



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Estudio preliminar de captura de mercurio con  
sorbentes regenerables basados en Au/C

Autor/es

Carmen Gómez Giménez

Director/es

M<sup>a</sup> Teresa Izquierdo Pantoja

Ponente o Tutor de la Facultad

Carlos Téllez Ariso

Universidad de Zaragoza / EINA

Septiembre 2012



# Trabajo Fin de Máster

Estudio preliminar de captura de mercurio con  
sorbentes regenerables basados en Au/C

Autor/es

Carmen Gómez Giménez

Director/es

M<sup>a</sup> Teresa Izquierdo Pantoja

Ponente o Tutor de la Facultad

Carlos Téllez Ariso



Septiembre 2012



## **AGRADECIMIENTOS**

La entrega de este Proyecto marca el final de un año destinado a aumentar mis conocimientos y prepararme para el doctorado. Siempre recordaré con cariño estos meses de formación junto a mis compañeros.

Agradezco a Mayte y a Roberto que confiaran en mí y me dieran la oportunidad de iniciar este doctorado. Ambos han sido fuente de inspiración con su constante apoyo y correcciones. También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Carlos Téllez por ser mi ponente y estar siempre disponible para ayudarme y ofrecerme buenos consejos.

Quiero agradecer especialmente la ayuda recibida por parte de mis compañeros de laboratorio, Kike y Diego que me han cuidado en todo momento. Tampoco me puedo olvidar de la gente del grupo de investigación. Todos ellos, con su compañía, han hecho inolvidables muchos momentos: Alicia, María, Araceli, Begoña y Carmen Rosa.

No me olvido del personal del servicio de análisis que me ha proporcionado una inestimable ayuda. Siempre han estado disponibles cuando los he necesitado.

A mis dos familias, por su cariño y apoyo. Y en especial a José, que siempre está a mi lado y logra sacarme una sonrisa cuando más lo necesito.



# **ESTUDIO PRELIMINAR DE CAPTURA DE MERCURIO CON SORBENTES REGENERABLES BASADOS EN AU/C RESUMEN**

El presente trabajo se ha realizado en el Instituto de Carboquímica, CSIC y está enmarcado dentro del Proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación CTQ2008-06860-C02-02 titulado “Monolitos de carbono para aplicaciones medioambientales: captura de mercurio con sorbentes regenerables”.

El origen de esta investigación surge de la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de captura de mercurio que sean efectivas, de bajo coste y que no generen un gran volumen de residuos tóxicos.

Por lo tanto, el objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es el desarrollo de sorbentes regenerables, basados en nanopartículas de oro, que sean capaces de retener el mercurio mediante un proceso de amalgamiento con el oro y que sean capaces de desorberlo mediante un calentamiento ligero del propio sorbente.

Para alcanzar el objetivo citado, 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. 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  $\text{Au}^{3+}$  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, los sorbentes se caracterizaron mediante diferentes técnicas. Más concretamente, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo (FE) para conocer la distribución de nanopartículas de Au en los sorbentes y la espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, (ICP-OES) para determinar su contenido en oro.

Además, también se estudiaron los estados de oxidación del oro, una vez depositado sobre el soporte, de manera tanto cualitativa como cuantitativa, mediante espectrometría fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y, de este modo, conocer la fracción de oro no reducido presente en los sorbentes antes y después del tratamiento de reducción.

Una vez caracterizados los sorbentes, se evaluó su capacidad de captura del mercurio a distintas temperaturas comprendidas dentro del rango: 50-150 °C, en atmósfera inerte. Los experimentos de retención se llevaron a cabo por duplicado para los dos tipos de sorbentes estudiados, obteniéndose para el caso más favorable una retención de 19,8 mg Hg/g de Au.

Paralelamente, se estudió la variación de la estructura cristalina del oro antes y después de su amalgamiento con el mercurio mediante difracción de rayos X (XRD) comprobando que ésta no varía.

Finalmente, se realizó un estudio de regenerabilidad de los sorbentes, llevando a cabo ciclos de captura de mercurio-regeneración. Se observó una elevada repetitividad en los ciclos, indicando que la capacidad de retención del sorbente no se ve afectada de forma significativa después de varios ciclos de retención-regeneración.





