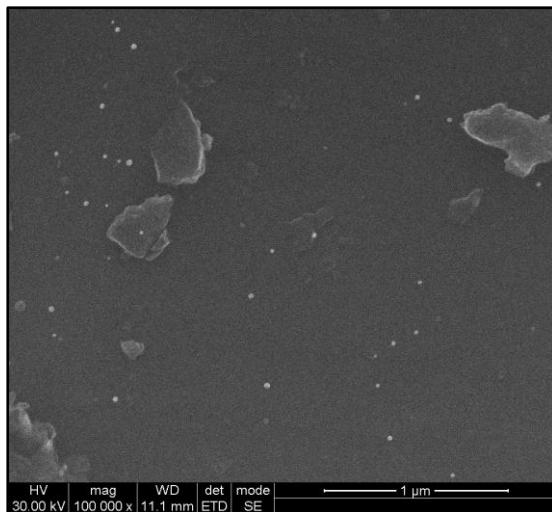
0,795 ml/min durante 5 minutos



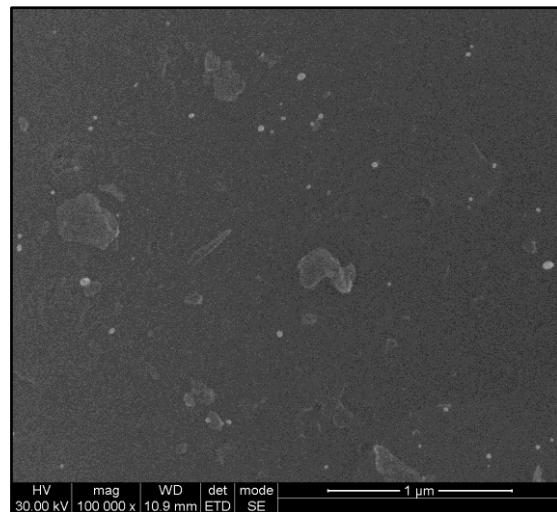
0,795 ml/min durante 15 minutos en un extremo del monolito



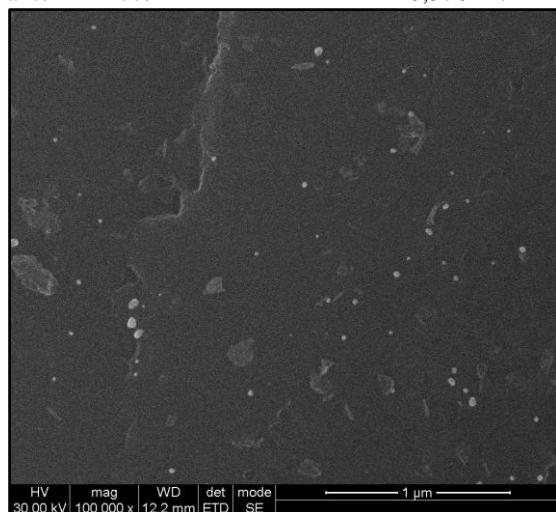
0,795 ml/min durante 15 minutos en el centro del monolito



0,376 ml/min durante 1 minuto



0,376 ml/min durante 3 minutos

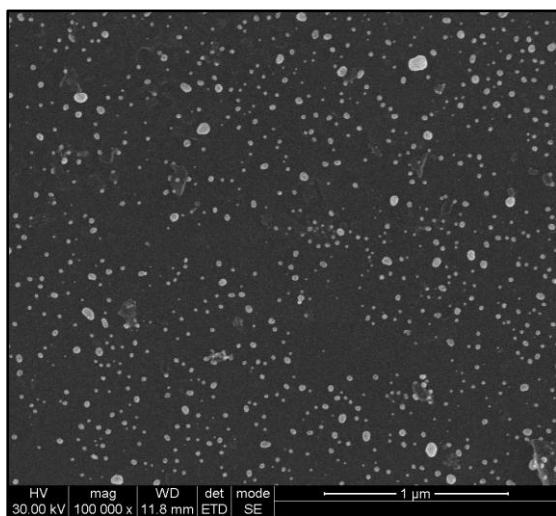


0,376 ml/min durante 5 minutos

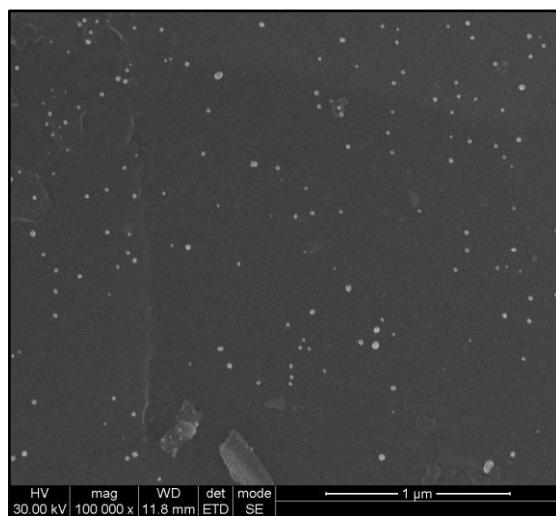
Como se puede observar, el sorbente que puede cumplir las condiciones de buena distribución y tamaño de partícula es al que se le aplicó un flujo 0,795 ml/min durante 15 minutos.

Al observar la poca eficiencia a la hora de depositarse el oro coloidal utilizando flujo cero, a continuación se muestran las imágenes correspondientes a los sorbentes preparados mediante diferentes flujos y tiempos a través de los canales internos de cada monolito y que se prepararon según la segunda metodología explicada en el apartado procedimiento experimental de reducción previa a la deposición.

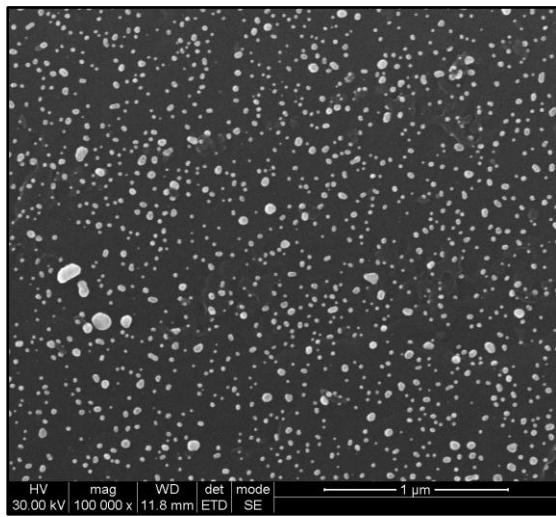
En primer lugar se muestran imágenes a un flujo concreto mostrándose, a continuación, aquellos sorbentes preparados a mitad de flujo y por lo tanto a doble tiempo, con lo que se pretende observar que flujo es más conveniente, siendo constante la cantidad de disolución de oro que los atraviesa.



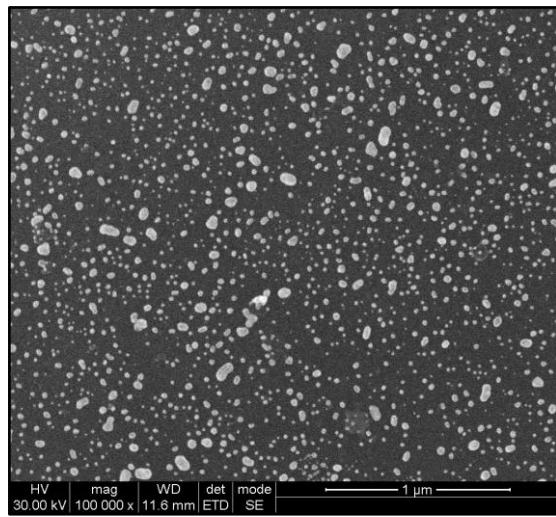
0,795 ml/min durante 1 minuto, Canal central en un extremo



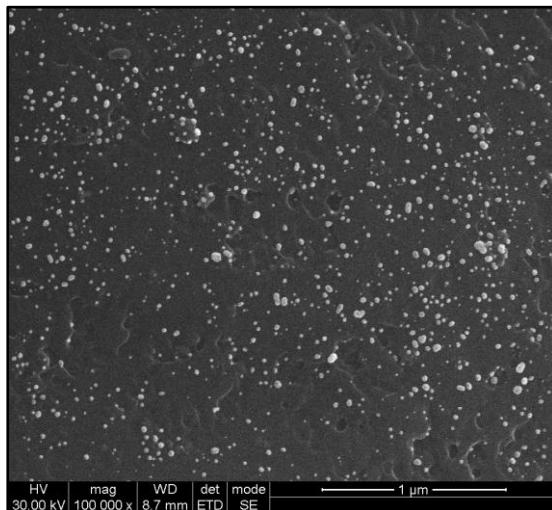
0,795 ml/min durante 1 minuto, Canal central en el centro



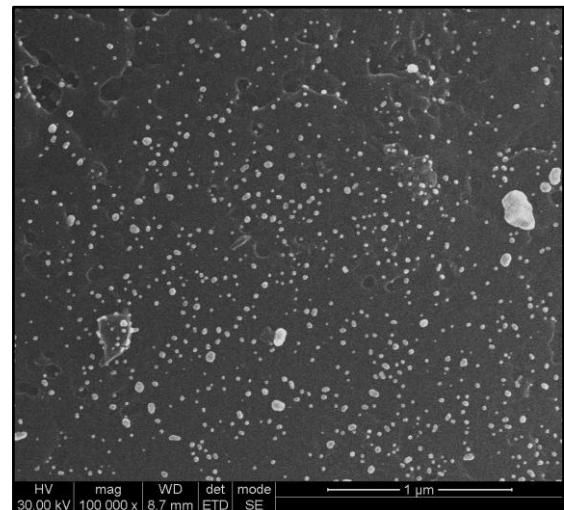
0,795 ml/min durante 1 minuto, Canal externo en un extremo



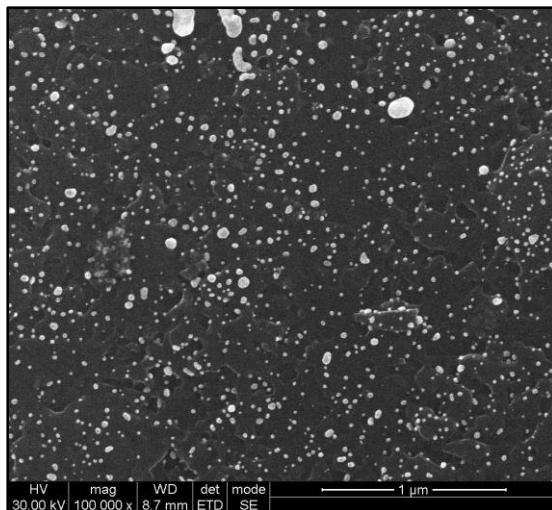
0,795 ml/min durante 1 minuto, Canal externo en el centro



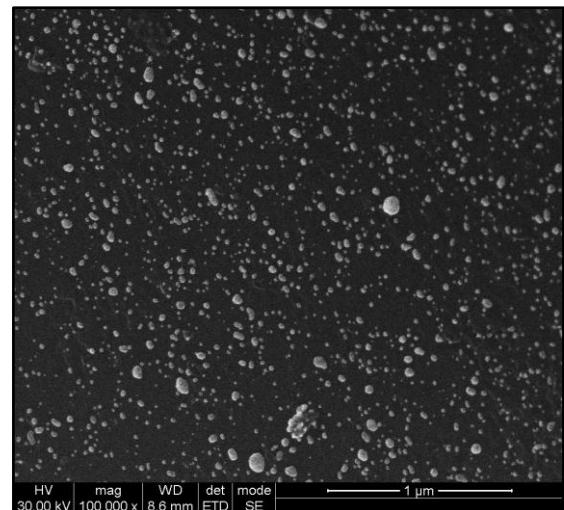
0,795 ml/min durante 3 minutos, Canal central en un extremo



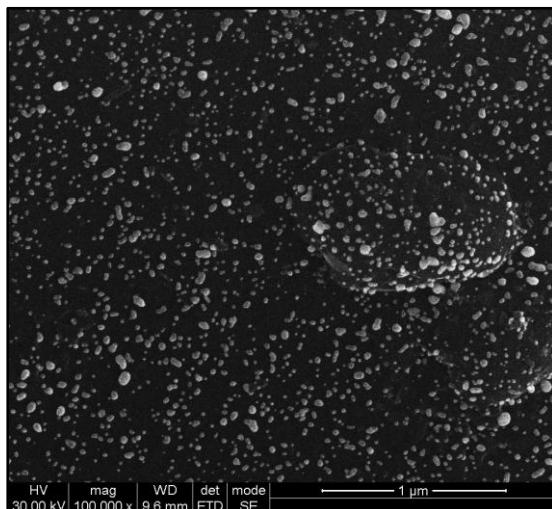
0,795 ml/min durante 3 minutos, Canal central en el centro



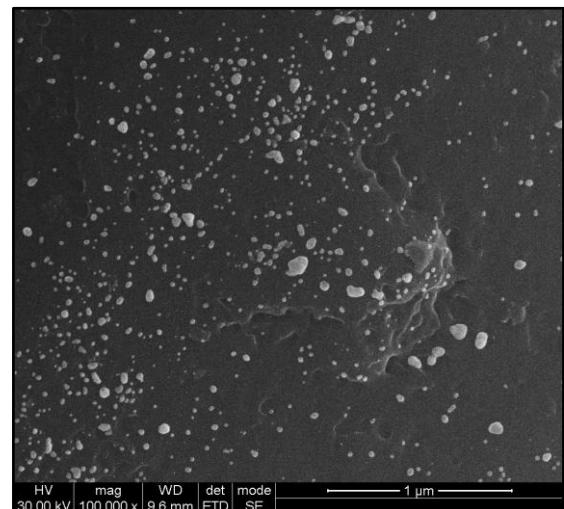
0,795 ml/min durante 3 minutos, Canal externo en un extremo



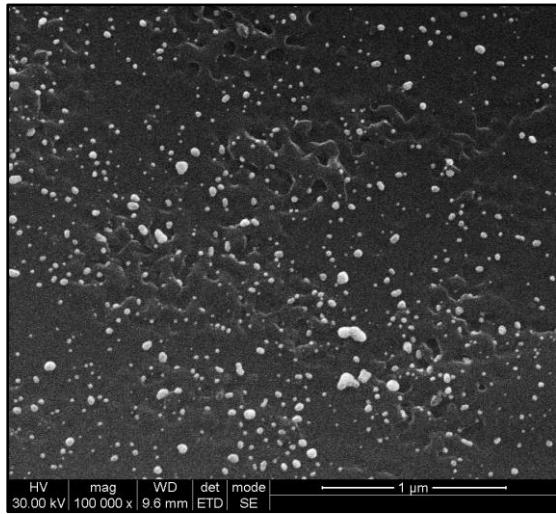
0,795 ml/min durante 3 minutos, Canal externo en el centro



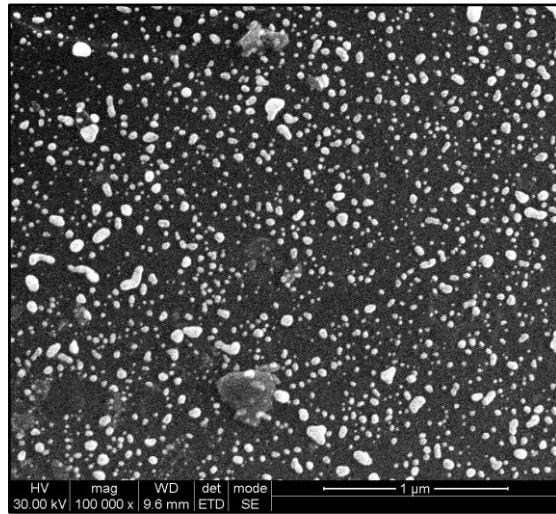
0,795 ml/min durante 5 minutos, Canal central en un extremo



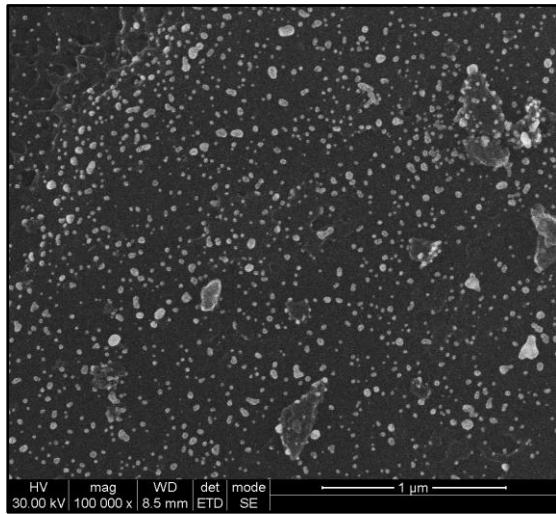
0,795 ml/min durante 5 minutos, Canal central en el centro



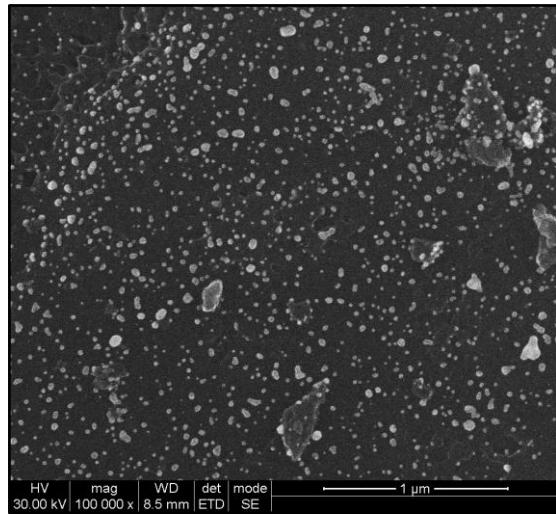
0,795 ml/min durante 5 minutos, Canal externo en un extremo



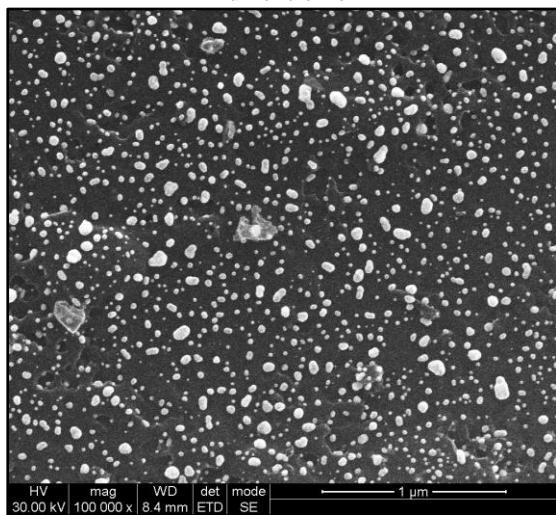
0,795 ml/min durante 3 minutos, Canal externo en el centro



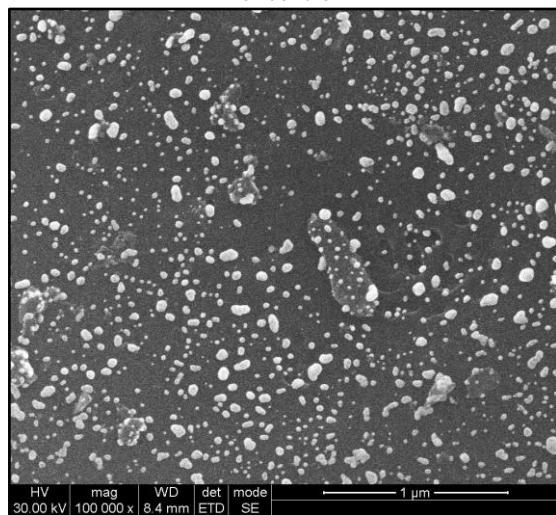
0,795 ml/min durante 10 minutos, Canal central en un extremo



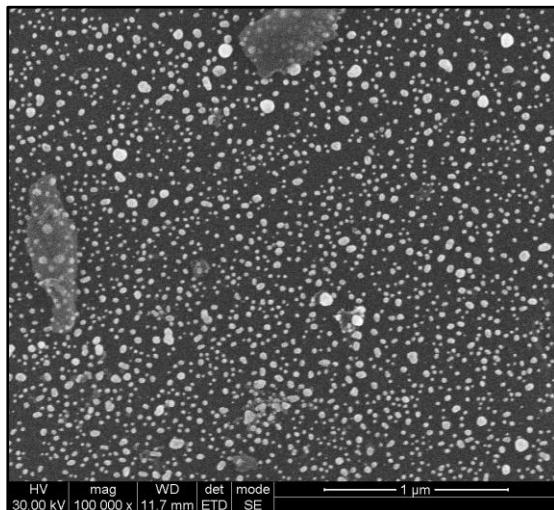
0,795 ml/min durante 10 minutos, Canal central en el centro



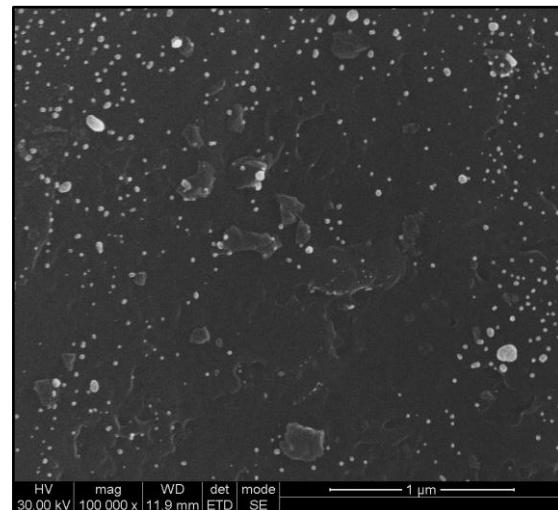
0,795 ml/min durante 10 minutos, Canal externo en un extremo