**ABREVIATURAS**

<b>AC</b>	Activated Carbon/ Carbón Activado
<b>ACI</b>	Activated Carbon Inyection/ Inyección de Carbón Activado
<b>AMA</b>	Advanced Mercury Analyzer/ Analizador Automático de Mercurio
<b>AMAP</b>	Arctic Monitoring and Assessment Programme/ Programa de Vigilancia y Evaluación del Artico
<b>ASGM</b>	Small Scale Gold Mining/ Minería del oro a pequeña escala
<b>BATs</b>	Best Available Techniques/ Mejores Técnicas Disponibles
<b>Br-AC</b>	Sorbente basado en Carbón activado con Bromo depositado
<b>CE</b>	Comunidad Europea
<b>CEE</b>	Comunidad Económica Europea
<b>CS-ESP</b>	Cold Side ESP/ Lado Frío del ESP
<b>DFGD</b>	Dry FGD/ FGD Seco
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray analyzing system / Análisis mediante Espectrómetro de Energía Dispersa
<b>EPRI</b>	Electric Power Research Institute/ Instituto de Investigación de la Potencia Electrica
<b>ESP</b>	ElectroStatic Precipitator/ Precipitador Electrostático
<b>ELVs</b>	Emission Limit Values/ Valores Límite de Emisión
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization/ Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
<b>FCC</b>	Face Centered Cubic/ Sistema Cúbico Centrado en las Caras
<b>FE-SEM</b>	Field Emission Scanning Electron Microscopy / Emisión de Campo Microscópico Electrónico de Barrido
<b>FF</b>	Fabric Filters/ Filtros de Mangas
<b>FGD</b>	Fuel Gas Desulfuration/ Desulfuración de Gases
<b>HS-ESP</b>	Hot Side ESP/ Lado Caliente del ESP
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spetrometrer/ Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectroscopía de Emisión Óptica
<b>IPPC</b>	Integrated Pollution Prevention Control/ Prevencion y Control Integrados de la Contaminación
<b>LED</b>	Light-Emitting Diode/ Diodo Emisor de Luz
<b>LRTAP</b>	Long-range Transboundary Air Pollution/ Contaminación Atmosférica Transfronteriza a gran Distancia
<b>MC</b>	Monolito de Carbono

---

<b>MeHg</b>	MethylMercury/ Metilmercurio
<b>MerCAP</b>	Mercury Control Adsorption Process/ Proceso de Control de la Adsorción de Mercurio
<b>MFC</b>	Mass Flow Controller/ Controlador de Flujo Másico
<b>µg</b>	Microgramo, 10 <sup>-6</sup> g
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>PNUMA</b>	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
<b>ppb</b>	Partes Por Billón, en peso (mg/kg)
<b>ppm</b>	Partes Por Millón, en peso (mg/g)
<b>PTWI</b>	Provisional Tolerable Weekly Intake/ Ingesta Semanal Tolerable Provisional
<b>RoHS</b>	Restriction of the use of certain Hazardous Substances/ Restricción de ciertas Sustancias Peligrosas
<b>SCR</b>	Specific Catalitic Reduction/ Reducción Catalítica Selectiva
<b>SNCR</b>	Specific Non Catalitic Reduction/ Reducción Selectiva No Catalítica
<b>TPD</b>	Temperature Programed Desorption/ Desorción a Temperatura Programada
<b>TTR</b>	Tratamiento Térmico Reductor
<b>UNEP</b>	United Nations Environment Programme/ Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
<b>UV</b>	UltraViolet radiation/ radiación UltraVioleta
<b>VCM</b>	Vinyl Chloride Monomer/ Monómero de cloruro de vinilo
<b>WFGD</b>	Wet FGD/ FGD Húmedo
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy/ Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction/ Difracción de Rayos X

---

**ÍNDICE**

<b>1. Antecedentes.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Procedimiento experimental.....</b>	<b>11</b>
2.1. Preparación del soporte.....	11
2.2. Preparación de los sorbentes.....	11
2.2.1. <i>Reducción directa</i> .....	11
2.2.2. <i>Reducción previa a la deposición, oro coloidal</i> .....	11
2.3. Tratamiento térmico reductor de los sorbentes.....	12
2.4. Caracterización.....	12
2.5. Ensayos retención-regeneración .....	14
2.5.1. <i>Descripción de la instalación</i> .....	14
2.5.2. <i>Retención de mercurio</i> .....	15
2.5.3. <i>Regenerabilidad del sorbente</i> .....	15
<b>3. Caracterización de los sorbentes.....</b>	<b>17</b>
3.1. FE-SEM.....	17
3.2. SEM-EDX.....	19
3.3. Análisis químico ICP-OES.....	19
3.4. XPS.....	20
<b>4. Estudio de la retención de mercurio a diferentes temperaturas .....</b>	<b>23</b>
4.1. Ensayos de retención de mercurio.....	23
4.1.1. <i>Descripción del proceso de retención del mercurio por parte del oro</i> .....	23
4.1.2. <i>Estudio de la retención de mercurio por parte de los sorbentes sin oro depositado</i> ...	23
4.1.3. <i>Curvas de ruptura de los sorbentes con oro depositado</i> .....	24
4.1.4. <i>Cantidad de mercurio retenido y eficacia de la retención</i> .....	26
4.2. Caracterización de los sorbentes después de los experimentos de captura de Hg.....	29
<b>5. Estudio de regenerabilidad de los sorbentes.....</b>	<b>31</b>
5.1. Estudio de las temperaturas de regeneración .....	31
5.2. Ciclos de retención-regeneración .....	32
<b>6. Conclusiones y trabajo futuro.....</b>	<b>35</b>
6.1. Conclusiones .....	35
6.2. Trabajo futuro.....	35
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>37</b>



## ANEXOS

### ANEXO I

<b>SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCURIO .....</b>	<b>I</b>
I.1. El mercurio en la naturaleza .....	I
I.2. Consumo mundial de mercurio .....	II
I.3. Fuentes de emisión del mercurio a la atmósfera .....	IV
I.4. Impactos derivados de la emisión de mercurio .....	VIII
I.5. Protocolos y normativa internacional sobre el mercurio .....	XI

### ANEXO II

<b>TÉCNICAS DE CONTROL DE LAS EMISIONES DE MERCURIO EN CENTRALES TÉRMICAS .....</b>	<b>XIII</b>
II.1. Técnicas de control previas a la combustión.....	XIII
II.2. Técnicas de control multicontaminante posteriores a la combustión.....	XIII
<i>II.2.1. Filtros de mangas y precipitadores electrostáticos.....</i>	<i>XIV</i>
<i>II.2.2. Desulfuradores de gas.....</i>	<i>XV</i>
<i>II.2.3. Reducción selectiva de NOx.....</i>	<i>XV</i>
II.3. Técnicas de control específicas para el mercurio y posteriores a la combustión .....	XVII
<i>II.3.1. Sorbentes carbonosos.....</i>	<i>XVII</i>
<i>II.3.2. Sorbentes no carbonosos.....</i>	<i>XVIII</i>
<i>II.3.3. Sorbentes con fase activa .....</i>	<i>XIX</i>

### ANEXO III

<b>DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DE EVALUACIÓN DE SORBENTES.....</b>	<b>XXI</b>
---	------------



## 1 Antecedentes

El mercurio es un elemento extremadamente tóxico que presenta elevados tiempos de residencia en la atmósfera, especialmente en su estado elemental. Además, la exposición a este contaminante, a través de la inhalación o/y la ingestión puede suponer un riesgo para la salud debido a su capacidad de bioacumulación<sup>[1]</sup>.

En los gases de combustión, el mercurio puede presentarse en forma elemental ( $\text{Hg}^0$ ), oxidada ( $\text{Hg}^{2+}$ ) o formando partículas ( $\text{Hg}_p$ )<sup>[2]</sup>.

Hoy en día, Estados Unidos es el único país que regula todas las fuentes de emisión de mercurio mediante "The Clean Air Mercury Rule". Dicha legislación entró en vigor este mismo año, el 19 de Abril del 2012 y tiene como objetivo reducir 38 toneladas del mercurio emitido por año hasta 2017, a partir del cual reducir 18 toneladas por año, lo que implica una reducción del 70% las emisiones de mercurio en el año 2020.