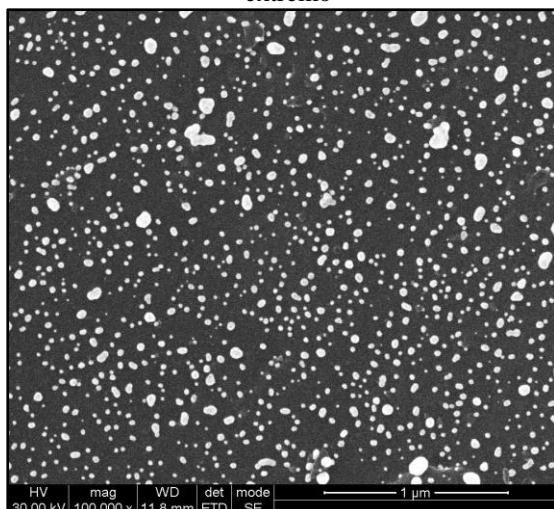
0,795 ml/min durante 10 minutos, Canal externo en el centro



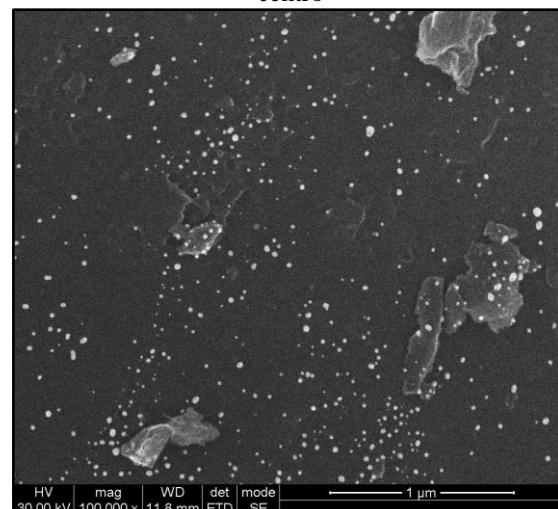
0,376 ml/min durante 2 minutos, Canal central en un extremo



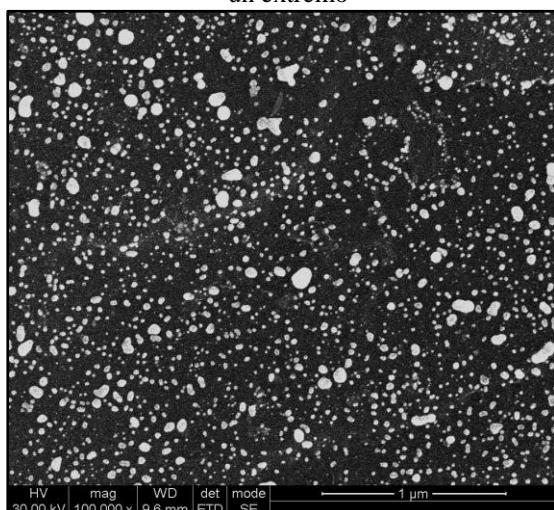
0,376 ml/min durante 2 minutos, Canal central en el centro



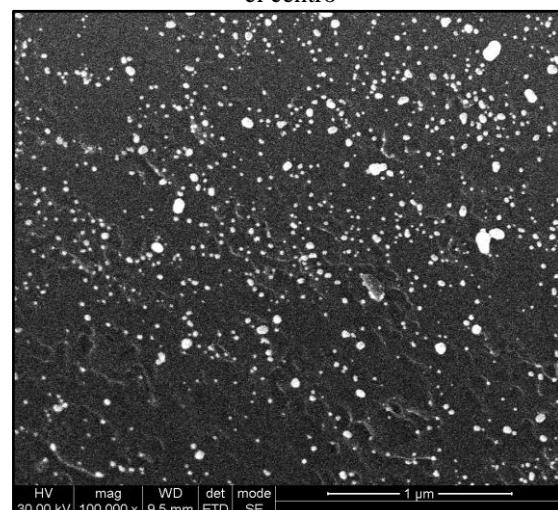
0,376 ml/min durante 2 minutos, Canal externo en un extremo



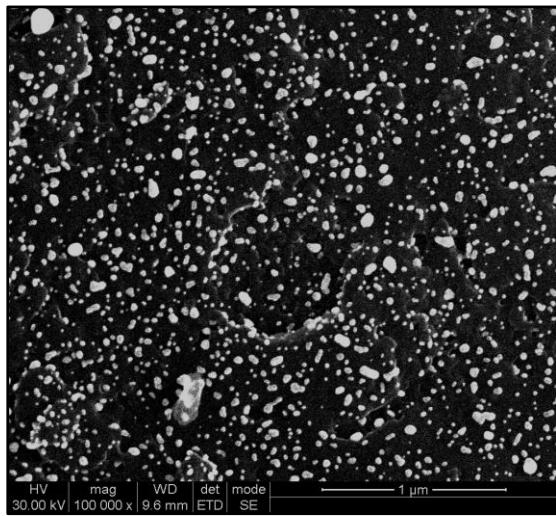
0,376 ml/min durante 2 minutos, Canal externo en el centro



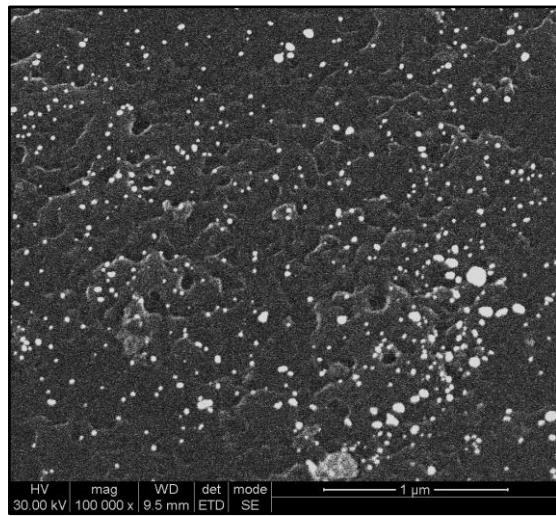
0,376 ml/min durante 6 minutos, Canal central en un extremo



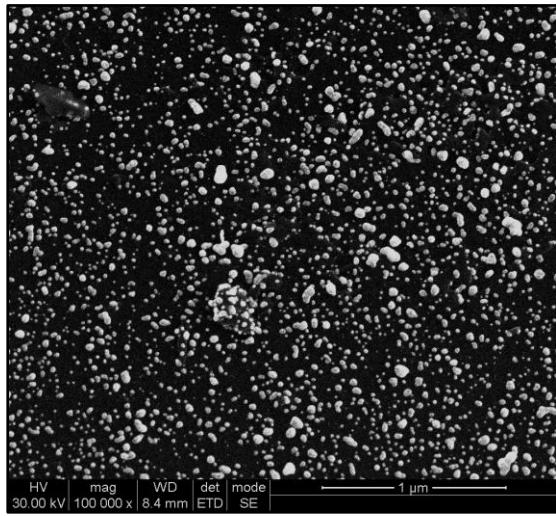
0,376 ml/min durante 6 minutos, Canal central en el centro



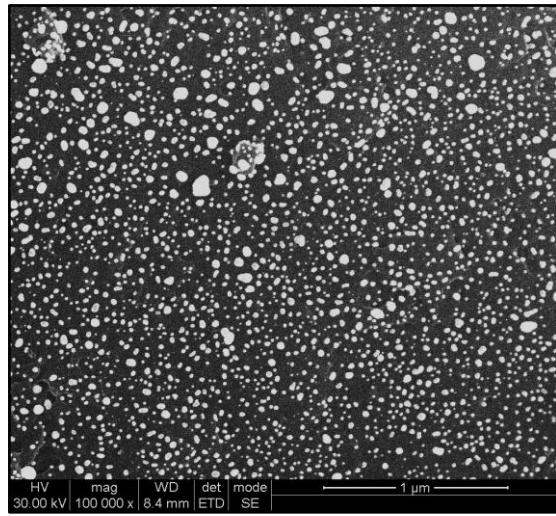
0,376 ml/min durante 6 minutos, Canal externo en un extremo



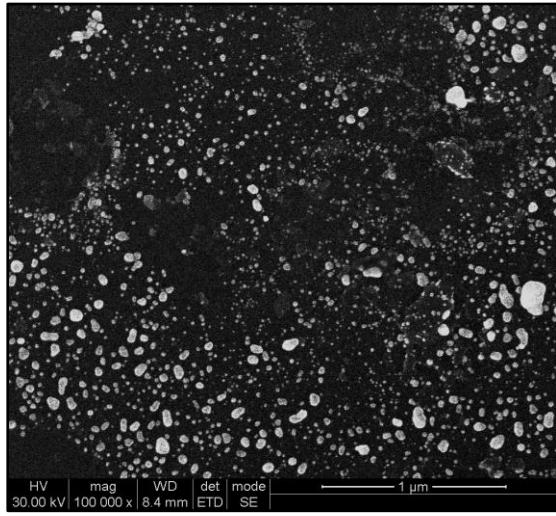
0,376 ml/min durante 6 minutos, Canal externo en el centro



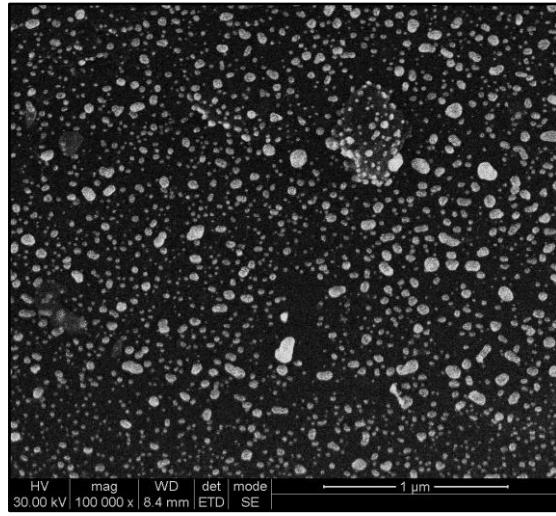
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal central en un extremo



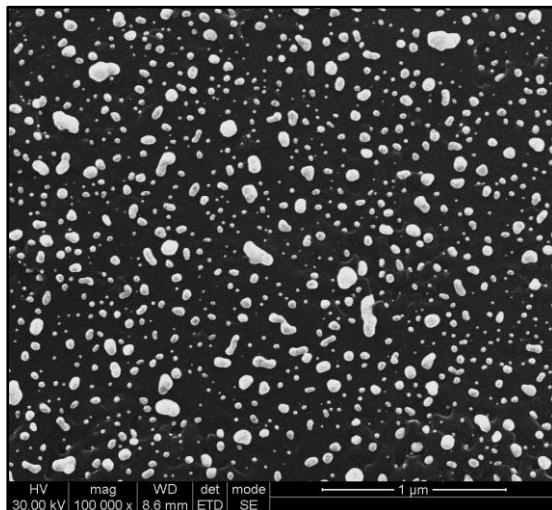
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal central en el centro



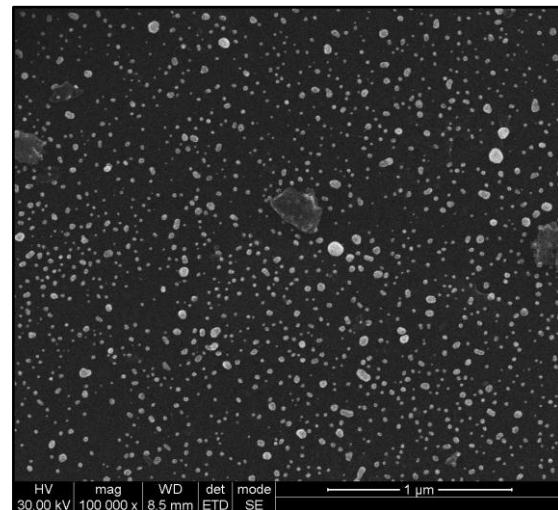
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo en un extremo



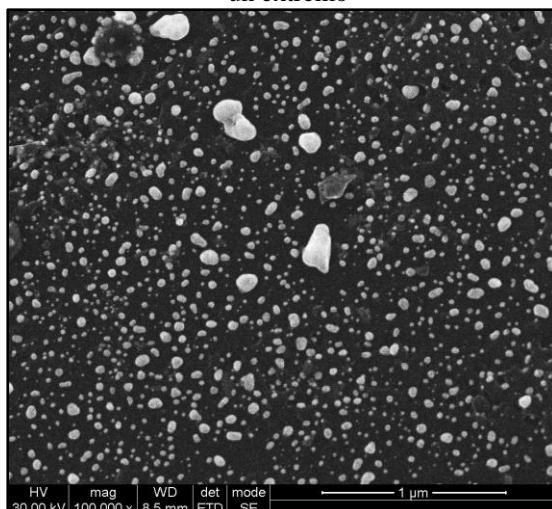
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo en el centro



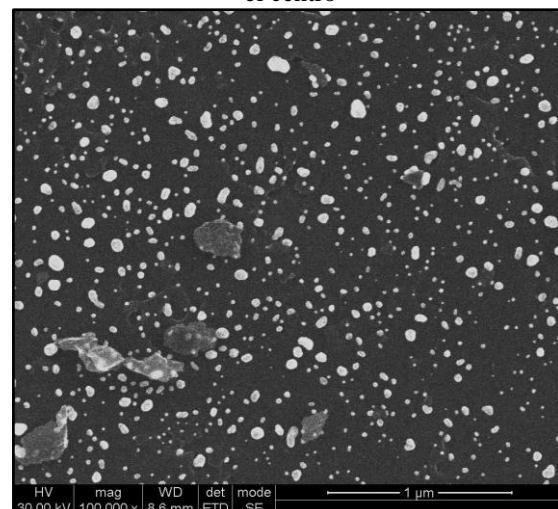
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo



0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro



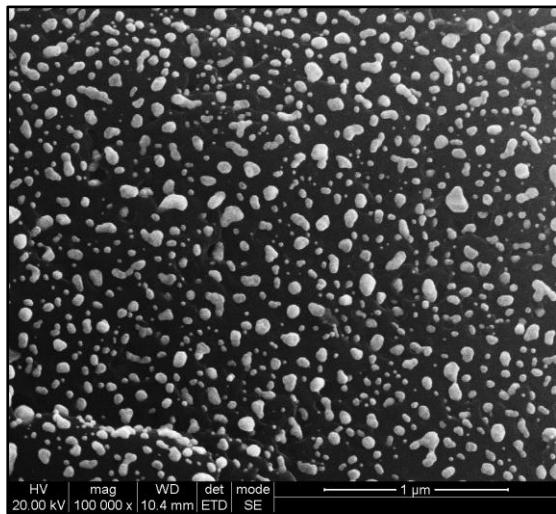
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en un extremo



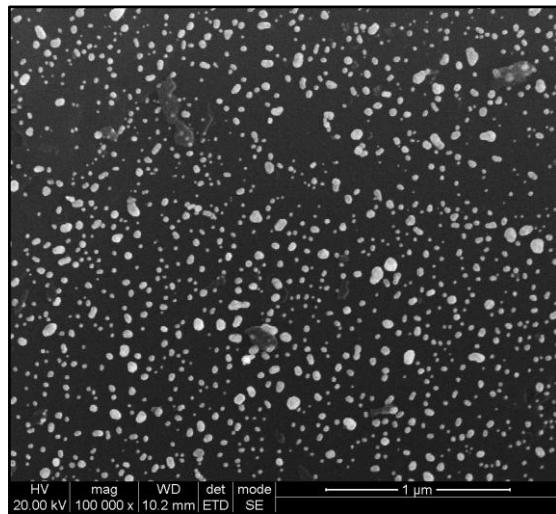
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en el centro

Observando las imágenes anteriores, se determina que las condiciones con las que se consigue una repetitividad en las distintas zonas del monolito son 0,376 ml/min durante 10 minutos, aunque durante 20 minutos también se consigue una alta homogeneidad y repetitividad.

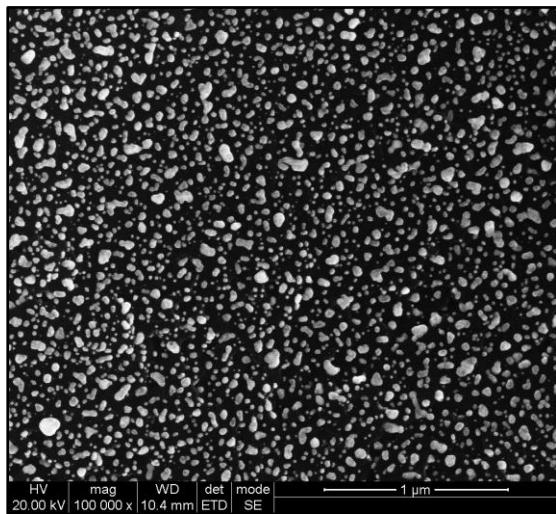
Debido a ello, se realizaron diferentes sorbentes aplicando ambas condiciones, comparándolas entre ellas y con sus predecesoras, observando con cuál de ellas se consigue una mayor repetitividad.



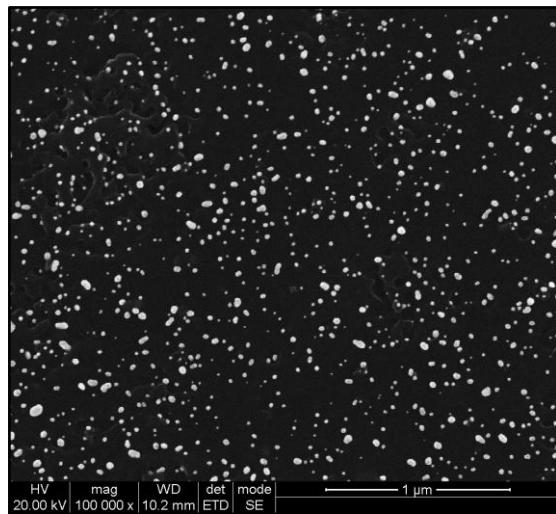
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal central en un extremo



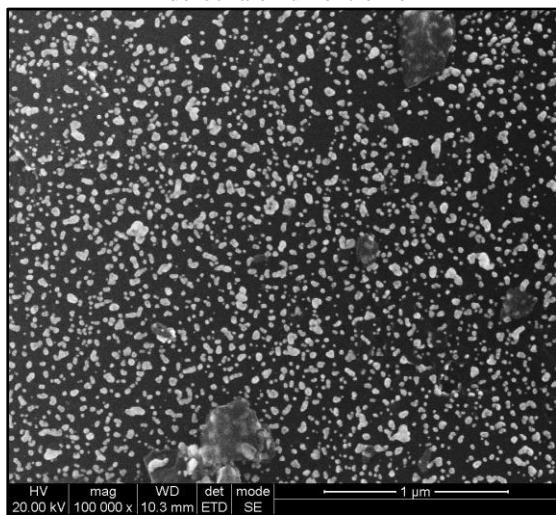
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal Central en el centro



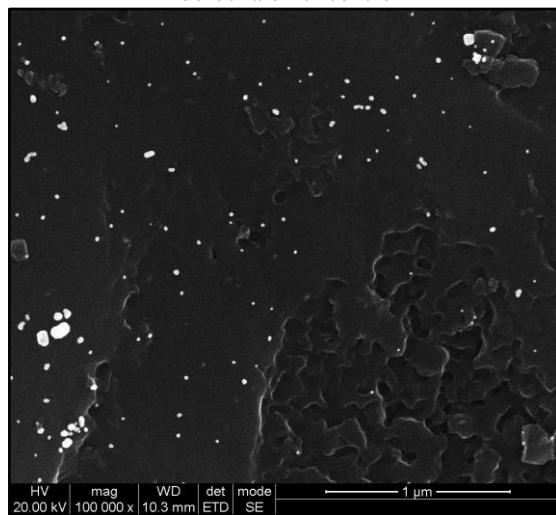
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo derecha en un extremo



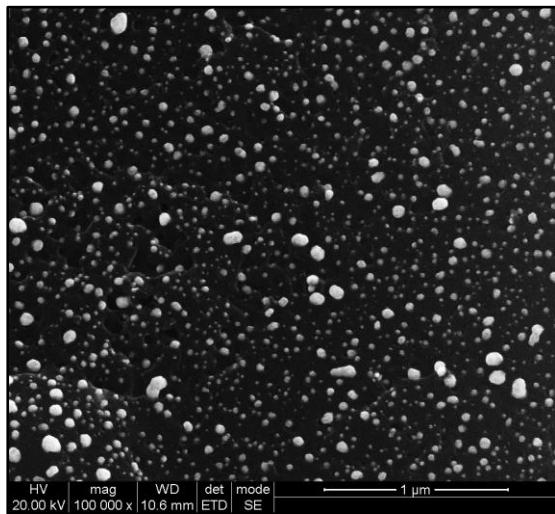
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo derecha en el centro



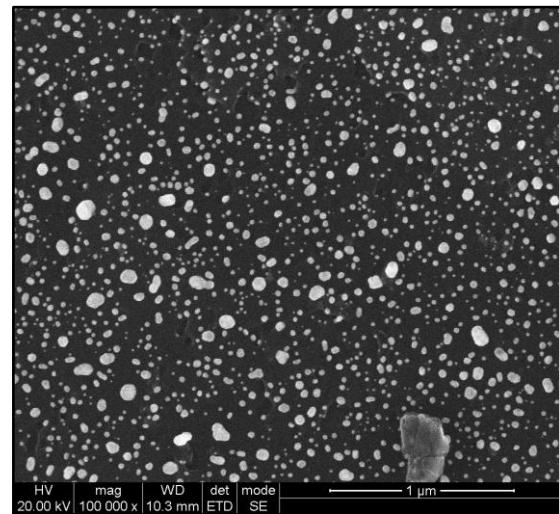
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo izquierda en un extremo