Se espera próximamente una legislación europea que regule las emisiones de mercurio debidas a las plantas de combustión del carbón. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar tecnologías efectivas y de bajo coste que permitan la captura de este mercurio.

Este tipo de tecnologías, desarrolladas para disminuir las emisiones de mercurio en las centrales térmicas, pueden establecerse antes o después de la combustión.

Actualmente, la tecnología específica para el mercurio que se encuentra más desarrollada es la inyección de partículas de carbón activado (ACI) aguas arriba de los sistemas de control del material particulado<sup>[2]</sup>. De esta manera se lleva a cabo la adsorción del mercurio en su estado elemental y oxidado. El mayor inconveniente que presenta esta tecnología es la pérdida del valor comercial de las cenizas volantes debido a que se contaminan con el carbón activado que contiene el mercurio. Para evitar este problema sería necesario instalar dos colectores y el sistema ACI entre ellos. El primer colector para las cenizas volantes y el segundo para el carbón activado.

Sin embargo, el carbón activado no se puede regenerar y, tras la adsorción de mercurio, se debe tratar como un residuo tóxico. De esta manera se genera un elevado volumen de contaminante en estado sólido. Una alternativa consiste en el uso de sorbentes regenerables que lleven a cabo la retención de mercurio y que puedan, posteriormente, ser recuperados debido a su capacidad de regeneración. Se conoce que el mercurio puede amalgamarse de manera reversible tanto con el oro como con la plata. Estas amalgamas, aunque son extremadamente estables a temperatura ambiente, se descomponen a temperaturas más elevadas, liberando el mercurio en fase gas y dejando los sorbentes regenerados para una nueva captura de mercurio<sup>[3]</sup>.

El proyecto MerCAP ha desarrollado un sistema de láminas de oro. Éstas se sitúan en el interior del precipitador electrostático, a su salida<sup>[4]</sup>. Sin embargo, la exposición repetida tanto a los gases de combustión como al calor, hace que la monocapa de oro se agregue en islas de tamaño micrométrico y esto conduce a una ineficiente captura del mercurio<sup>[3] [5] [6]</sup>. Es por ello que se ha empezado a desarrollar sorbentes basados en nanopartículas de oro.

El oro coloidal fue preparado, por primera vez, en estado puro, por el químico inglés Michael Faraday en 1857. Más adelante, Turkevich<sup>[7]</sup> desarrolló un método simple que sintetizaba dichas nanopartículas de oro en disolución e inició la investigación sobre esta clase de técnicas. El método desarrollado por Turkevich, se convirtió en el más utilizado para la síntesis de oro coloidal.

Sin embargo, a pesar de que la preparación de oro nanométrico en disolución es una metodología conocida desde hace tiempo, los métodos de deposición del oro sobre soportes se han desarrollado mucho más recientemente.

La primera vez que se depositaron nanopartículas de oro sobre un soporte fue en el campo de la catálisis, más concretamente, en la oxidación del CO a baja temperatura<sup>[8]</sup>. A raíz de este trabajo se inició todo un proceso de investigación encaminado a estudiar la deposición de este metal noble sobre los más diversos soportes. Se ha demostrado que el oro, cuando se estabiliza en forma de las nanopartículas sobre soportes de óxidos metálicos o carbón activado, se vuelve activo para muchas reacciones<sup>[9][10]</sup>.

Actualmente, el método habitual seguido para la síntesis de nanopartículas de oro es la reducción de sales metálicas (precursores). Para llevar a cabo esta metodología, se necesitan agentes químicos que actúan como reductores y protectores del oro. Durante el proceso de reducción, la cinética que controla el crecimiento de las nanopartículas está determinada por los siguientes parámetros: la concentración del precursor, la naturaleza del disolvente, la rapidez del reductor y la eficacia del agente estabilizador. Por lo tanto, para utilizar este tipo de metodologías es necesario el uso de agentes químicos que actúen como reductores y como protectores del oro nanométrico.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una alternativa de deposición de oro. Este nuevo método consiste en utilizar el propio carbono del soporte como reductor, limitando así, el uso de agentes químicos en la obtención de los sorbentes.

En investigaciones recientes<sup>[5]</sup>, se ha establecido que, para conseguir eficaces retenciones de mercurio, es necesario que el metal noble esté ampliamente distribuido sobre la superficie del soporte.

En los anexos I y II aparecen, de manera más detallada, los antecedentes de este trabajo: la situación actual del mercurio y sus técnicas de control actuales.



## 2 Procedimiento experimental

### 2.1 Preparación del soporte

Los monolitos de carbono (MC), que sirven de soporte, se obtienen mediante serrado transversal y corte longitudinal de barras de sección circular de material carbonoso. Estos monolitos presentan una estructura característica en forma de panal o nido de abeja. Están compuestos por 36 canales distribuidos en 6 filas y 6 columnas. Además, estos soportes presentan una longitud de 15 mm, una sección total de 52 mm<sup>2</sup> y una sección de 0,67 mm<sup>2</sup> en cada canal.

Este tipo de geometría evita la pérdida de carga, permite una fácil dimensionalización y presenta una elevada relación superficie/volumen.

### 2.2 Preparación de los sorbentes

En este trabajo se preparan y caracterizan distintos tipos de sorbentes, en función de la metodología de deposición de las nanopartículas de oro y la cantidad y tamaño de éstas. La reducción del oro se llevó a cabo por dos métodos distintos.

#### 2.2.1. Reducción directa

Este nuevo método, desarrollado en el propio grupo de investigación, se basa en la deposición de nanopartículas de oro por reducción directa de la sal de oro sobre un monolito de carbono, sin la adición de ningún tipo de agente, aprovechando las propiedades reductoras del propio soporte carbonoso. La sal de oro utilizada es  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Actualmente, este método está bajo patente<sup>[11]</sup>.

Primeramente, los monolitos se colocan en ultrasonidos para eliminar el aire que se encuentra en los poros del material carbonoso. Posteriormente, se aplica un flujo de 3,76 ml/min de una disolución de oro con una concentración de 6 mg Au/ml durante 15 minutos en cada sentido. De esta manera se crea un sorbente de alta concentración de oro que tiene una cantidad de oro máxima. El sorbente así preparado se denomina sorbente de alta concentración y se etiqueta como "MC-Au-alta".

#### 2.2.2. Reducción previa a la deposición, oro coloidal

Este método se basa en la preparación de una disolución de oro elemental, oro coloidal, a partir de una sal de oro ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Este oro coloidal se deposita posteriormente sobre el monolito. Este es el único método de deposición de nanopartículas de oro sobre un soporte para la preparación de sorbentes que hay descrito en la literatura<sup>[7][12]</sup>.

Debido a que el oro ya se encuentra en su estado elemental, el monolito es el que se somete al proceso de oxidación. Dicha oxidación de los monolitos se basa en un tratamiento 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, para la eliminación del ácido residual. Estas condiciones se han fijado gracias a un estudio previo realizado en el propio grupo de investigación<sup>[13]</sup>. La finalidad es conseguir la aparición de grupos oxigenados superficiales,

especialmente carboxilos. Este grupo tiene la propiedad de favorecer la deposición de partículas de oro elemental<sup>[14]</sup>. El soporte así obtenido se denomina MC-HNO<sub>3</sub>.

Para preparar el oro coloidal, se toman 100 ml de la disolución de oro, cuya concentración es 799 mg/l, y se lleva hasta el punto de ebullición. Posteriormente se añaden 10 ml de disolución de citrato trisódico dihidratado con una concentración de 29,88 g/l y se mantiene el calentamiento durante 10 minutos con agitación. Se observa un cambio de color hacia el púrpura intenso, característico del oro Au<sup>0</sup>. El citrato presenta una doble función. Por un lado, el citrato tiene un efecto reductor sobre el oro y por otro lado, sus iones, cargados negativamente, sirven para que las nanopartículas de oro se repelan entre sí y, de esta manera, evitar aglomeraciones.