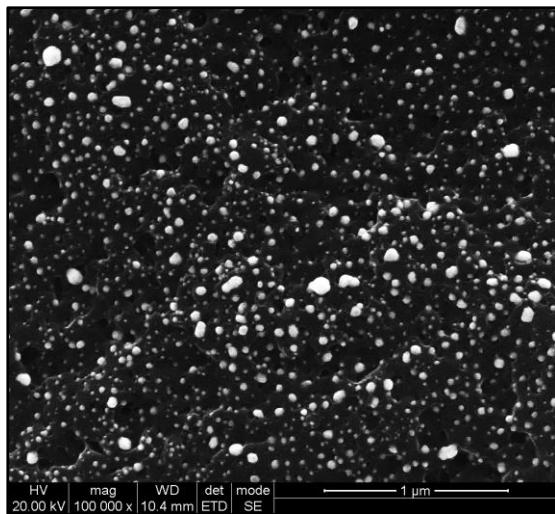
0,376 ml/min durante 10 minutos, Canal externo izquierda en el centro



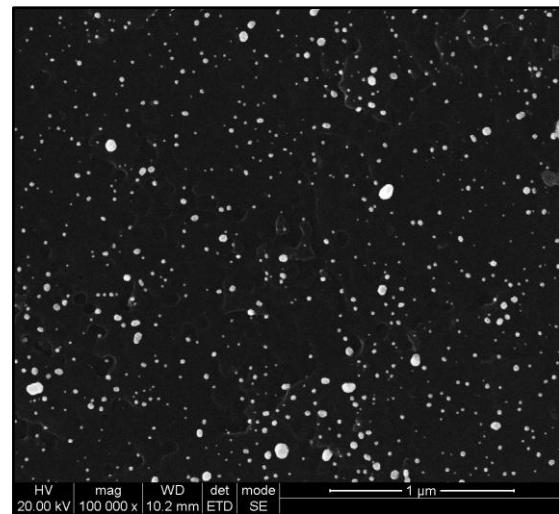
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 1



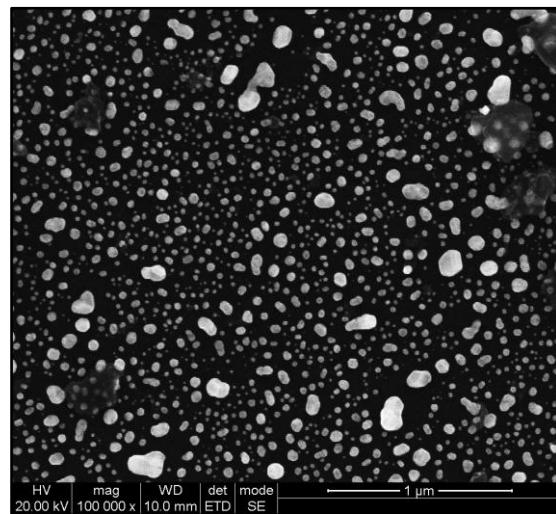
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro del sorbente 1



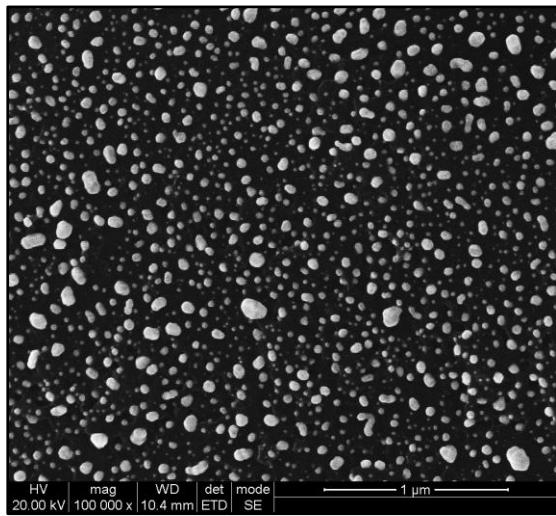
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo derecho en un extremo del sorbente 1



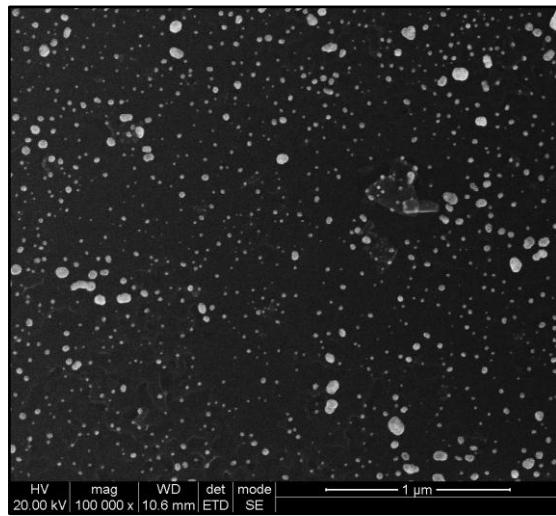
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo derecho en el centro del sorbente 1



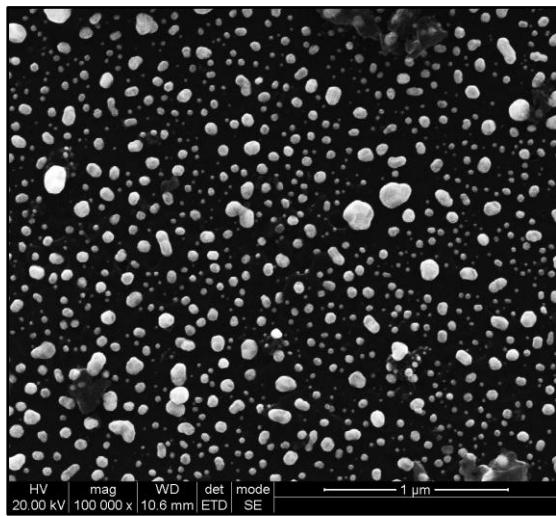
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo izquierda en un extremo del sorbente 1



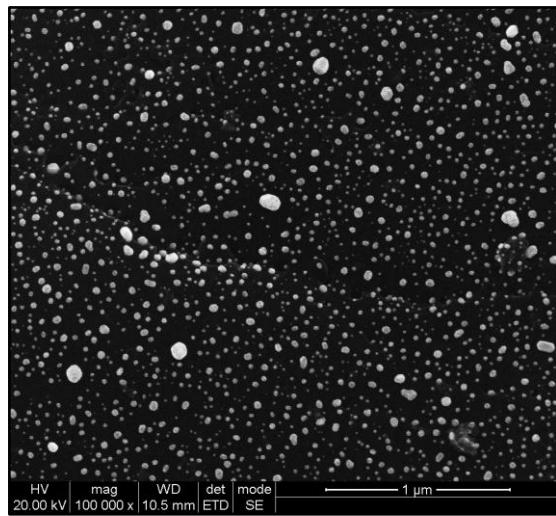
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 2



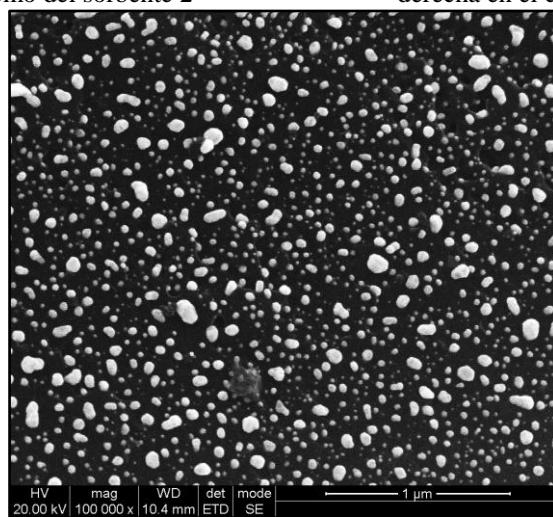
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central em el centro del sorbente 2



0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo derecha em un extremo del sorbente 2



0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo derecha en el centro del sorbente 2



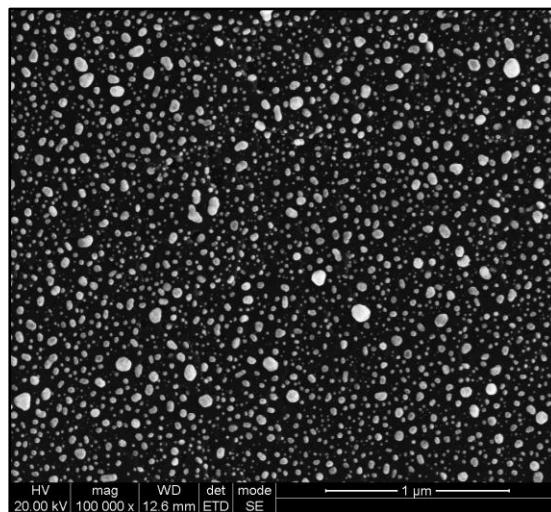
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo izquierda em un extremo del sorbente 2

Observando las imágenes anteriores, las condiciones con las que se consigue una mejor homogeneidad en el tamaño de partícula, una mayor área recubierta y un menor diámetro de partícula son 0,376 ml/min durante 20 minutos. Datos obtenidos mediante tratamiento de imagen a través de un software libre.

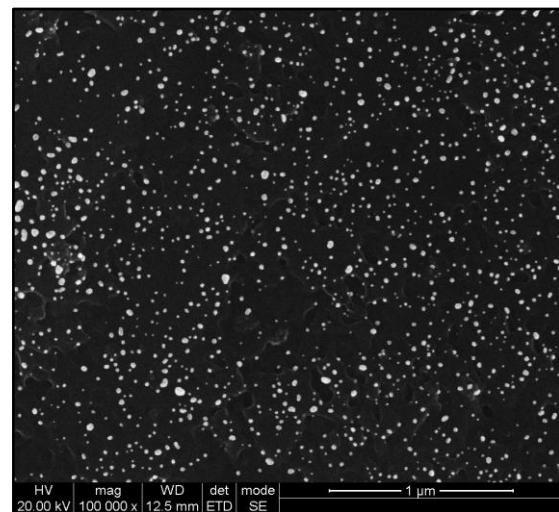
En el sorbente obtenido aplicando un flujo 0,376 ml/min durante 10 minutos en ambos sentidos del monolito se consigue un área media recubierta de 13,6% con un tamaño de partícula medio de 40 nm. En el caso del sorbente 1 al que se le aplicó un flujo 0,376 ml/min durante 20 minutos en ambos sentidos del monolito el área media recubierta es 14,2% con un tamaño de partícula medio de 31 nm. En el caso del sorbente 2 al que se le aplicó el mismo flujo durante el mismo tiempo el área media recubierta es 15,45% con un tamaño medio de partícula de 32,1 nm.

Con estos datos se demuestra la repetitividad en cuanto a tamaño de partícula y la eficiencia en la distribución de partícula en el sorbente.

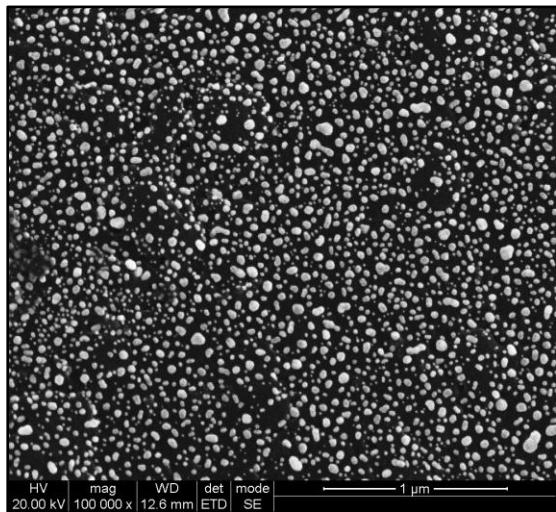
A continuación, aunque después de haber realizado tres sorbentes diferentes con las mismas condiciones, y observándose que se obtenía una distribución de partícula similar, se realizaron más sorbentes diferentes utilizando las condiciones ya consideradas como finales, es decir, flujo 0,376 durante 20 minutos, para determinar si su repetitividad es válida, además de aplicar un flujo más lento, 0,188 ml/min durante 20 minutos, para observar la influencia de los flujos lentos.



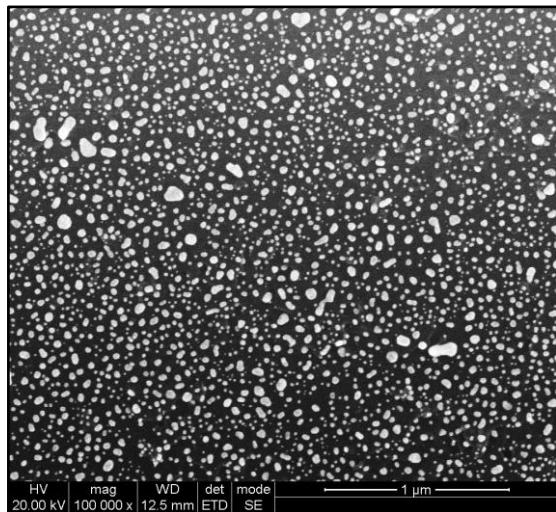
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 3



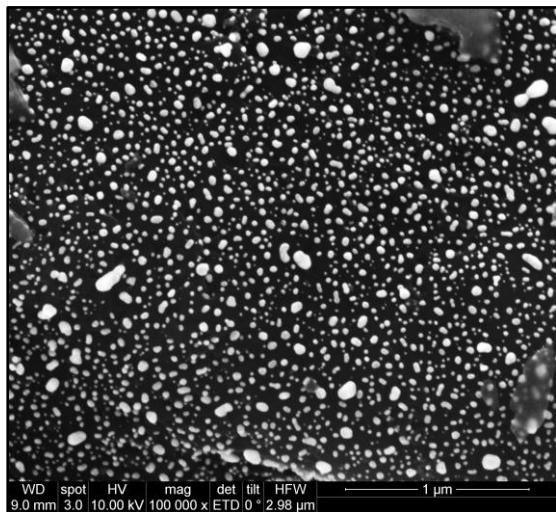
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro del sorbente 3



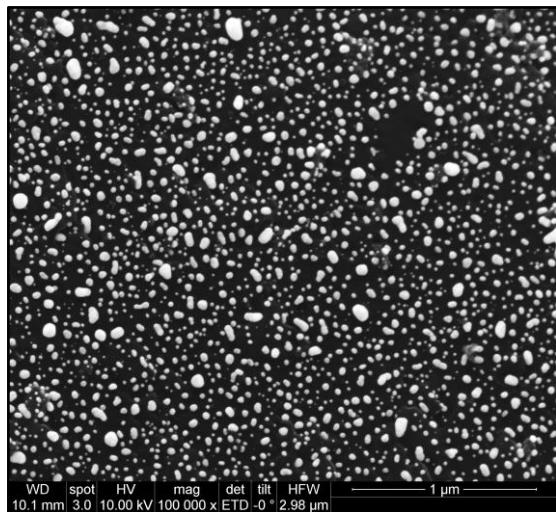
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en un extremo del sorbente 3



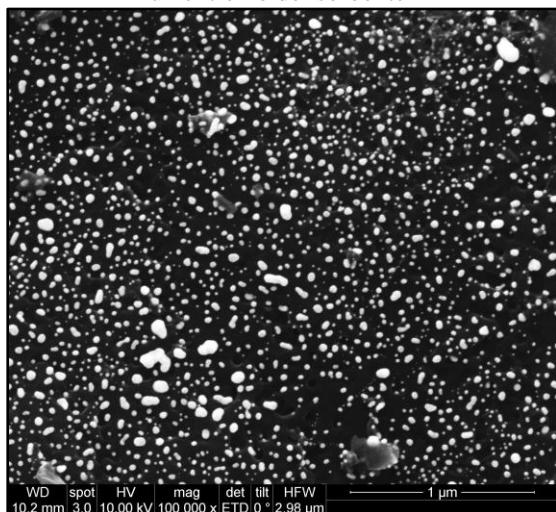
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en el centro del sorbente 3



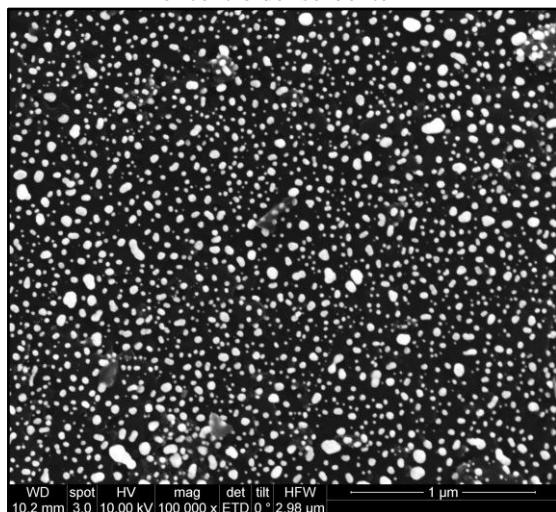
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 4



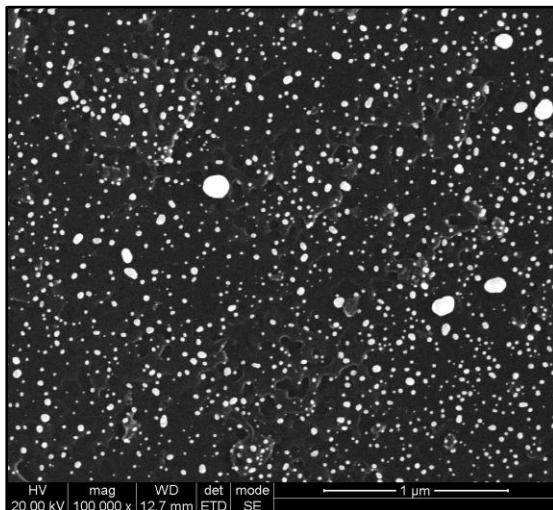
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro del sorbente 4



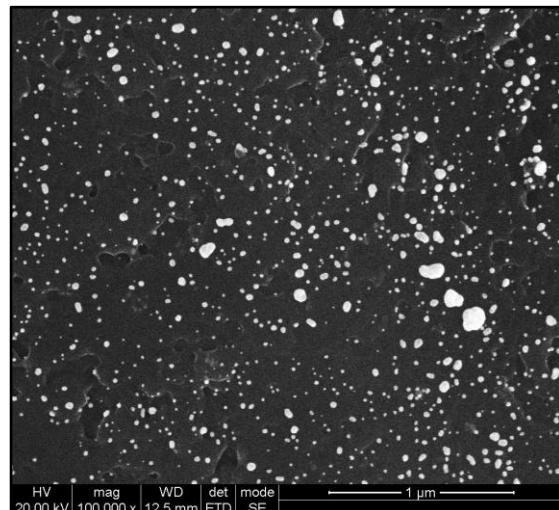
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en un extremo del sorbente 4



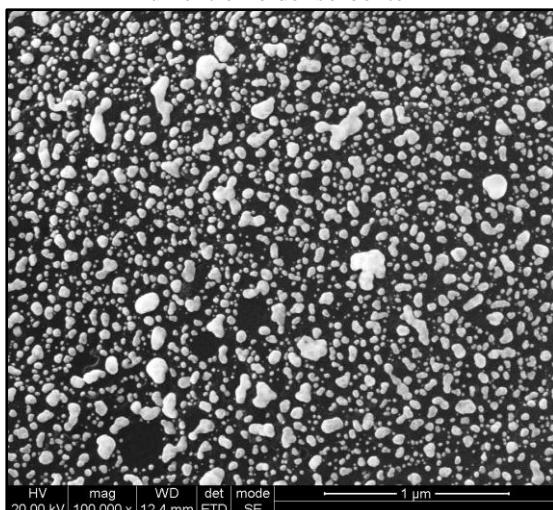
0,376 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en el centro del sorbente 4



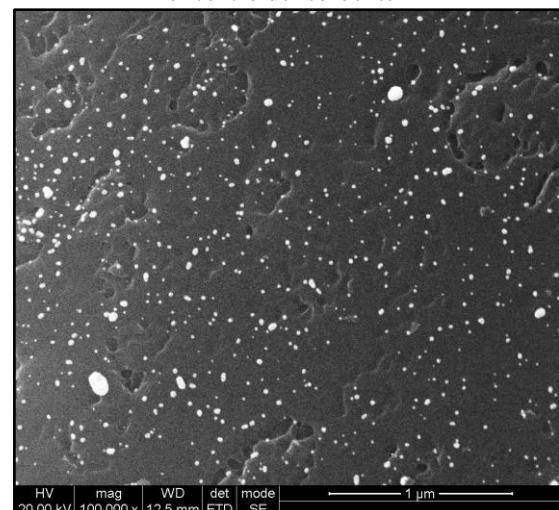
0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 1



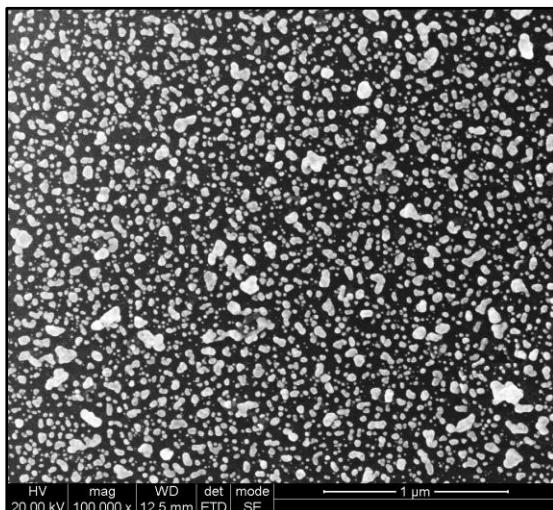
0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro del sorbente 1



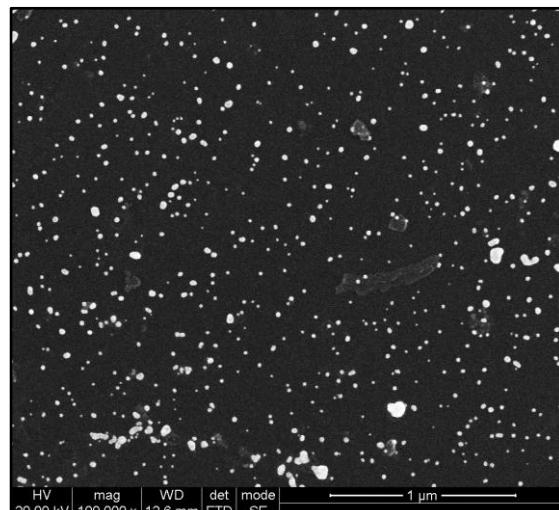
0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en un extremo del sorbente 1



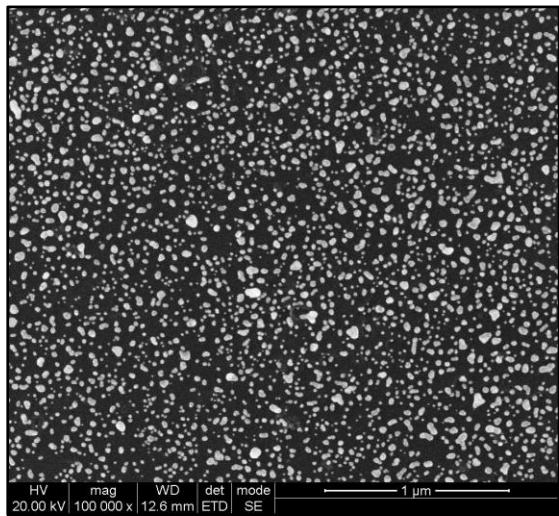
0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en el centro del sorbente 1



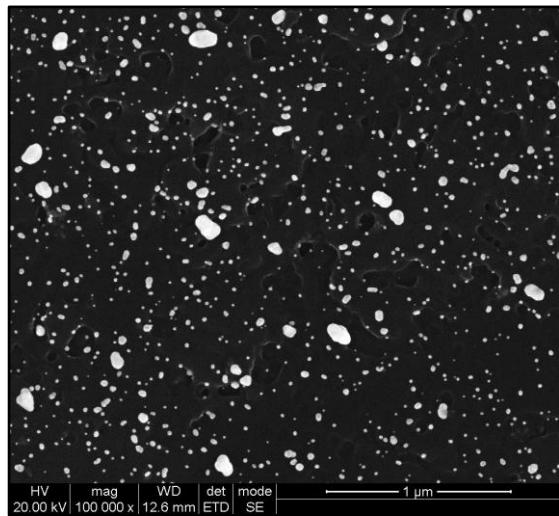
0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal central en un extremo del sorbente 2



0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal central en el centro del sorbente 2



0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en  
um extremo del sorbente 2



0,188 ml/min durante 20 minutos, Canal externo en  
el centro del sorbente 2

Como se puede observar se consigue repetitividad entre diferentes sorbentes a los que se les aplicó un flujo 0,376 durante 20 minutos. Además de conseguir controlar y mantener el tamaño de partícula, finalidad de aplicar la reducción previa con citrato.