Posteriormente, se ajusta el pH de la disolución que contiene el oro mediante la adición de hidróxido de sodio 2·10<sup>-2</sup> M hasta alcanzar un pH de 6,5. Este ajuste se realiza debido a que, a este pH, el citrato tiene la propiedad de estabilizar las nanopartículas formadas de oro coloidal, con un tamaño de entre 20 y 30 nm<sup>[12]</sup>. Luego, se hace pasar esta disolución a través del monolito oxidado. Para ello se utiliza un flujo de 0,376 ml/min durante 20 minutos en cada uno de los sentidos. El sorbente obtenido de esta manera se denomina “MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col”.

### **2.3 Tratamiento térmico reductor de los sorbentes**

El tratamiento térmico reductor (TTR) consiste en calentar los sorbentes a 300°C durante una hora en atmosfera reductora, (4% H<sub>2</sub> en Ar). De esta manera, se garantiza que, en los canales del monolito, casi todo el oro quede en estado elemental y que las partículas de oro sean lo más homogéneas posible. Además, como los procesos tanto de retención como de regeneración se realizan a temperaturas menores que 300 °C, se asegura que los sorbentes no se vean alterados térmicamente durante dichos procesos.

### **2.4 Caracterización**

En este trabajo se ha llevado a cabo una caracterización de los sorbentes para conocer la cantidad de oro depositada, la distribución de las nanopartículas, su estado de oxidación y las transformaciones sufridas por el oro nanométrico, después del proceso de amalgamiento con el mercurio.

Una de las técnicas de caracterización utilizadas ha sido la microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo (FE) para obtener la distribución de nanopartículas de Au en los monolitos. La microscopía FE-SEM se ha realizado en el Laboratorio de Microscopías Electrónicas, del Instituto de Nanociencia de Aragón, INA. Una vez allí, las muestras se colocan a vacío (10<sup>-9</sup> Pa) la noche anterior a la medida. Esta técnica requiere de una sencilla preparación de las muestras. En primer lugar, los sorbentes se cortan longitudinalmente de tal manera que se dispone de dos mitades. Las paredes de dichas mitades se liman cuidadosamente para no dañar la base de los canales donde se encuentra depositado el oro. Por último, se aplica aire a presión para eliminar el posible material carbonoso sobrante procedente del limado.

Las micrografías obtenidas se analizan mediante un software de análisis de imagen.

Para la caracterización mediante el Espectrómetro de Energía Dispersa (SEM-EDX) se usan las mismas muestras que para la caracterización FE-SEM. Igual que antes, las muestras se

someten a vacío ( $10^{-5}$  Pa) la noche anterior a la medición. En este caso, se analizan 7 áreas de la muestra, distribuidas de manera homogénea.

Los análisis se realizaron con un microscopio SEM Hitachi S-3400 N de presión variable (hasta 270 Pa) al que se le acopló un detector EDX Röntec Xflash de Si (Li) para captar la energía dispersiva de rayos X. Mediante el uso de esta técnica, se obtiene la cantidad de oro superficial.

Posteriormente, para conocer el contenido en oro del sorbente, se utilizó la técnica denominada espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, (ICP-OES). Esta técnica de análisis multielemental está basada en la emisión de luz a una longitud de onda característica por parte de átomos o iones excitados. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de ese elemento. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Yvon 2000 de configuración radial. A continuación se detalla la preparación de las muestras previa a la caracterización ya que esta técnica requiere que dicha preparación sea exhaustiva.

Primeramente, los distintos sorbentes se colocan sobre un crisol y se calcinan en una mufla a 500 °C (en el caso de muestras con alta concentración de Au) y a 800 °C (en el caso de oro coloidal). En el caso del oro coloidal se usa una mayor temperatura de calcinación para eliminar térmicamente el citrato que pudiera permanecer en el sorbente. Se aplica una rampa de 50 °C/15 min. La temperatura objetivo se mantiene durante una hora. Luego, la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente.

Tras la calcinación, se lava el crisol con 5 ml de agua regia concentrada y se añaden 20 ml de agua miliQ. Se agita durante 10 minutos y se lleva a cabo la filtración mediante el sistema Millipore. A continuación, el líquido filtrado se traspasa a un matraz de 50 ml y se enrasa con agua miliQ. Finalmente, se toman 10 ml para realizar la caracterización en el ICP.