## ANEXO VIII. Análisis SEM-EDX

Los análisis SEM-EDX se realizaron en 7 áreas distribuidas de manera homogénea a lo largo de varios canales de los sorbentes. En el presente anexo se presentan los resultados de dichos análisis en los diferentes sorbentes para cada uno de los grupos buscados.

En las tablas AVIII-1 y AVIII-2 se muestran los valores del porcentaje en peso de oro en superficie para las diferentes áreas de sorbentes de alta concentración.

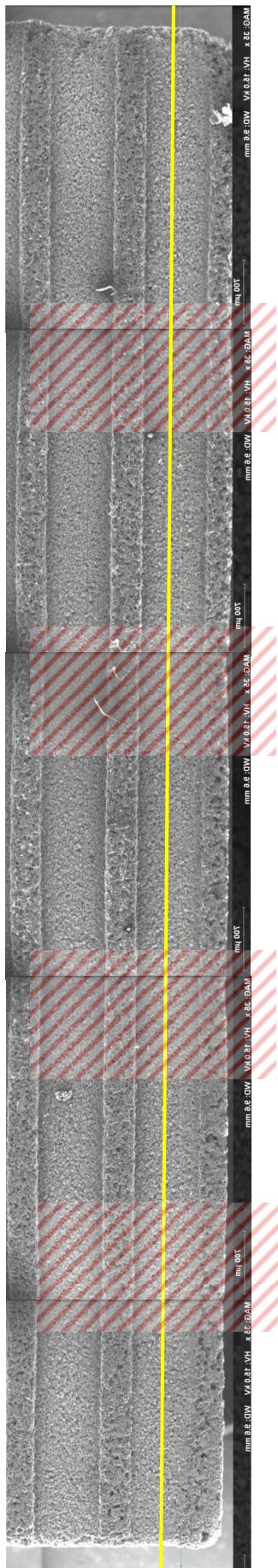
**Tabla AVIII- 1.- Porcentajes en peso de oro en la superficie de tres canales del sorbente 1 de alta concentración.**

Número de área en el canal interno de sorbente 1 de alta concentración	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en el canal central	% en peso de Au en el canal izquierdo
1	6,9	3,8	6,8
2	5,1	7,0	6,7
3	1,3	1,6	2,3
4	1,9	0,7	0,9
5	4,6	1,6	0,6
6	5,8	1,6	5,1
7	4,2	1,3	3,2
Promedio	4,3	2,5	3,7

**Tabla AVIII- 2.-Porcentajes en peso de oro en la superficie de tres canales del sorbente 2 de alta concentración.**

Número de área en el canal interno de sorbente 2 de alta concentración	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en el canal central
1	6,0	4,1
2	5,3	3,6
3	4,0	7,3
4	5,6	3,7
5	5,7	6,3
6	3,5	7,9
7	1,7	8,9
Promedio	4,5	6,0

En el caso del segundo sorbente de alta concentración no se pudo realizar el análisis EDX en el canal izquierdo debido a problemas técnicos del aparato de análisis en ese momento. Además de este análisis, se realizó, en uno de ellos, la caracterización en línea en el canal central y en el canal derecho con el objetivo de observar si la distribución de oro depositado es lo más homogénea posible.



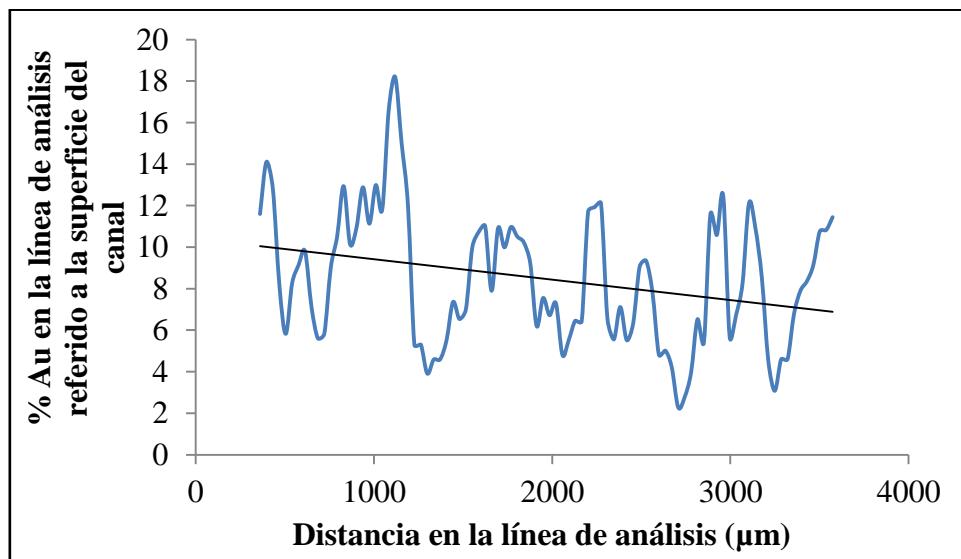
*Figura AVIII- 1.-Sorbente dividido en 5 zonas diferentes superpuestas para realizar el análisis en línea para un sorbente de alta concentración.*

En la figura AVIII-1 se muestra el sorbente de alta concentración dividido en cinco zonas de una misma longitud, de 3,61 mm, para realizar el análisis en línea. Dichas zonas son similares para un canal central y el canal derecho.

Como se puede observar en las zonas 1 y 5, la línea de análisis comienza antes que el sorbente y termina después del sorbente. Esto significa que los datos iniciales y finales de las zona 1 y 5 respectivamente no pueden ser considerados.

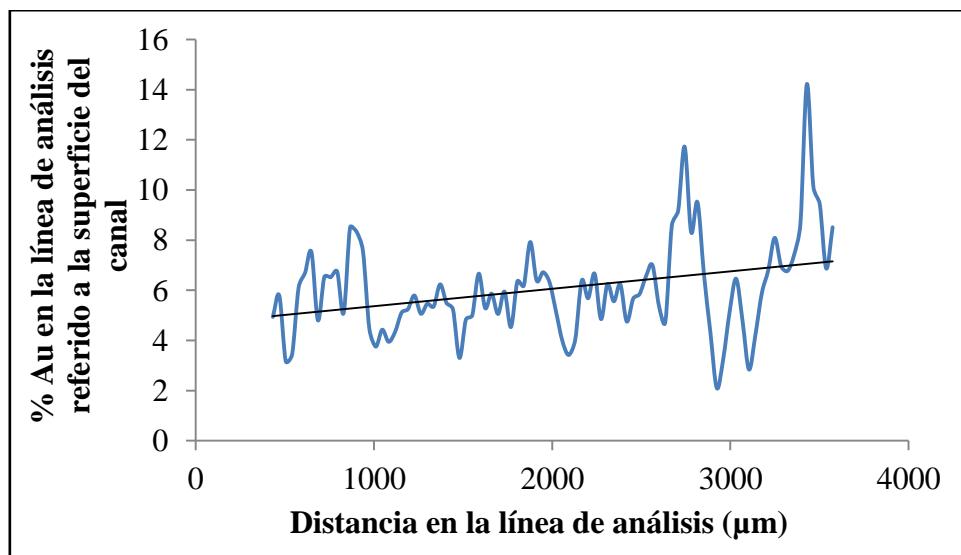
Además en las divisiones internas se observa como existen zonas comunes, marcadas por las líneas rojas, lo que significa que los valores iniciales de cada una de ellas serán los mismos que los finales de su predecesora. Por lo tanto no se representaran en las gráficas de % Au en la superficie del sorbente vs distancia.

En la figura AVIII-2 se muestra la señal de oro en la línea de análisis en la zona 1 de un canal central.



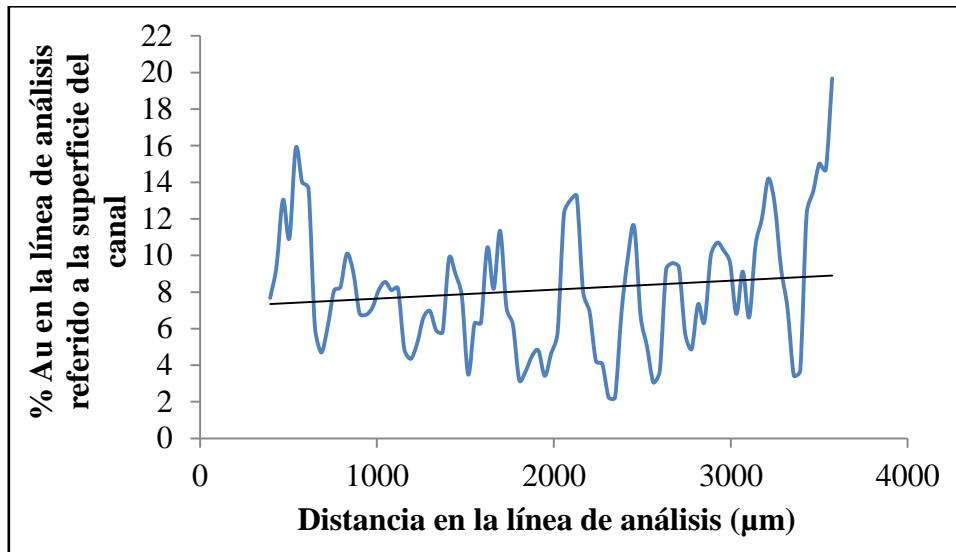
**Figura AVIII- 2.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 1 del canal central.

En la figura AVIII-3 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 2 de un canal central.



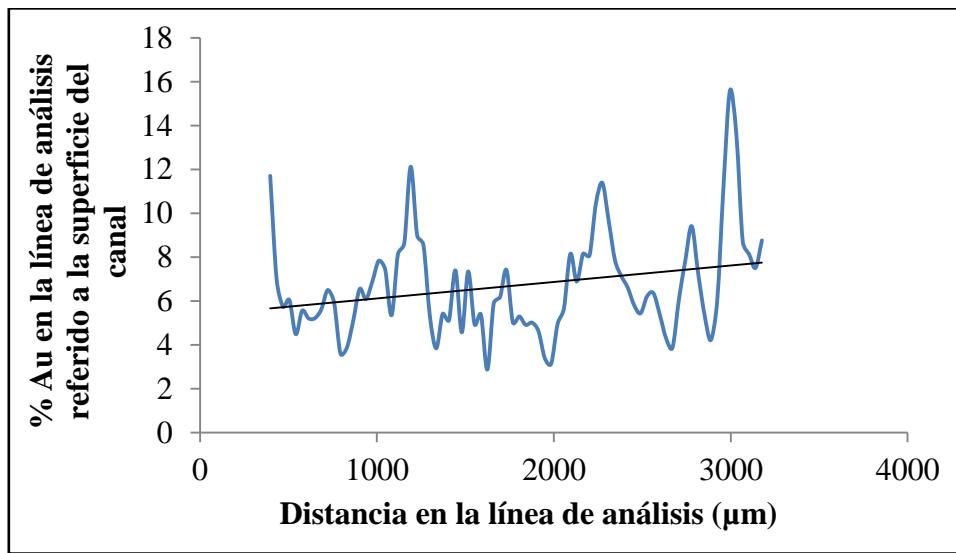
**Figura AVIII- 3.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 2 del canal central.

La concentración en la zona inicial de la zona 2 no coincide con la concentración final de la zona 1 debido una desviación en el sistema de análisis. En la figura AVIII-4 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 3 de un canal central, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 2.



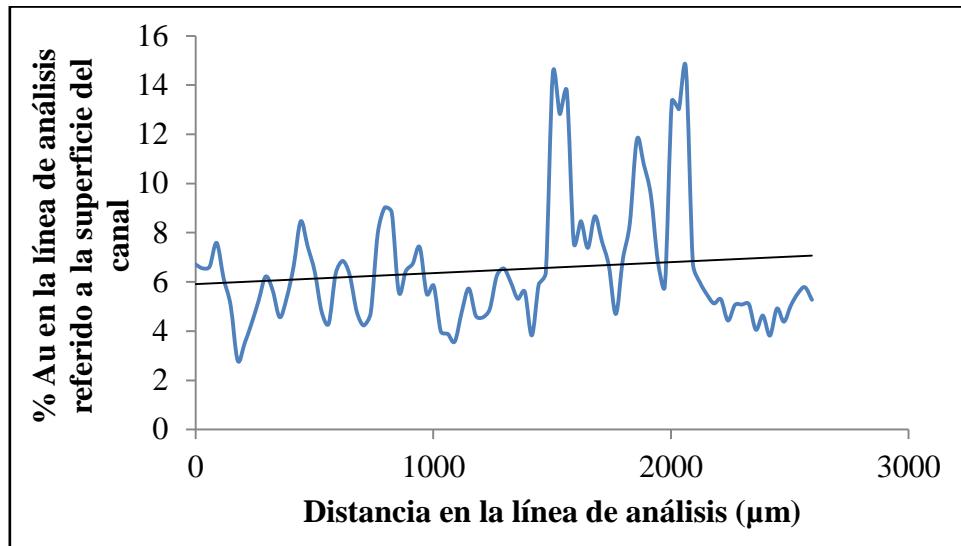
**Figura AVIII- 4.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 3 del canal central.

En la figura AVIII-5 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 4 del canal central.



**Figura AVIII- 5.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 4 del canal central.

En la figura AVIII-6 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 5 del canal central, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 4. En dicha figura los datos comienzan en distancia 0, ya que en la figura AVIII-5 la toma de datos finaliza antes de la zona común, al contrario que en los casos anteriores, debido que la zona 5 posee menos datos de análisis.

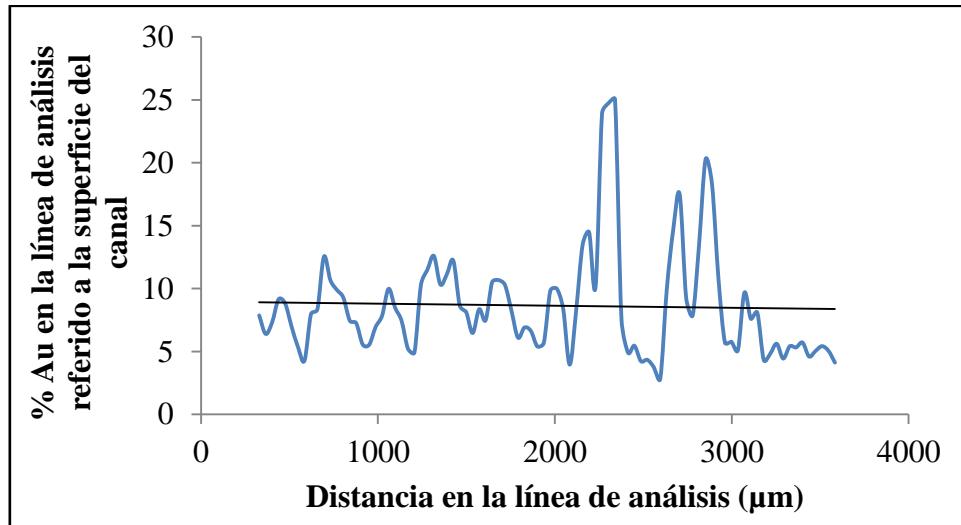


**Figura AVIII- 6.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 5 del canal central.

Si se analizan todas las señales juntas a lo largo del canal central se observa que la señal varía de 5 % de Au a 8 % de Au en todo el canal. Por lo tanto se puede considerar que existe bastante homogeneidad en todo el canal.

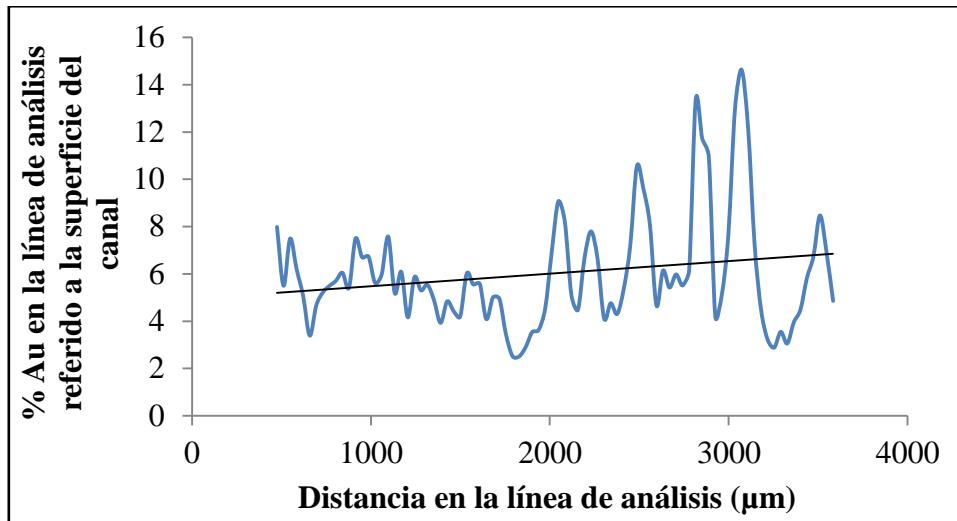
Del mismo modo se analizó el canal derecho en 5 zonas homogéneamente distribuidas.

En la figura AVIII-7 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 1 del canal derecho.



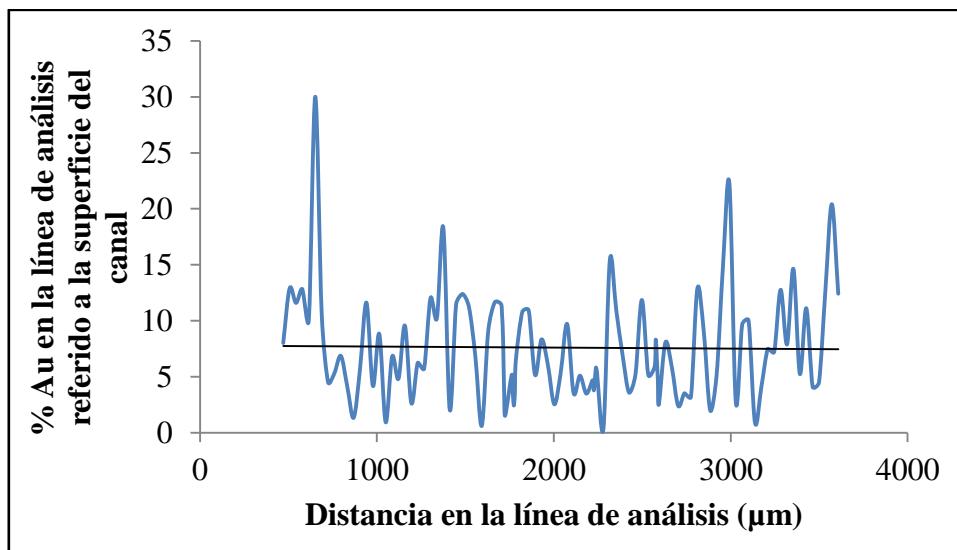
**Figura AVIII- 7.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 1 del canal derecho.

En la figura AVIII-8 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 2 del canal derecho.



**Figura AVIII- 8.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 2 del canal derecho.

En la figura AVIII-9 se muestra la señal en 100 puntos en la línea de análisis en la zona 3 del canal derecho.



**Figura AVIII- 9.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 3 del canal derecho.

En la figura AVIII-10 se muestra la señal en los 100 puntos en la línea de análisis en la zona 4 del canal derecho.

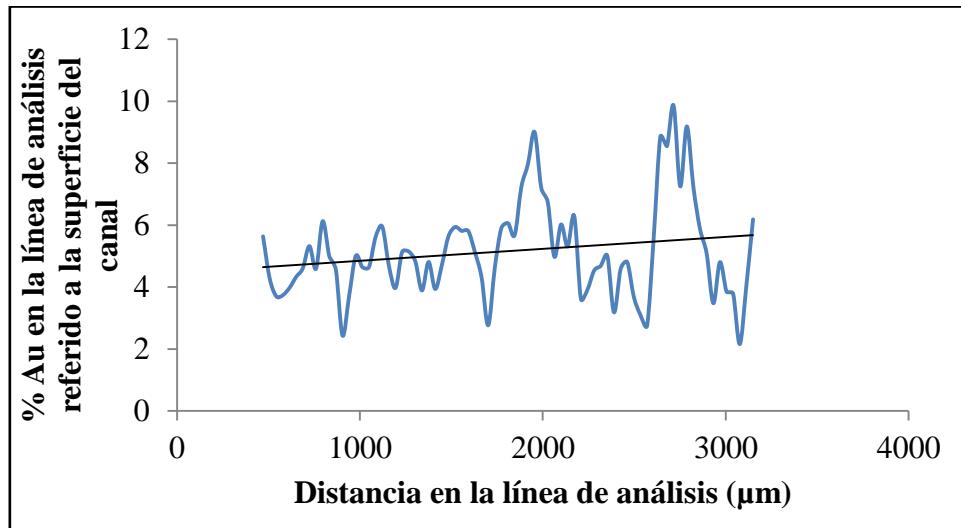


Figura AVIII- 10.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 4 del canal derecho.

En las cuatro figuras anteriores se observa una variación en la concentración de Au entre las partes finales y las partes iniciales de una zona y su siguiente, achacado a una desviación en el sistema de análisis.

En la figura AVIII-11 se muestra la señal en 100 puntos en la línea de análisis en la zona 5 del canal derecho, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 4. Del mismo modo que en el caso del canal central, al ser la zona final son menos datos se comenzó en distancia 0.

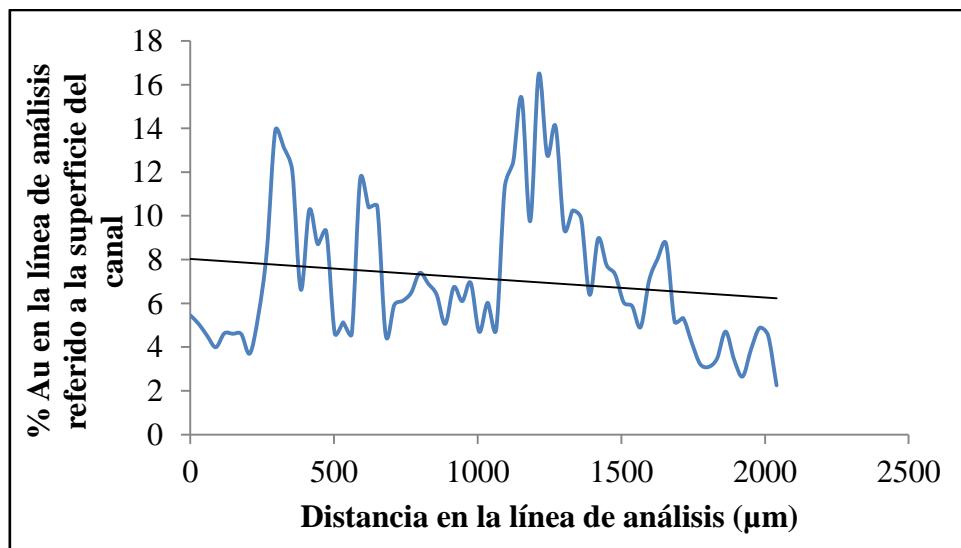


Figura AVIII- 11.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 5 del canal derecho.

Si se analizan todas las señales juntas a lo largo del canal derecho se observa que la señal varía de 5 % de Au a 8 % de Au en algunas zonas del canal, observándose que otras zonas del canal la señal media permanece constante, en concreto en las zonas 1 y 3. Por lo tanto se puede considerar que existe una homogeneidad bastante aceptable en todo el canal.

En las tablas AVIII-3 y AVIII-4 se muestran los valores del porcentaje en peso de oro en la superficie de las diferentes áreas de sorbentes de media concentración.

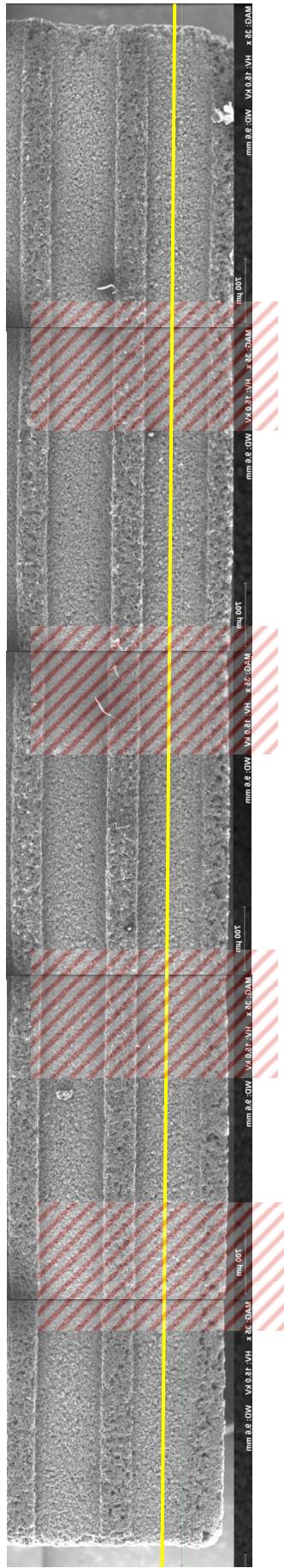
**Tabla AVIII- 3.- Porcentajes en peso de oro en la superficie de dos canales del sorbente 1 de media concentración.**

Número de área en el canal interno de sorbente 1 de media concentración	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en el canal central
1	2,5	2,2
2	1,8	2,3
3	1,6	1,5
4	1,7	0,9
5	1,4	1,7
6	1,8	2,2
7	2,0	2,4
Promedio	1,8	1,9

**Tabla AVIII- 4.-Porcentajes en peso de oro en la superficie de dos canales del sorbente 2 de media concentración.**

Número de área en el canal interno de sorbente 2 de media concentración	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en el canal central
1	2,1	3,0
2	3,0	1,5
3	1,0	0,7
4	1,8	1,0
5	1,8	1,4
6	1,8	2,9
7	3,0	1,4
Promedio	2,2	1,7

Se realizó, en uno de ellos, la caracterización en línea en un canal central y en el canal derecho con el objetivo de observar si la distribución de oro depositado es lo más homogénea posible.



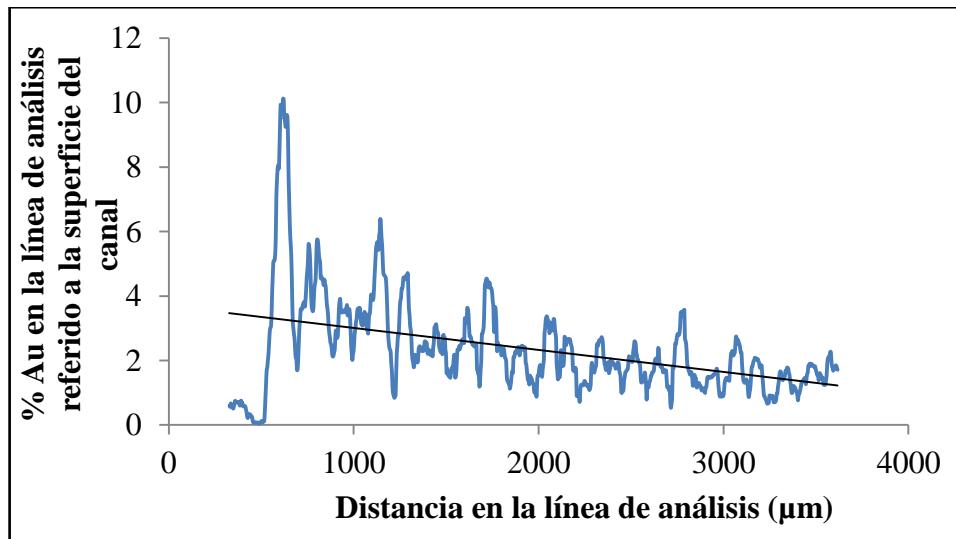
*Figura AVIII- 12.- Sorbente dividido en 5 zonas diferentes superpuestas para realizar el análisis en línea para un sorbente de media concentración.*

En la figura AVIII-12 se muestra el sorbente de media concentración dividido en cinco zonas de una misma longitud, de 3,62 mm, para realizar el análisis en línea. Dichas zonas son similares para el canal interno y el canal externo.

Siendo similar que en el caso de alta concentración, como se puede observar en las zonas 1 y 5, la línea de análisis comienza antes que el sorbente y termina después del sorbente. Esto significa que los datos iniciales y finales de las zona 1 y 5 respectivamente no pueden ser considerados.

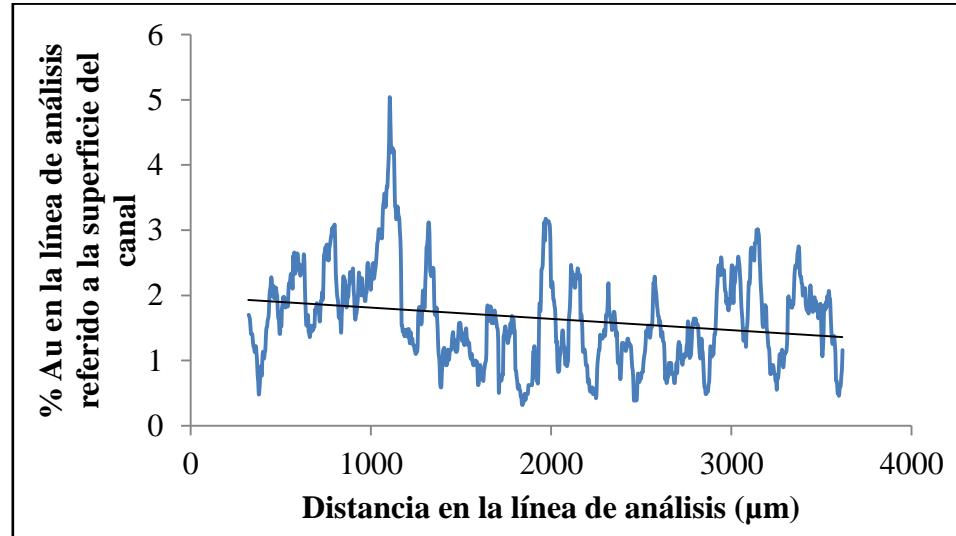
En este caso, debido a que las partículas de oro poseen un tamaño inferior se realiza el análisis en 1100 puntos por tramo, con el objetivo de conseguir obtener un análisis en la línea lo más próximo a la realidad, es decir, no perder datos de análisis debido a perder datos correspondientes a partículas en el análisis.

En la figura AVIII-13 se muestra la señal de oro en la línea de análisis en la zona 1 del canal central dividido en 1100 puntos de análisis.



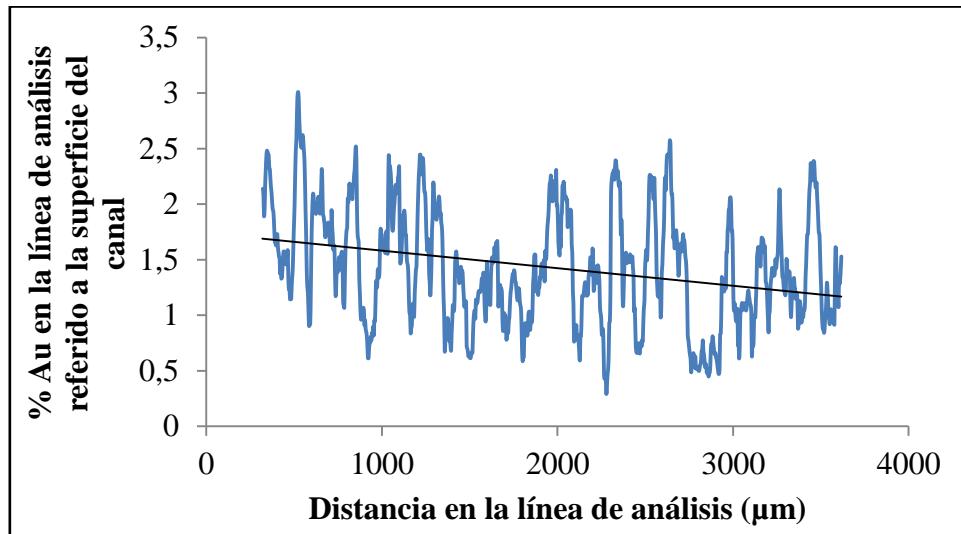
**Figura AVIII- 13.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 1 del canal central.

En la figura AVIII-14 se muestra la línea de análisis y la señal en los 1100 puntos de dicha línea en la zona 2 del canal central, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 1.



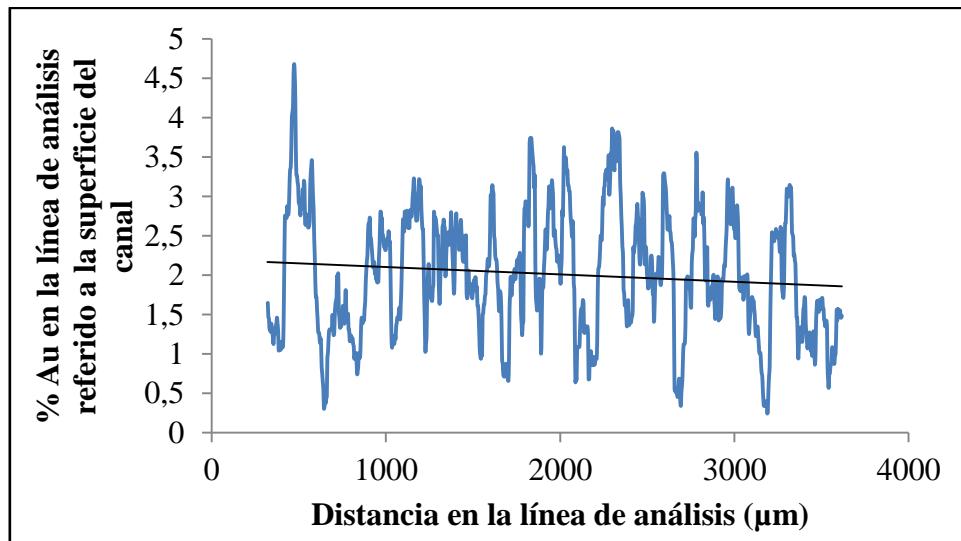
**Figura AVIII- 14.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 2 del canal central.

En la figura AVIII-15 se muestra la línea de análisis y la señal en los 1100 puntos de dicha línea en la zona 3 del canal central.



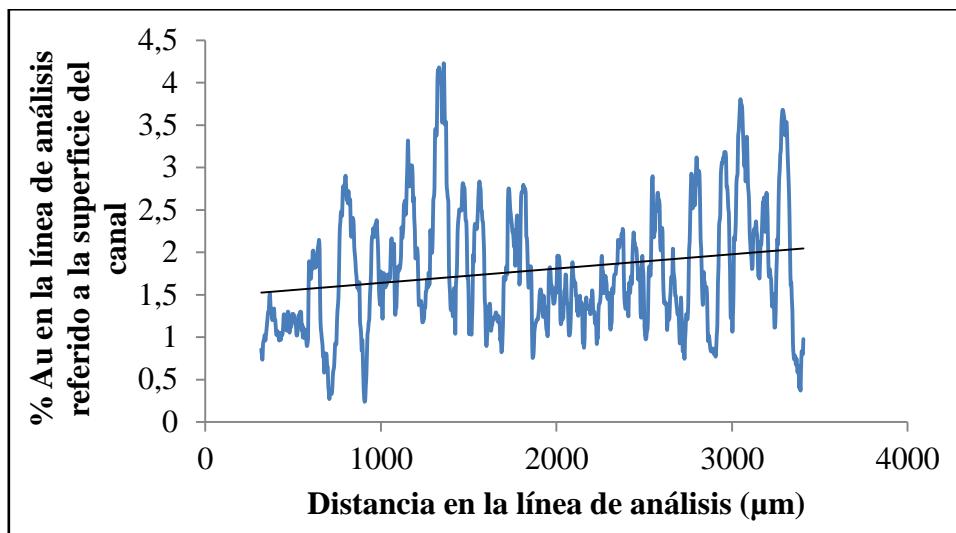
**Figura AVIII- 15.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 3 del canal central.

En la figura AVIII-16 se muestra la línea de análisis y la señal en los 1100 puntos de dicha línea en la zona 4 del canal central, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 3.



**Figura AVIII- 16.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 4 del canal central.

En la figura AVIII-17 se muestra la línea de análisis y la señal en los 1100 puntos de dicha línea en la zona 5 del canal central.

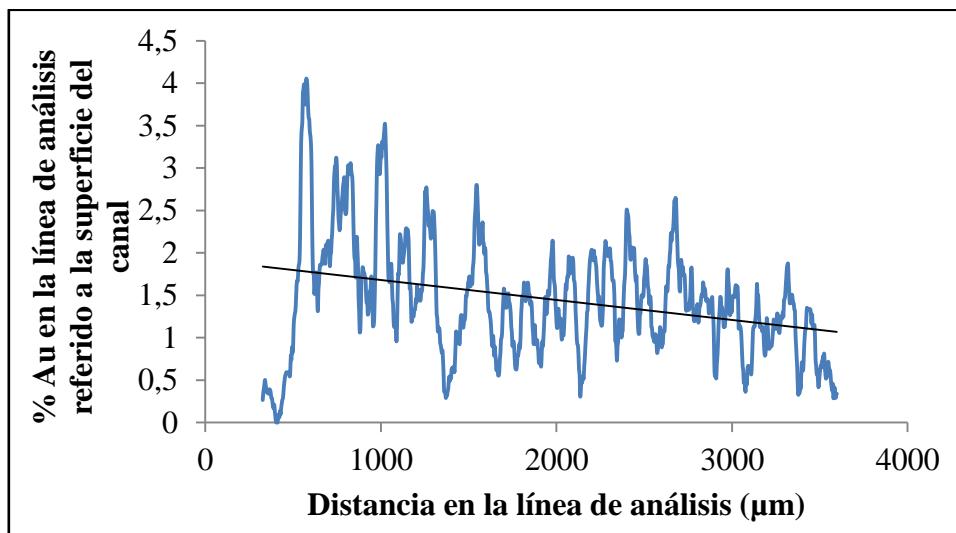


**Figura AVIII- 17.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 5 del canal central.

Si se analizan todas las señales juntas a lo largo del canal central se observa que la señal varía de 2 % de Au a 1 % de Au a lo largo del canal, a excepción del inicio de la zona 1 en el que se observa una concentración del 4 % de Au. Debido a ser la primera zona de todo el sorbente que entra en contacto con la disolución.

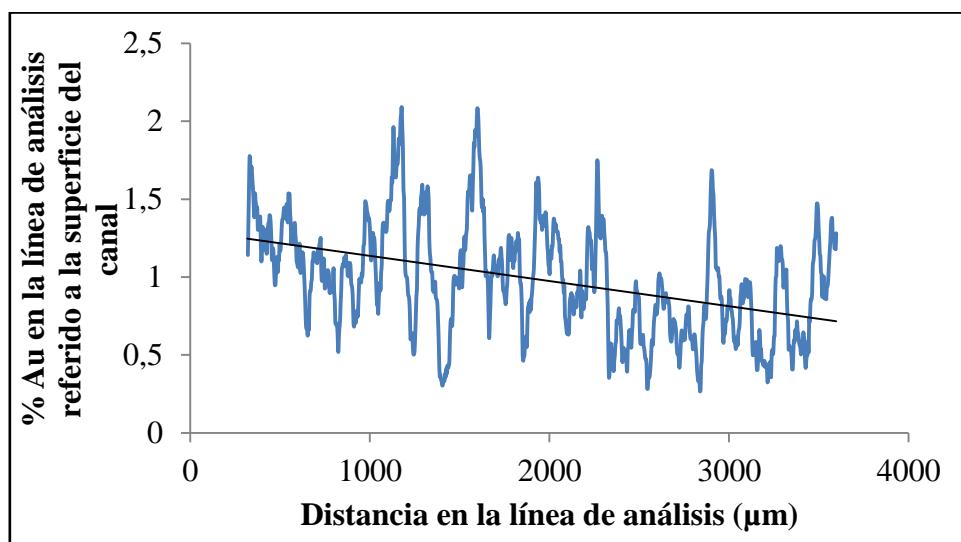
En el resto del sorbente se puede considerar que existe una aceptable homogeneidad en todo el canal. Del mismo modo se analizó el canal derecho en 5 zonas homogéneamente distribuidas.

En la figura AVIII-18 se muestra la señal en los 1100 puntos en la línea de análisis en la zona 1 del canal derecho.