Para conocer el estado químico del oro depositado antes y después del proceso de reducción (300°C, atmósfera 4% $H_2$ /96%Ar, 1 h) tanto de manera cualitativa como cuantitativa, se usa un espectrómetro fotoeléctrico de Rayos X (XPS) ESCAPlus (Omicron). Dicho espectrómetro está equipado con un analizador de electrones hemisférico de 7 canales. El XPS permite detectar los elementos presentes en las primeras capas atómicas, salvo el H y He, así como evaluar los estados químicos de valencia y enlace de los elementos detectados.

La preparación de la muestra, antes de llevar a cabo el análisis, es la misma que para la técnica FE-SEM. Una vez colocada la muestra, la primera etapa consiste en el registro de un espectro general de la muestra entre 0-1000 eV de energía de enlace, lo cual permite detectar los picos principales y secundarios de los elementos químicos existentes en la capa superficial del sorbente. El estudio de cada elemento precisa del registro de su correspondiente espectro.

Esta técnica presenta una profundidad de análisis de alrededor de 20 nm, por lo que se utiliza para la caracterización de capas muy superficiales.

Para obtener los espectros, se trabajó a 10 kV y 15 mA, utilizando una fuente de rayos X no monocromática  $MgK\alpha$  ( $h\nu=1253,6$  eV) y un vacío con un valor base de  $5 \cdot 10^{-9}$  torr. Se utilizó un analizador con paso de energía de 50 eV para el espectro general y de 20 eV para el análisis de cada zona de interés. Se utilizó el pico C1s a 284,5 eV como corrector del desplazamiento de las

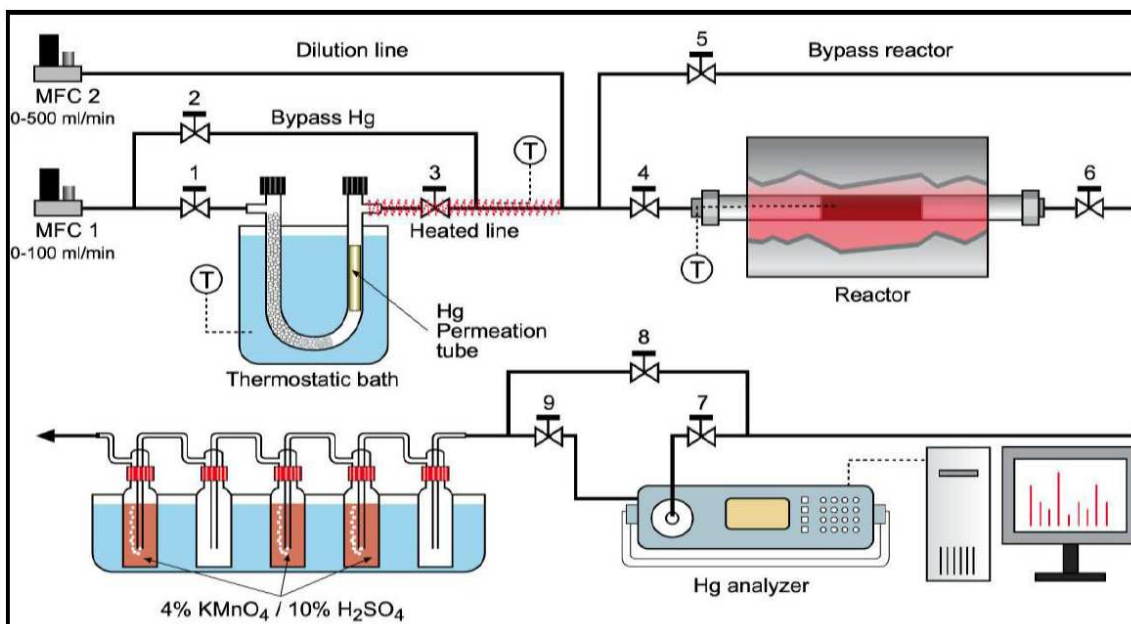
energías de enlace. Las zonas del espectro obtenidas en detalle fueron N1s (Nitrógeno), O1s (Oxígeno), C1s (Carbono) y Au4f (Oro). El procesamiento de los espectros se ha llevado a cabo mediante el software CASA que permite el suavizado de los espectros, la sustracción del fondo tipo Shirley, la deconvolución de los picos y la cuantificación utilizando los factores relativos de sensibilidad de Scofield<sup>[15]</sup>.