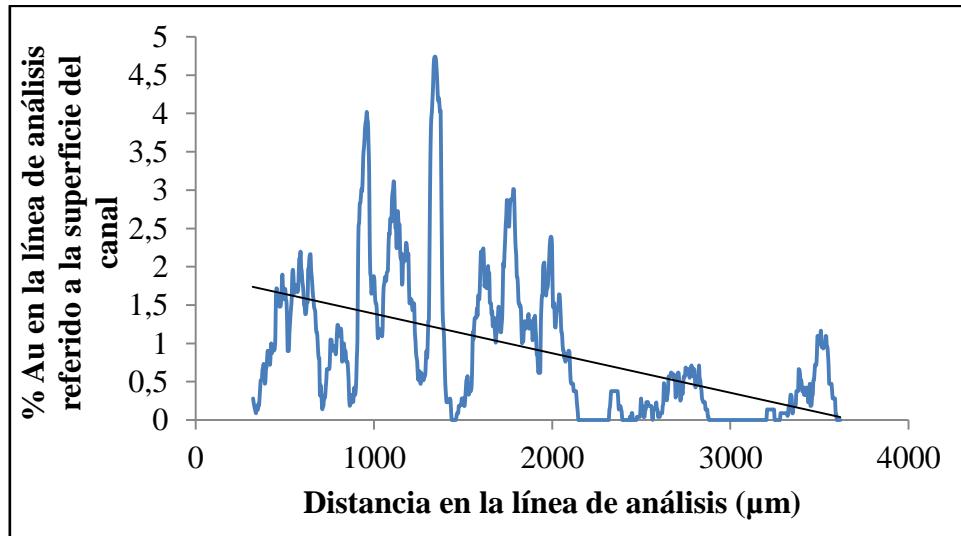
**Figura AVIII- 18.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 1 del canal derecho.

En la figura AVIII-19 se muestra la señal en los 1100 puntos en la línea de análisis en la zona 2 del canal derecho.



**Figura AVIII- 19.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 2 del canal derecho.

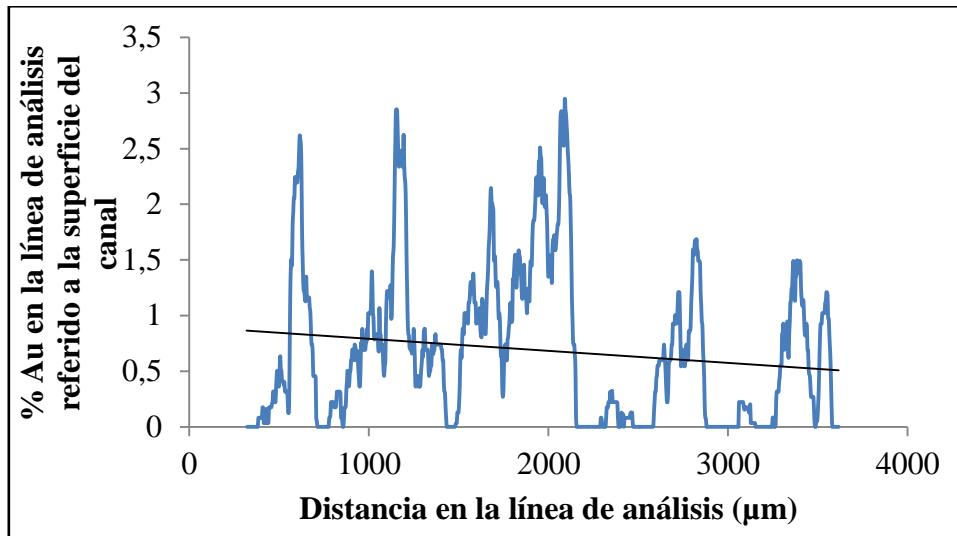
En la figura AVIII-20 se muestra la señal en 1100 puntos en la línea de análisis en la zona 3 del canal derecho, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 2.



**Figura AVIII- 20.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 3 del canal derecho.

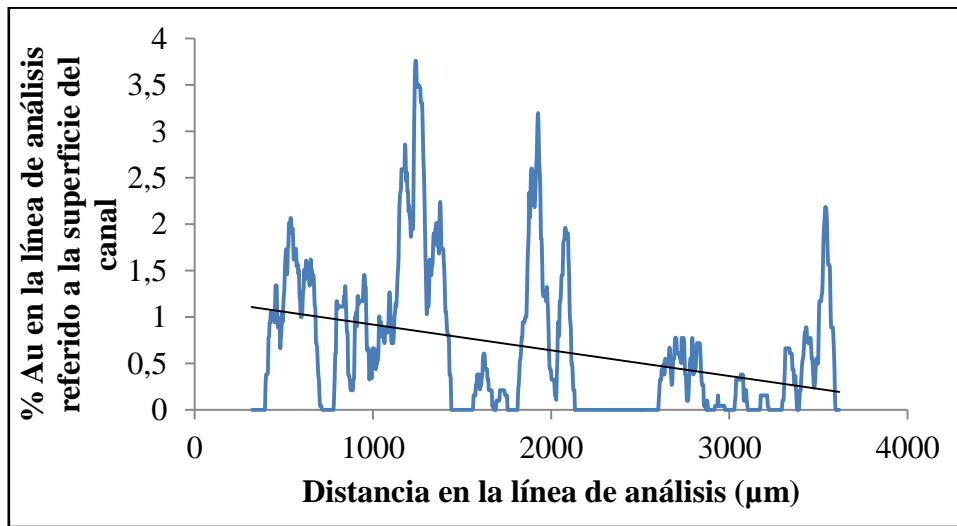
En la figura AVIII-21 se muestra la señal en los 1100 puntos en la línea de análisis en la zona 4 del canal derecho, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 3.

En las tres figuras anteriores se observa una variación en la concentración de Au entre las partes finales y las partes iniciales de una zona y su siguiente, achacado a una desviación en el sistema de análisis.



**Figura AVIII- 21.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 4 del canal derecho.

En la figura AVIII-22 se muestra la señal en 1100 puntos en la línea de análisis en la zona 5 del canal derecho, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 4.



**Figura AVIII- 22.-** Señal de oro en los 1100 puntos de análisis en la zona 5 del canal derecho.

Si se analizan todas las señales juntas a lo largo del canal derecho se observa que existe una homogeneidad al inicio del canal, figura AVIII-18 y figura AVIII-19, pero en el resto no se observa dicha homogeneidad debido a que en diferentes partes de dichas zonas no se muestra concentración de Au, debido a la presencia de huecos en la superficie de análisis.

En las tablas AVIII-5 y AVIII-6 se muestran los valores del porcentaje en peso de oro en la superficie de las diferentes áreas de sorbentes con oro coloidal.

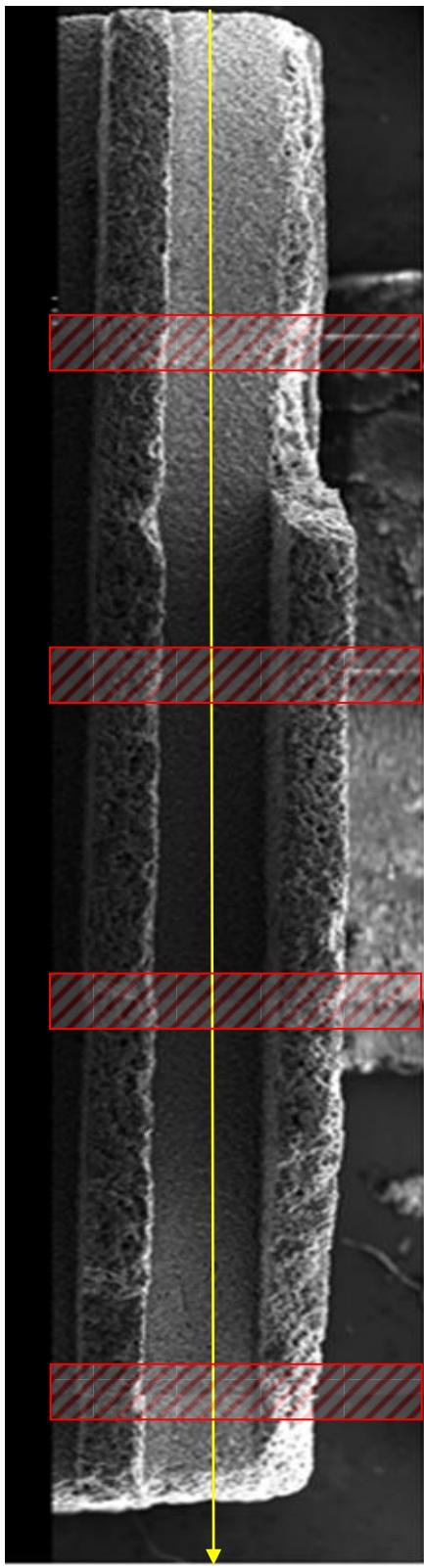
**Tabla AVIII- 5.- Porcentajes en peso de oro en la superficie de dos canales del sorbente 1 con oro coloidal.**

Número de área en el canal interno de sorbente 1 con oro coloidal	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en un canal central
1	4,0	1,8
2	2,1	1,5
3	1,4	0,7
4	1,6	1,0
5	1,5	1,4
6	2,1	2,4
7	4,0	3,3
Promedio	2,4	1,7

**Tabla AVIII- 6.-Porcentajes en peso de oro en la superficie de dos canales del sorbente 2 con oro coloidal.**

Número de área en el canal interno de sorbente 2 con oro coloidal	% en peso de Au en el canal derecho	% en peso de Au en un canal central
1	2,1	3,3
2	1,4	2,4
3	0,7	0,7
4	0,6	0,6
5	0,5	0,8
6	1,7	2,7
7	2,7	3,9
Promedio	1,4	2,1

Del mismo modo que en el caso de alta concentración y media concentración se realizó, en uno de ellos, la caracterización en línea en el canal central y en el canal derecho con el objetivo de observar si la distribución de oro depositado es lo más homogénea posible



*Figura AVIII- 23.- Sorbente dividido en 5 zonas diferentes superpuestas para realizar el análisis en línea para un sorbente de oro coloidal.*

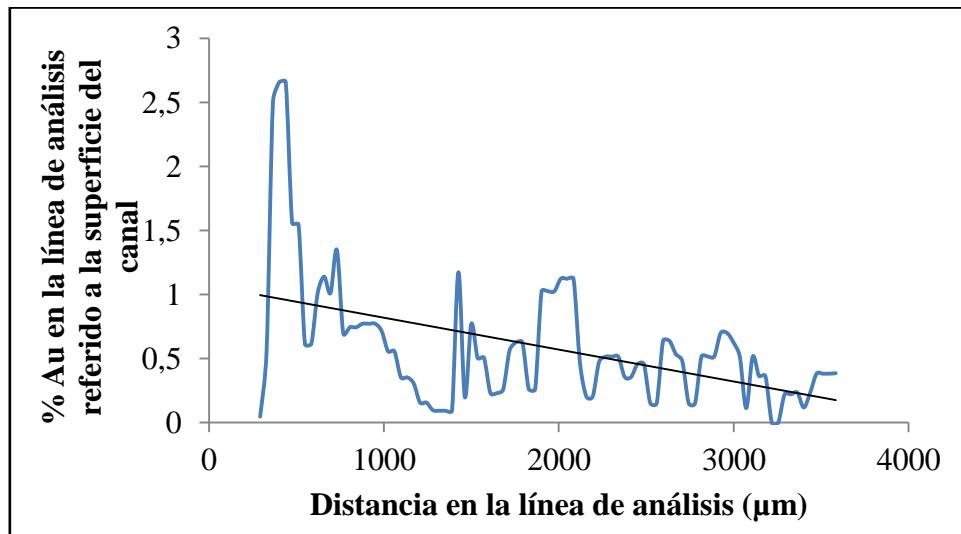
En la figura AVIII-24 se muestra el sorbente de alta concentración dividido en cinco zonas de una misma longitud, de 3,61 mm, para realizar el análisis en línea. Dichas zonas son similares para el canal interno y el canal externo.

De manera similar que en los casos de alta concentración y media concentración, en el caso con oro coloidal al inicio de la zona 1 y al final de la zona 5 la línea de análisis sobrepasa el sorbente.

Además se puede observar que existen cuatro franjas comunes entre las diferentes zonas marcadas por franjas rojas. En el análisis de una zona no aparecerán dichos valores debido a que ya aparecerán en el análisis de su zona predecesora.

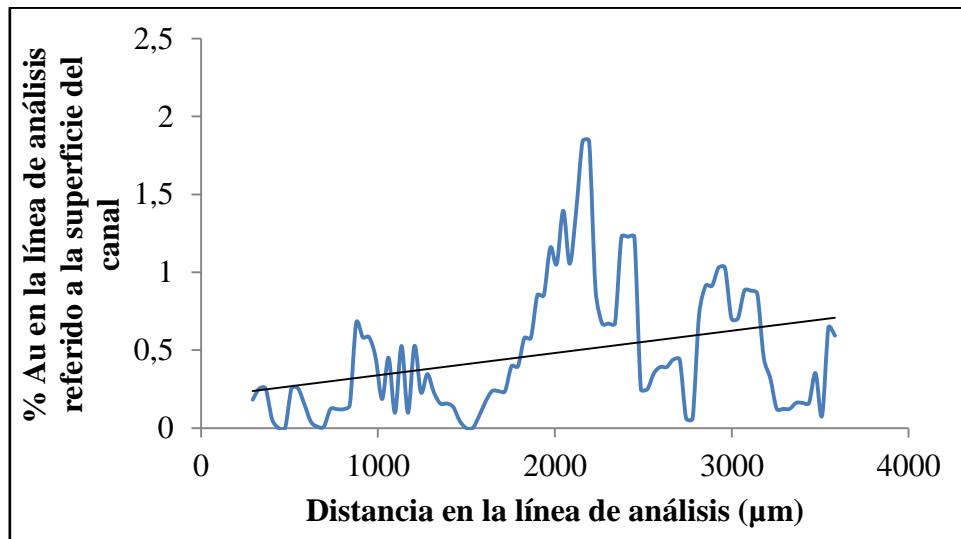
En este caso, debido a que las partículas son muy pequeñas y bastante bien distribuidas, se realiza el análisis en 100 puntos, los necesarios para determinar de la homogeneidad.

En la figura AVIII-25 la señal de oro en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 1 del canal central.



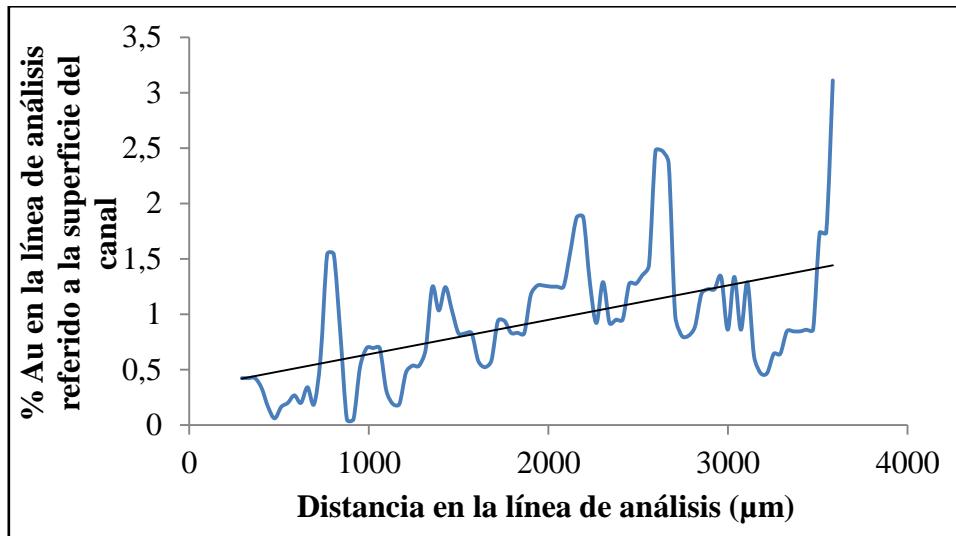
*Figura AVIII- 24.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 1 del canal central.*

En la figura AVIII-26 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 2 del canal central.



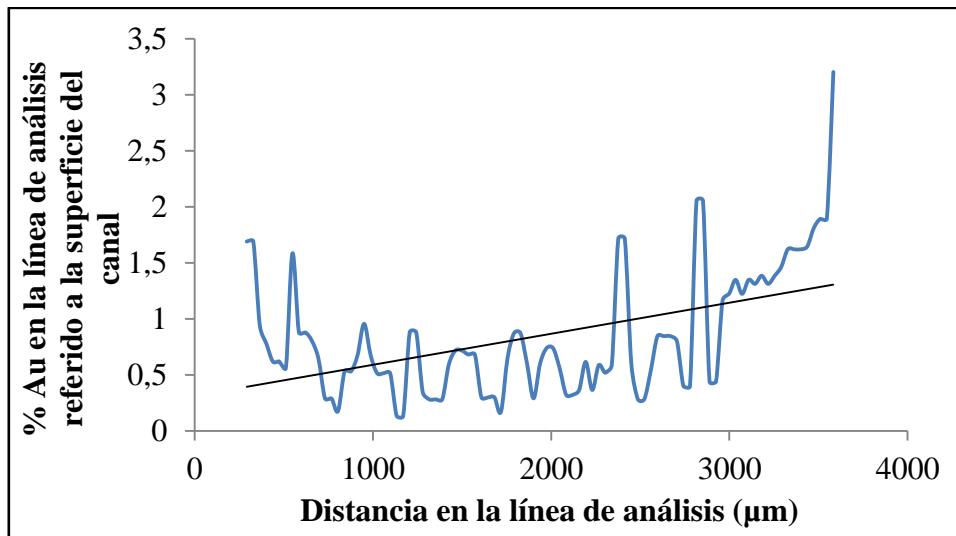
*Figura AVIII- 25.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 2 del canal central.*

En la figura AVIII-27 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 3 del canal central, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 2.



**Figura AVIII- 26.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 3 del canal central.

En la figura AVIII-28 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 4 del canal central.



**Figura AVIII- 27.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 4 del canal central.

En la figura AVIII-29 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 5 del canal central.

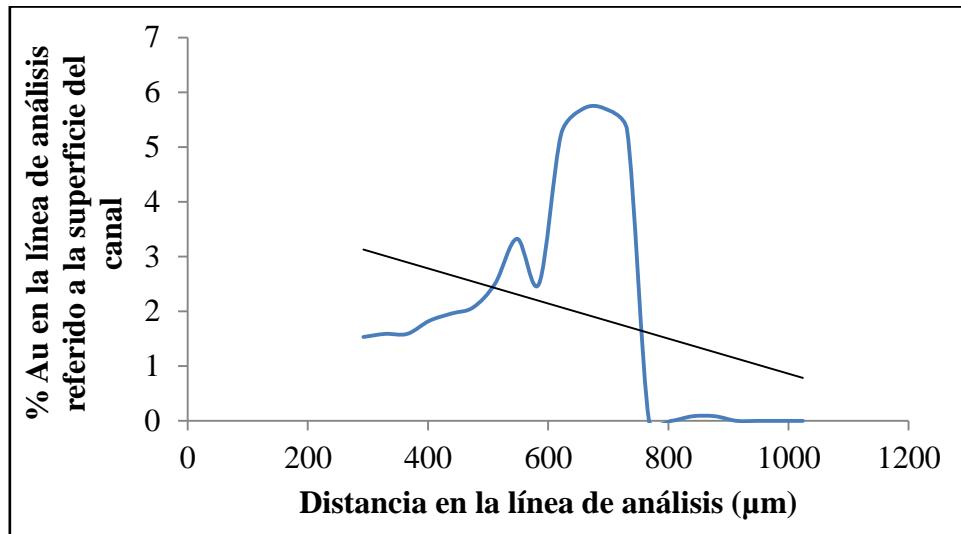


Figura AVIII- 28.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 5 del canal central.

Si se analizan todas las señales juntas a lo largo del canal central se observa que existe una homogeneidad en todo el canal, a excepción de las zonas inicial y final del canal en los que se aprecia un aumento en la señal de oro. En las zonas internas del canal la concentración, en cambio, se mantiene constante entre 0,5 % y 1 % de Au.

Del mismo modo se analizó el canal derecho en 5 zonas homogéneamente distribuidas.

En la figura AVIII-30 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 1 del canal derecho.

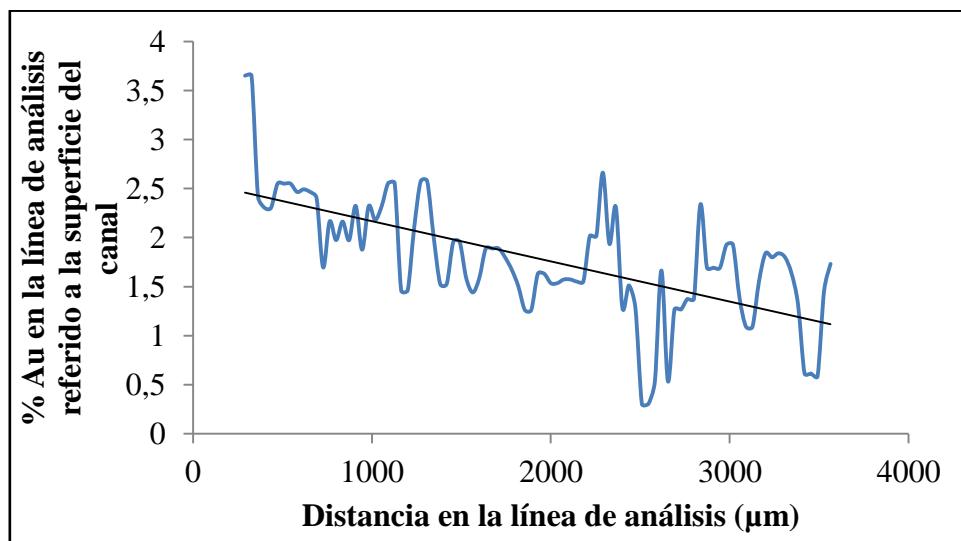
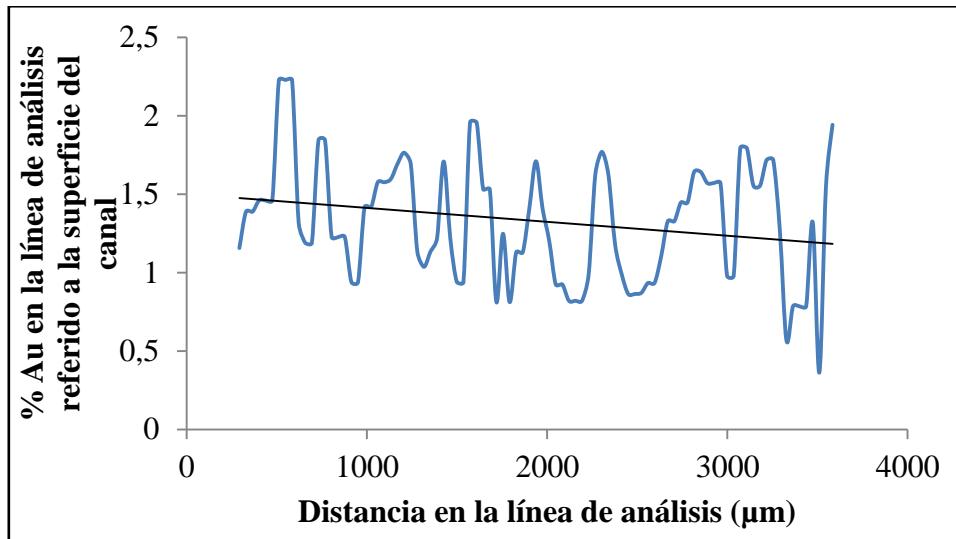


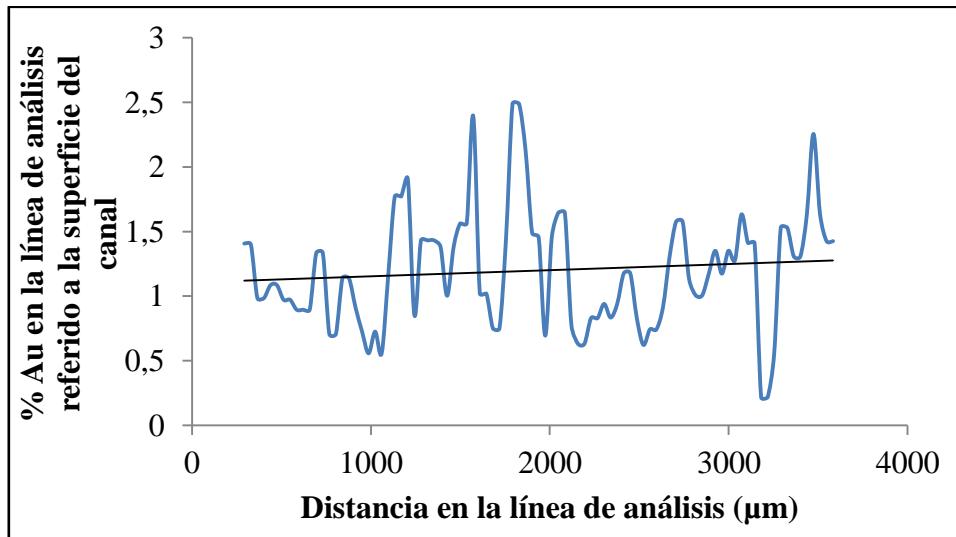
Figura AVIII- 29.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 1 del canal derecho.

En la figura AVIII-31 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 2 del canal derecho.



**Figura AVIII- 30.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 2 del canal derecho.

En la figura AVIII-32 se muestra la señal en 100 puntos de la línea de análisis en la zona 3 del canal derecho.



**Figura AVIII- 31.-** Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 3 del canal derecho.

En la figura AVIII-33 se muestra la señal en los 100 puntos de la línea de análisis en la zona 4 del canal derecho, cuyo comienzo coincide exactamente con el final de la zona 3.

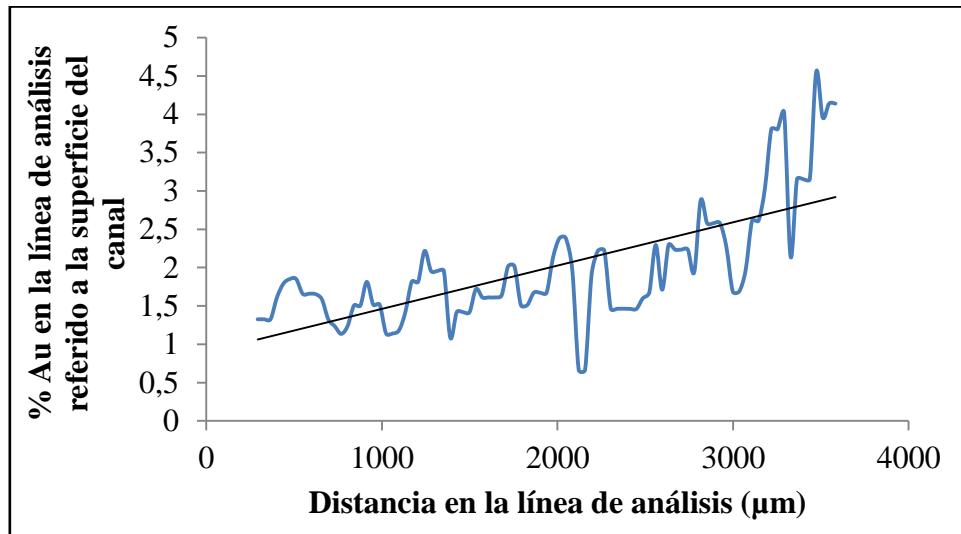


Figura AVIII- 32.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 4 del canal derecho.

En la figura AVIII-34 se muestra la señal en 100 puntos de la línea de análisis en la zona 5 del canal derecho.

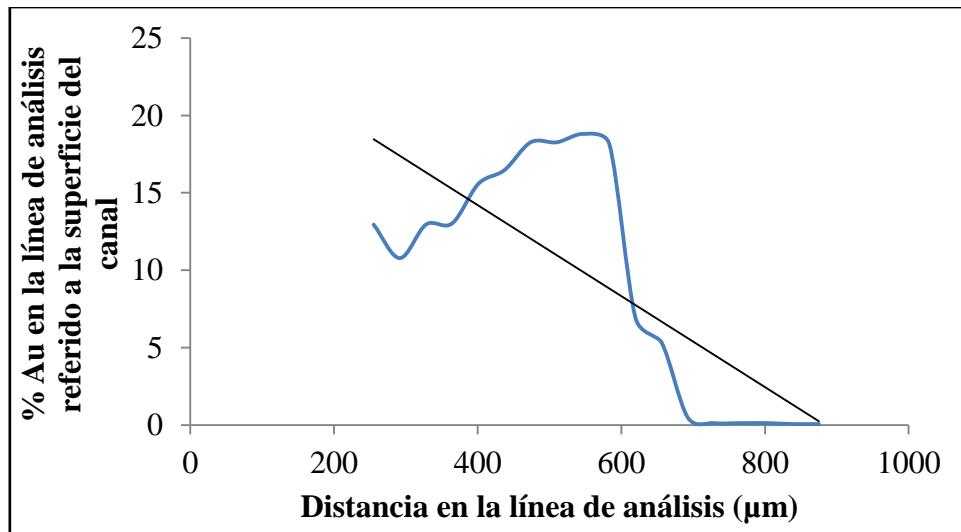


Figura AVIII- 33.- Señal de oro en los 100 puntos de análisis en la zona 5 del canal derecho.

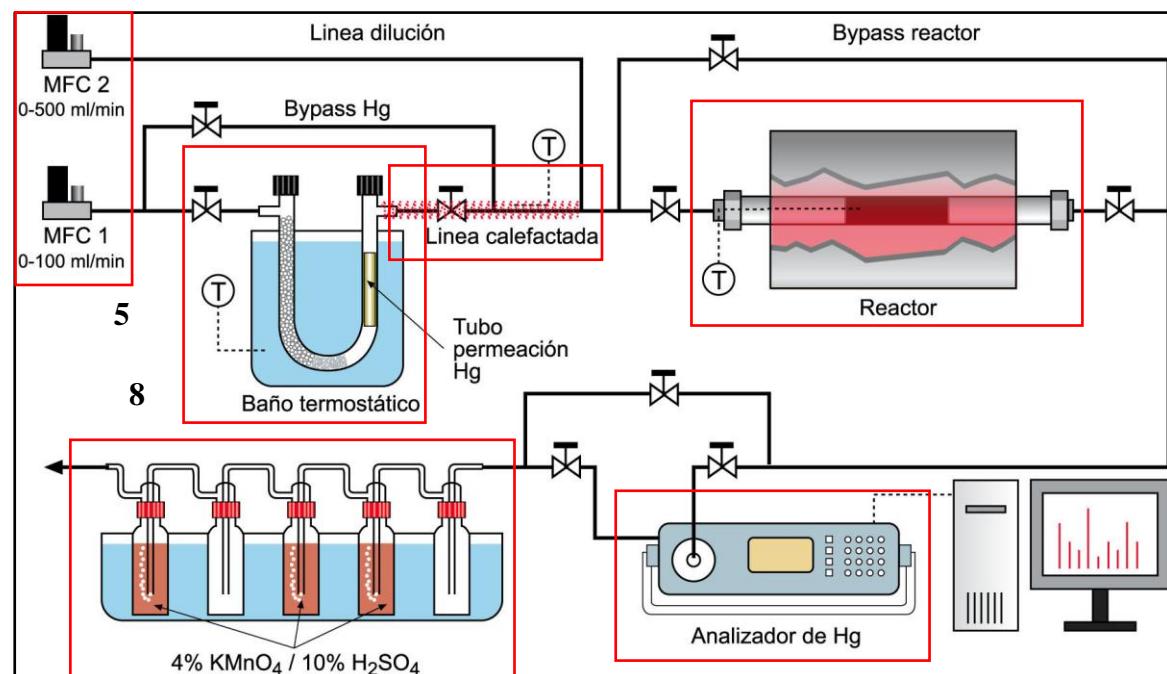
Se puede observar que en las zonas correspondientes a los extremos del canal existe un incremento de la concentración de Au. En las zonas internas del canal la concentración, en cambio, se mantiene constante entre 1 % y 2,5 % de Au.



## ANEXO IX. Instalación experimental para ensayos de retención de mercurio

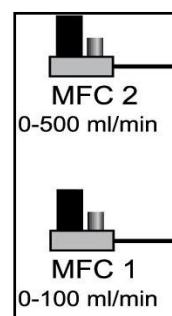
En la realización del Proyecto se dispuso de una instalación experimental a escala banco en la que se realizaron los ensayos de retención de mercurio, así como la regeneración de los sorbentes preparados en el laboratorio.

A continuación se explica el funcionamiento de dicha instalación, centrándose en cada uno de los componentes que la componen: 1.- Controladores MFC, 2.- Pieza de teflón Teflón®, 3.- Tubo en U y tubo de permeación, 4.- Baño agitado y termostatizado, 5.- Manta calefactora, 6.- Tubo de cuarzo, 7.- Reactor, 8.- Analizador de Hg, 9.- Borboteadores, tal como se puede observar en la figura AX-1.



**Figura AIX - 1.- Esquema de la instalación industrial a escala de laboratorio con cada uno de los componentes que la configuran.**

### 1.- Controladores MFC:



Se dispone de dos controladores de caudal básicos térmicos distintos, ambos calibrados previamente de fábrica para un gas Carrier, en concreto N<sub>2</sub>. Debido a que, tanto como en la retención de mercurio como en la regeneración de los sorbentes se utilizó dicho elemento, no se requirió una modificación, requerida si se hubiera utilizado otro gas Carrier.

Esto es debido al funcionamiento de los controladores, ya que se basa en la conductividad térmica del gas. Dicho funcionamiento se basa en comparar la temperatura entre dos alícuotas del flujo de entrada, una de ellas con la temperatura de entrada y otra calentada por una pequeña resistencia. Si la diferencia es cero, significa que no pasa caudal y por lo tanto no funciona el controlador.

En el caso concreto de estos dos controladores, el intervalo de caudales que permiten controlar son, entre 0 y 100 ml/min el denominado MFC1, el cual proporciona caudal al tubo en U y por lo tanto al tubo de permeación de mercurio, y entre 0 y 500 ml/min el denominado MFC2, el cual proporciona caudal después de la permeación, por lo que la función del flujo que controla es diluir la concentración de mercurio antes de entrar al reactor.

En concreto el caudal que se ajusta en cada controlador es, 90 ml/min en MFC1 y 144 ml/min en MFC2, consigiéndose un caudal total de 234 ml/min. Calculado a partir de la velocidad espacial respecto al sorbente a la que se realizó los experimentos, 25000  $\text{h}^{-1}$ , y el volumen del soporte, 0,562 ml.

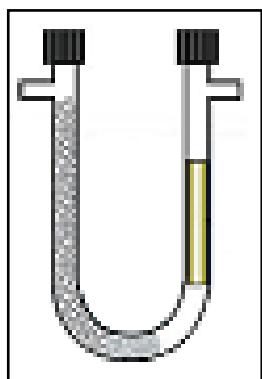
$$25000\text{h}^{-1} = 6,94\text{s}^{-1} = 0,144\text{s}; \text{Valor del tiempo espacial } (\tau)$$

$$\tau = \frac{V}{Q} \Rightarrow Q = \frac{0,562}{0,144} = 3,906 \text{ ml/s} = 234,37 \text{ ml/min}; \text{Valor del caudal necesario}$$

## 2.- Piezas de teflón Teflón®

Todas las conexiones y conductos en la planta son de teflón Teflón®, debido a que el mercurio no interacciona con el teflón y es altamente resistente a temperaturas moderadas de 250 °C, mayores que las de la línea de la instalación. Dichas piezas son tuberías y conexiones con: el tubo en U, el tubo de cuarzo en el interior del reactor y el analizador de Hg.

## 3.- Tubo en U y tubo de permeación



El tubo de permeación, VA-130-050-0030-556-U40 de alta emisión posee las siguientes características: Longitud 85 mm y diámetro 9,8 mm. Y proporciona una cantidad de mercurio en función de la temperatura a la que se encuentre, estando establecida por el fabricante en 50 ng/min a 40 °C. En el caso de que se quisiera trabajar a velocidades distintas, la fórmula a seguir para conocer la cantidad que se obtiene a una temperatura distinta es la siguiente:

$$\log P_1 = \log P_0 + \alpha \cdot (T_1 - T_0); \text{ siendo } \alpha = 0,03 \text{ tubos de alta emisión}$$

$$\alpha = 0,034 \text{ de emisión estándar}$$

Al trabajar a 50 ng/min y con el caudal calculado en el punto 1, la concentración que se hace pasar a través del sorbente es de 213,33  $\mu\text{g/m}^3$ . Calculado de la siguiente manera:

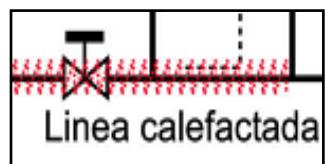
$$\left( \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = \frac{50 \left( \frac{\text{ng}}{\text{min}} \right) \cdot \left( \frac{1\mu\text{g}}{1000\text{ng}} \right)}{234,37 \left( \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \cdot \left( \frac{1\text{m}^3}{1000000\text{ml}} \right)} = 213,33 \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right)$$

Dicho valor es muy superior a los valores reales de emisión en Centrales Térmicas de carbón, siendo estos, en los casos más extremos, de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No obstante, se aplica el doble de concentración de mercurio, porque eso permite observar el comportamiento de los sorbentes en menor espacio de tiempo.

El tubo en U, tiene las siguientes dimensiones, longitud de cada brazo 150 mm, diámetro externo 22,5 mm longitud entre ambos brazos 50 mm, diámetro externo de entrada y salida 6 mm y longitud de entrada y salida de cada brazo 30 mm.

Además del tubo de permeación de mercurio, dentro del tubo en U se encuentran colocadas perlas de vidrio, que permiten desarrollar un flujo más homogéneo y precalentar la corriente gaseosa al contactar con las perlas calentadas a la temperatura del baño, y entre dichas perlas y el tubo de permeación se dispone una pequeña cantidad de lana de cuarzo.

#### 5.- Manta calefactora



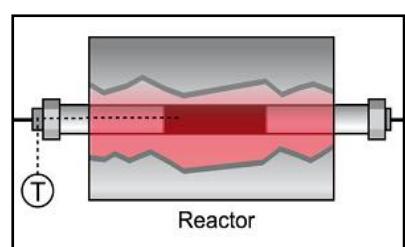
La tubería a la salida del tubo en U, se recubre con una venda calefactora controlada por un controlador de temperatura al que le llega la temperatura medida por un termopar. Su función es evitar que se produzca la condensación del mercurio que sale del tubo en U, ya que este se encuentra a  $40^\circ\text{C}$ , por lo tanto dicha venda calefactora se consigna a  $50^\circ\text{C}$ .

#### 6.- Tubo de cuarzo



En la realización de los experimentos de retención y regenerabilidad, los sorbentes se introducen en un tubo de cuarzo de dimensiones diámetro interno 16 mm y diámetro externo 18 mm. En concreto, el monolito de carbono se introduce en unas piezas de porcelana, previamente preparadas para ello, de tal manera que el soporte quede sujeto en el interior del tubo de cuarzo.

#### 7.- Reactor



El tubo de cuarzo, en el que se introduce el sorbente, se introduce a su vez en un horno, en el cual se puede controlar el calentamiento de la muestra en el interior. Todo ello gracias a la medida de temperatura del propio horno, y la temperatura en el interior del tubo de cuarzo con un termopar. Observándose una diferencia entre ambas temperaturas de  $2^\circ\text{C}$ .

El conjunto de horno, termopar y tubo de cuarzo es lo que se ha denominado reactor en la instalación experimental.

### 8.- Analizador de mercurio



El analizador en línea de mercurio que se dispone es un analizador comercial (VM-3000), cuyo funcionamiento se basa en absorción UV de los átomos de mercurio, en la longitud de onda 253,7 nm.

En primer lugar, el gas entra al analizador a través de un filtro hasta la celda óptica, de cuarzo. Seguidamente una lámpara de mercurio genera una radiación, a la longitud de onda de absorción de los átomos de mercurio, que pasa a través de la celda, la cual se encuentra en línea con un detector de estado sólido, el cual está termostatizado para evitar la condensación de vapor de agua y sus posibles interferencias.

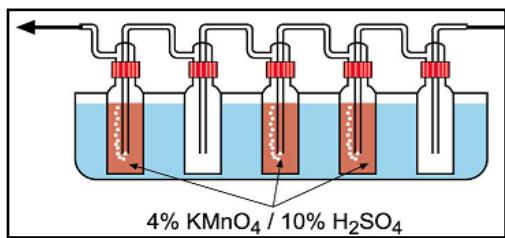
La atenuación de la luz UV que llega al detector depende del número de átomos de mercurio que se encuentren en la celda óptica, teniendo un límite de detección del orden de magnitud de ppb.

Los pasos de operación del VM-3000 son los siguientes: En primer lugar se enciende la lámpara de mercurio y se calienta a temperatura suficiente para evitar condensaciones de agua. Seguidamente se deja estabilizar durante 10 minutos pasando nitrógeno, en este caso el Carrier, y se realiza el cero manual, utilizando una de las funciones disponibles en el analizador.

En el momento de toma de datos, se realiza un bypass para no saturar el analizador durante 15 minutos. Una vez pasado ese tiempo se hace pasar el gas con el mercurio a través del analizador.

Debido a que el aparato no dispone de una base de datos propia, se requiere un programa informático que le indique la velocidad de adquisición de datos y recoja los datos medidos.

### 9.- Borboteadores



Al final de línea de gases de la planta se colocaron una serie de borboteadores con una disolución de permanganato potásico al 4% en peso en una disolución de ácido sulfúrico 10% en peso, para la adsorción de mercurio que sale de la planta y de tal manera no emitirlo a la atmósfera. Los borboteadores están sumergidos

parcialmente en una baño frío (0° C). Este método se basa en una Normativa analítica ASTM y por lo tanto esta estandarizado en el trabajo en laboratorio.

Se colocan, un borboteador vacío seguido de dos borboteadores con la disolución mencionada, de tal manera que se eviten mezclas por posibles retrocesos de la disolución y evitar también la llegada a la línea de salida de gases. Seguidamente se coloca un borboteador vacío y finalmente otro borboteador con la disolución. Periódicamente se toman muestras de éste último para determinar si aparece mercurio, lo que significaría

que los borboteadores anteriores estarían saturados y por lo tanto implicaría el cambio de la disolución por otra nueva.

Una vez conocido cada componente de la instalación, hay que conocer los pasos a seguir en el proceso de la toma de datos, tanto en la retención de mercurio como en la regeneración de los sorbentes.

El procedimiento para la realización de los ensayos de retención de mercurio se detalla seguidamente:

1.- Se encienden los controladores básicos de flujo, comprobando primero que hay nitrógeno, indicando 2 bares, y abriendo la válvula de paso. Asegurándose que el tubo en U y el reactor están en bypass.

2.- Se enciende el analizador de mercurio en línea VM-3000, dejando estabilizar, tal como se ha explicado, haciendo a continuación el cero manual.

3.- Se enciende el baño termostático del tubo en U, consignando la temperatura a 40 °C y una agitación magnética a 380 rpm. A continuación se enciende la resistencia de la venda calefactora de la salida del tubo en U, consignando la temperatura a 50 °C. Periódicamente, se ha de comprobar el nivel del baño termostático manteniéndolo constante.

4.- Se realiza un bypass al analizador, ya que se hace pasar nitrógeno a través del tubo en U, cerrando su bypass, de tal manera que se evita saturar el analizador. Si ha estado funcionando el baño termostático un periodo de tiempo mayor de 5 minutos, se deja estabilizar la señal durante 30 minutos en bypass al analizador. Una vez pasado ese tiempo se vuelve a pasar flujo por éste último, dejando otros 15 minutos de estabilización. Para asegurarse que se la señal de mercurio está estabilizada se hace pasar el flujo, después del tiempo de espera, por el analizador.

5.- Se coloca el monolito en el reactor utilizando los soportes de cerámica. Se introduce de forma que el termopar interno toque el monolito, no los soportes.

6.- Se consigna el horno a la temperatura deseada, en función del trabajo a realizar, esperando a que se consiga la temperatura en el interior para comenzar el experimento.

7.- Se conecta el sistema de adquisición de datos al VM-3000 indicando la velocidad de adquisición de datos. En el momento de iniciarse dicha adquisición se cierra el bypass al reactor haciendo pasar el flujo de gas con mercurio a través del monolito y a la temperatura deseada.

8.- En el momento de acabar el experimento, se realiza un bypass al tubo en U, apagando el baño termostático, haciendo pasar nitrógeno a través del reactor el cual se apaga justo en el momento de acabar la toma de datos.

9.- Una vez dejado pasar nitrógeno a través del reactor, se realiza un bypass al analizador el cual, seguidamente, se ha de apagar y a continuación al reactor, consiguiendo que no queden trazas de mercurio en ninguna zona de la instalación.

El procedimiento para la regeneración del sorbente se detalla seguidamente:

1.- Después de dejar pasar nitrógeno por el reactor, el bypass al reactor y el analizador, se consigna el reactor a una temperatura suficiente para que en el interior del tubo de cuarzo se alcance una temperatura de 220 °C. A la vez que se realiza este paso se hace pasar nitrógeno de manera continuada a través del reactor y del analizador.

2.- Mientras se comienza a calentar el reactor, el analizador se conecta al sistema de adquisición de datos indicando la velocidad de adquisición de datos. En el momento de que en el interior del reactor se alcanzan los 220 °C, se adquieren datos durante 2 horas.

3.- En el momento que se ha desorbido el mercurio, se enfriá el reactor y se mantiene la corriente de gas desconectando el analizador del sistema de adquisición de datos, mientras se deja pasar nitrógeno a través del analizador.

4.- Se apaga el analizador, abriendo el bypass del reactor y cerrando el paso a través de éste.

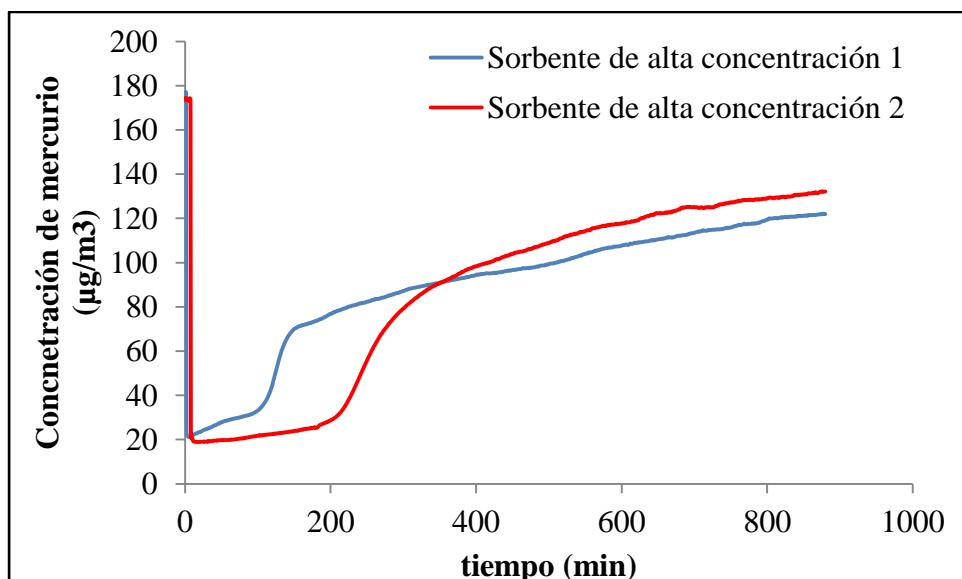
Después de estos pasos, la línea de flujo esta lista para comenzar un nuevo proceso de retención seguido de otro proceso de regeneración.

## ANEXO X. Curvas de ruptura

En la memoria principal se han mostrado las curvas de ruptura de los tres diferentes tipos de sorbentes obtenidos, en las cuales se han representado la concentración de mercurio relativa a la salida del sorbente respecto del tiempo. Esta concentración relativa se obtiene, simplemente, dividiendo cada valor de concentración entre la concentración inicial que se hace pasar a través del sorbente.

A continuación se muestran, no las curvas de ruptura que representan dicha concentración, sino aquellas que representan las concentraciones reales a la salida del sorbente.

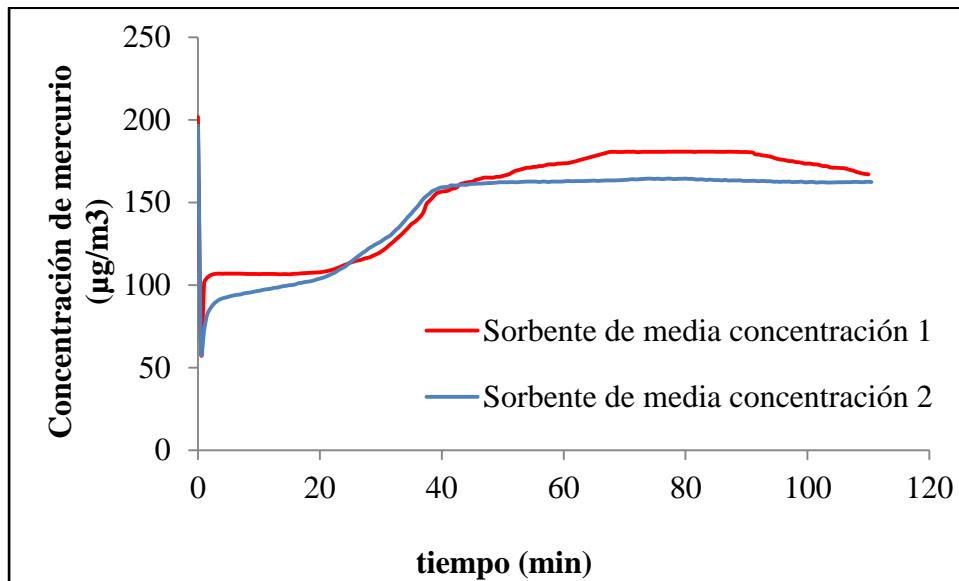
En el caso de los sorbentes de alta concentración la figura AX-1 muestra las dos curvas de ruptura.



**Figura AX - 1.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes de alta concentración, representando la concentración de mercurio a la salida del sorbente vs tiempo.

Observando la figura AX-1, la concentración inicial difiere entre las dos curvas, esto es debido a que el baño termostatizado en el que se encuentra el tubo de permeación tiene un error de  $\pm 0.5$  °C, lo que significa que entre experimento y experimento puede existir una diferencia de una grado en el baño, provocando una variación de hasta 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en la concentración de mercurio que llega al sorbente. Dicha variación, en este caso, no es tan elevada, aunque en otros casos sí que se puede dar, como se puede observar en el caso siguiente de sorbentes de media concentración.

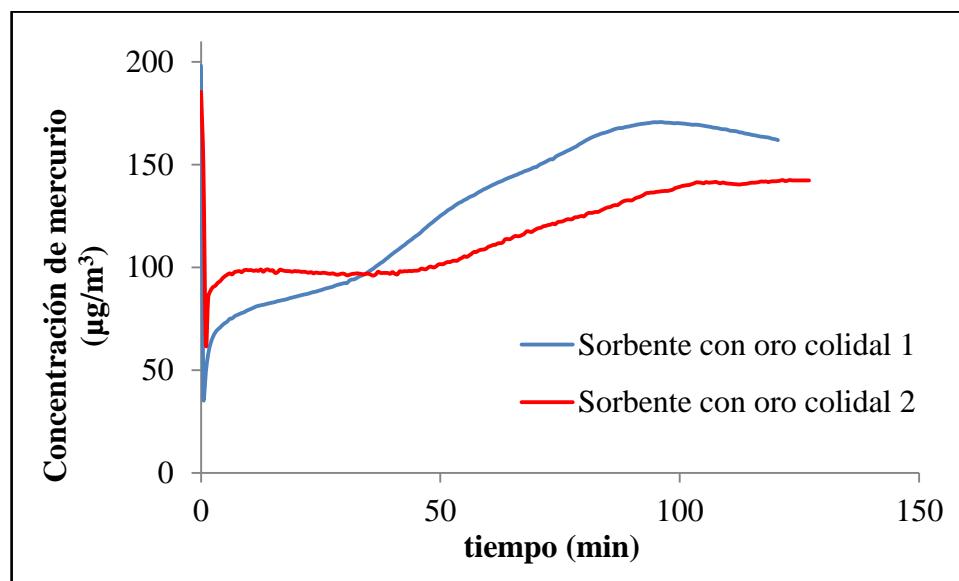
En el caso de dicho sorbentes la figura AX-2 muestra dos curvas de ruptura.



**Figura AX - 2.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes de media concentración, representando la concentración de mercurio a la salida del sorbente vs tiempo.

En este caso se puede observar que la concentración al final del ensayo de retención es similar en ambos sorbentes, aunque en el intervalo entre 60 y 100 minutos, en el caso del sorbente de media concentración 1 la concentración aumenta para disminuir hasta el valor final, debido a la variación de temperatura en el baño termostatizado.

Por último, en la figura AX-3 se muestran las dos curvas de ruptura del caso de los sorbentes con oro coloidal.

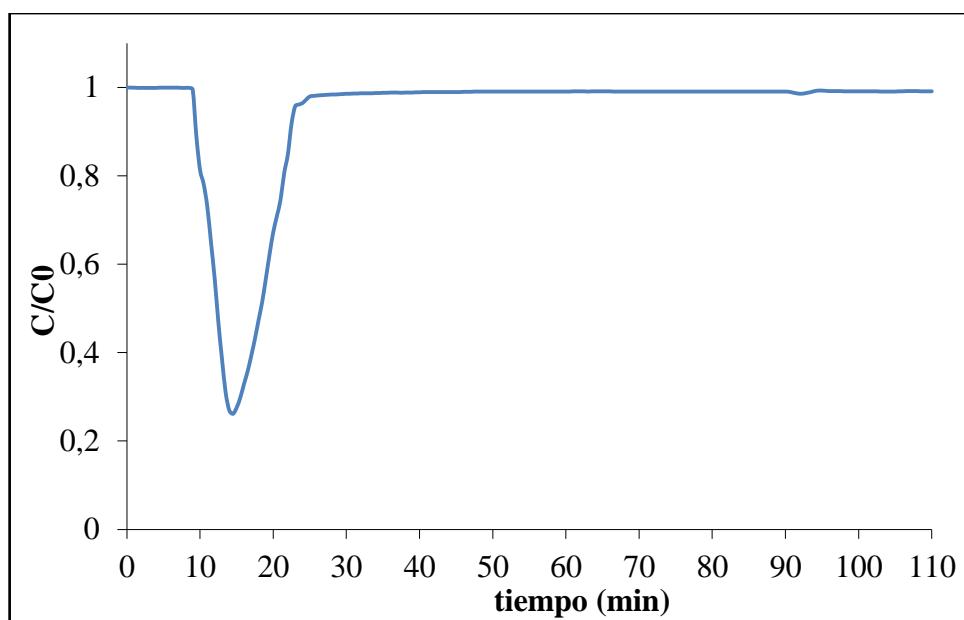


**Figura AX - 3.-** Curvas de ruptura de dos sorbentes con oro coloidal, representando la concentración de mercurio a la salida del sorbente vs tiempo.

A partir de estas curvas se puede obtener la curva de retención restando a la concentración inicial cada valor de las concentraciones a la salida del sorbente. Una vez obtenida la gráfica de adsorción de mercurio, a sus valores se les multiplica el caudal aplicado, obteniéndose las velocidades de paso del mercurio en cada momento, de tal manera que, al integrarse el área bajo la curva resultante, se obtiene la cantidad total de mercurio retenido.

Dicho valor calculado requiere que se tengan en cuenta las cantidades asociadas a blancos y a la variación en la curva debido al paso por el reactor vacío, es decir, el volumen muerto del reactor. En la figura AX-4, se puede observar la curva que representa dicho descenso asociado al paso por el reactor sin presencia de mercurio.

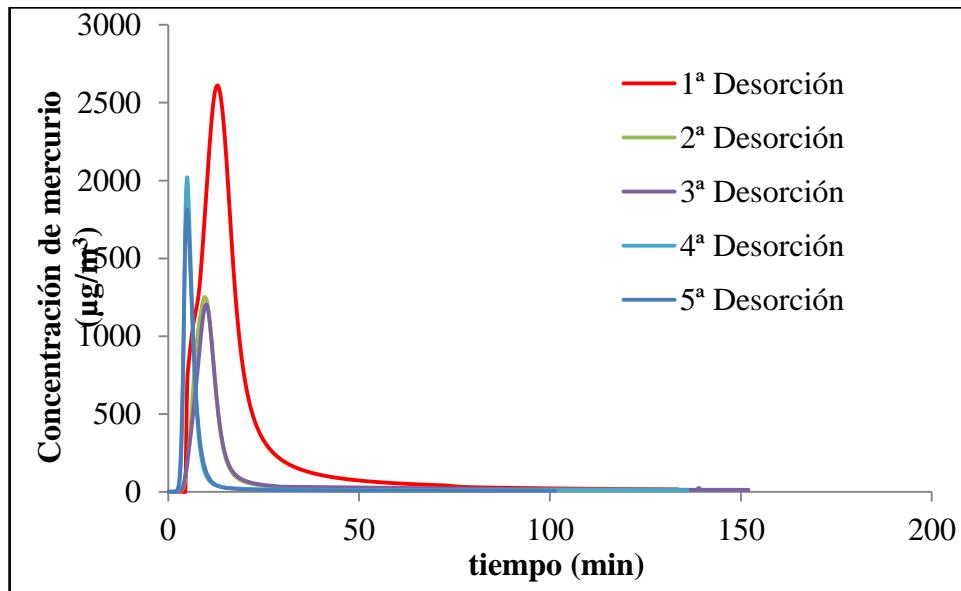
A partir de dicha gráfica se puede obtener la cantidad de mercurio que equivale al volumen muerto del reactor y que hay restar a las cantidades obtenidas en los tres diferentes casos de retención. Siendo dicha cantidad de 0,024  $\mu\text{g}$  de mercurio.



**Figura AX - 4.-** Variación de la concentración relativa a la salida del reactor asociada al paso a través del mismo debido a la no existencia de mercurio en su interior.

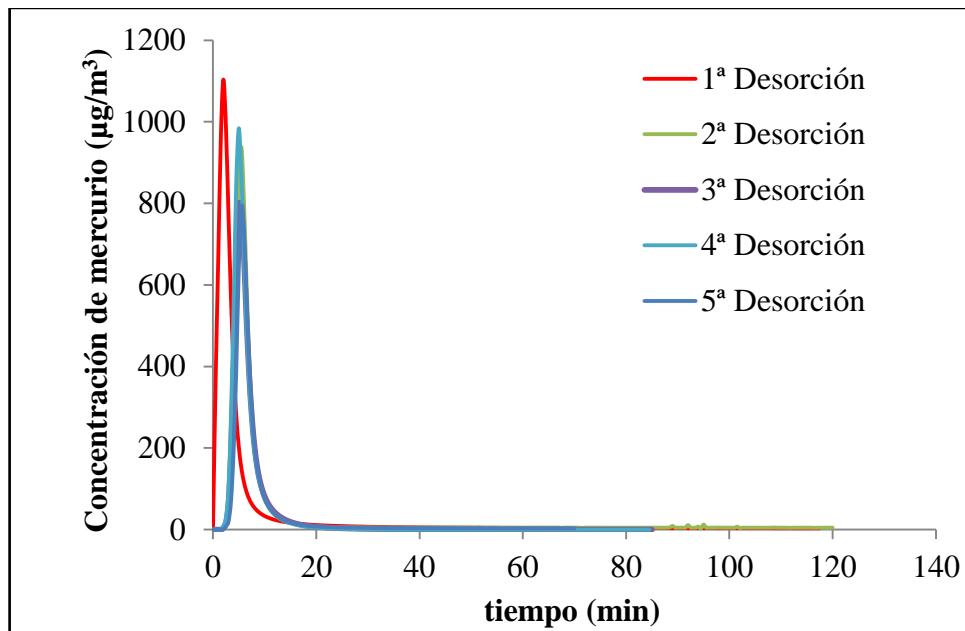
Además de las curvas de ruptura, en la retención inicial de mercurio, se obtuvieron curvas similares en los procesos de regeneración y de retención una vez desorbido el mercurio del sorbente.

En la figura AX-5 se muestran las curvas de desorción de un sorbente de alta concentración, en las que se representa la concentración de mercurio desorbido respecto del tiempo.



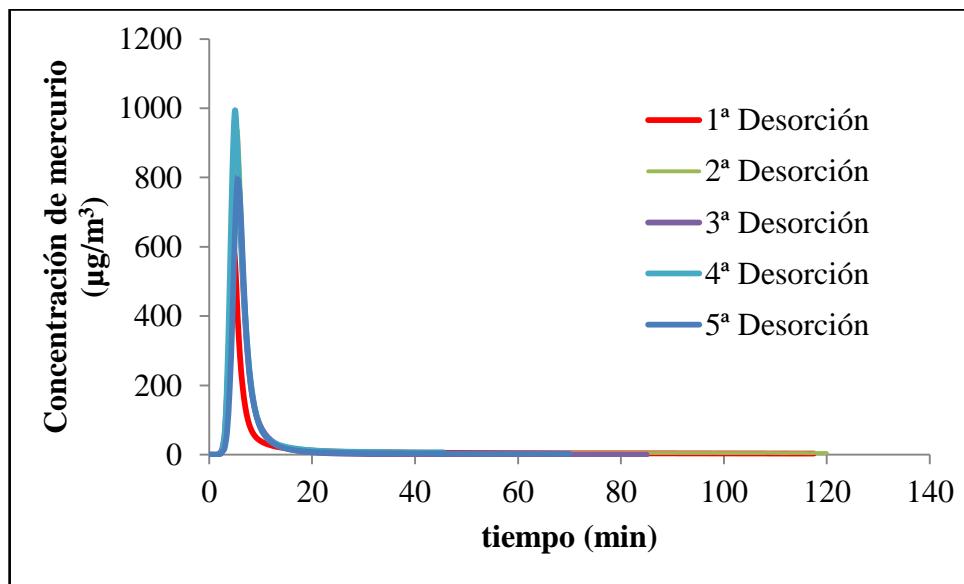
*Figura AX - 5.- Curvas de desorción de un sorbente de alta concentración.*

Del mismo modo, en la figura AX-6, se muestran las curvas de desorción de un sorbente de media concentración.



*Figura AX - 6.- Curvas de desorción de un sorbente de media concentración.*

En la figura AX-7, se muestran las curvas de desorción de un sorbente con oro coloidal.



**Figura AX - 7.-** Curvas de desorción de un sorbente con oro coloidal.

A partir de dichas curvas se obtiene la cantidad de mercurio desorbido en cada caso integrando el área bajo la curva de cada una de ellas. Dichos valores se muestran en la tabla AX-1.

**Tabla AX- 1.-** Cantidad de mercurio desorbido en proceso de desorción en los tres tipos distintos de sorbentes evaluados.

Desorción de cada uno de los sorbentes evaluados	Hg (μg)	Hg (μg/g de sorbente)
Alta concentración	1ª Desorción	7,94
	2ª Desorción	2,48
	3ª Desorción	2,51
	4ª Desorción	1,74
	5ª Desorción	1,63
Media concentración	1ª Desorción	0,87
	2ª Desorción	0,71
	3ª Desorción	0,69
	4ª Desorción	0,76
	5ª Desorción	0,62
Oro coloidal	1ª Desorción	0,42
	2ª Desorción	0,71
	3ª Desorción	0,69
	4ª Desorción	0,78
	5ª Desorción	0,62

En el caso de alta concentración, en la primera desorción el valor es muy elevado, pero a partir de la segunda desorción no se observa una gran variación entre los valores obtenidos. En el caso de media concentración y oro coloidal los valores no varían desde la primera desorción.

Si se comparan los valores de mercurio desorbido por gramo de sorbente con los adsorbidos en cada uno de los ciclos de retención-regeneración, tabla AX-2 siendo el proceso de cada ciclo la retención seguida de la desorción, se observa como los valores son similares, si bien en el caso de alta concentración existe una variabilidad entre la cantidad retenida y la que seguidamente se desorbe, implicando que en el proceso de desorción el sorbente no se ve afectado.

**Tabla AX- 2.- Comparación de la cantidad de mercurio retenida inicialmente y en cada ciclo y la cantidad de mercurio desorbida en la desorción que le sigue a la retención.**

Desorción de cada uno de los sorbentes evaluados		Hg (μg/g de sorbente) retenido en cada ciclo	Hg (μg/g de sorbente) desorbido
Alta concentración	Retención inicial	51,45	24,18
	1 <sup>a</sup> Desorción	8,35	7,56
	2 <sup>a</sup> Desorción	6,76	7,65
	3 <sup>a</sup> Desorción	5,11	5,32
	4 <sup>a</sup> Desorción	8,52	4,97
	5 <sup>a</sup> Desorción	5,97	-
Media concentración	Retención inicial	3,18	2,43
	1 <sup>a</sup> Desorción	2,79	1,99
	2 <sup>a</sup> Desorción	3,60	1,94
	3 <sup>a</sup> Desorción	3,32	2,14
	4 <sup>a</sup> Desorción	---	1,73
	5 <sup>a</sup> Desorción	3,08	-
Oro coloidal	Retención inicial	1,76	0,93
	1 <sup>a</sup> Desorción	---	1,56
	2 <sup>a</sup> Desorción	1,59	1,52
	3 <sup>a</sup> Desorción	1,80	1,72
	4 <sup>a</sup> Desorción	2,20	1,35
	5 <sup>a</sup> Desorción	1,92	-