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos y, en particular, para la identificación de fases cristalinas. En nuestro caso, esta técnica se utilizó para comprobar que, tanto el proceso de amalgamación como el de reducción, no afectaban a la estructura cristalina de las nanopartículas de oro depositadas sobre los monolitos. Para ello se utilizó un difractómetro de polvo policristalino Bruker, Modelo D8 Advance, con espejo Göbbel primario, detector SOL-X, tubo de Cu con longitud de onda  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  y unas condiciones de trabajo de 40 kV y 40 mA. Se realizó un barrido en el rango de  $2\theta$  comprendido entre  $4,00$  y  $90,01^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,03^\circ$  y un tiempo de adquisición por etapa de 4 s.

## 2.5 Ensayos retención-regeneración

### 2.5.1. Descripción de la instalación

Una vez preparados los sorbentes, estos se utilizaron para realizar tanto las pruebas de retención de mercurio como las de regeneración. La experimentación se llevó a cabo en una pequeña planta a escala de laboratorio cuyo esquema se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1** 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 retención, cuyo componente principal es un reactor de cuarzo en el que se introduce el monolito, la zona de análisis, cuyo componente es un analizador en línea de mercurio conectado a un procesador de datos y el sistema de borboteadores, cuya función es la de retener el mercurio para evitar que éste se emita a la atmósfera.

Las condiciones iniciales de trabajo en la planta fueron: el flujo total de gas portador inerte 234 ml N<sub>2</sub>/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 III, la concentración de mercurio que pasó a través del reactor 213 µg/m<sup>3</sup>, la velocidad espacial, referida al sorbente, 25000 h<sup>-1</sup>, y la temperatura de retención a la que trabaja el reactor 120 °C. Para estudiar la regenerabilidad del sorbente, el reactor trabajó a las siguientes temperaturas: 50, 75, 100, 120 y 150 °C.

Todas las conexiones y conductos de la planta que están o pueden estar en contacto con el mercurio son de teflón Teflón®, debido a que el Hg no interacciona con el teflón. Además, este material es altamente resistente a temperaturas moderadas de 250 °C, mayores que las de la línea de la instalación.

En el anexo III se describe, con más detalle, la instalación experimental que se utiliza para la evaluación de los sorbentes en la captura de mercurio.

### 2.5.2. Retención de mercurio

Los ensayos de retención de mercurio se realizaron en la instalación descrita anteriormente.

Primeramente se realizaron ensayos con los soportes, originales y oxidados, antes y después de ser tratados en atmosfera reductora, de tal manera que se conociera qué cantidad de mercurio retenido estaba asociado al propio soporte. Estos ensayos son denominados como blancos.

En segundo lugar se realizaron las pruebas de retención de mercurio de los diferentes tipos de sorbentes a diferentes temperaturas de estudio, en atmósfera inerte. Concretamente desde 50 °C, debido a ser la temperatura de salida de los gases de proceso de los sistemas desulfuradores (FGD) instalados en la línea de limpieza de gases de las centrales térmicas de combustión de carbón, hasta 150 °C, temperatura correspondiente al “cold side” de los precipitadores electrostáticos y superior a la del tiro de chimenea (120 °C).

Cada uno de los experimentos se realiza por duplicado para poner a prueba la reproducibilidad de los mismos. De esta manera se obtienen las curvas de ruptura a partir de las cuales se calculan la cantidad de mercurio retenido en el sorbente en cada experimento. Dichas curvas se obtuvieron a una velocidad espacial de 7·10<sup>8</sup> h<sup>-1</sup> (referido a la fase activa) y una concentración de Hg a la entrada de 22 ppb en N<sub>2</sub>.

A algunos de los sorbentes utilizados para la captura de Hg, se les analizó su contenido en Hg en un analizador automático de mercurio (AMA) de Leco, una vez finalizado el experimento. Los resultados se compararon con los obtenidos por integración de las curvas de ruptura.

### 2.5.3. Regenerabilidad del sorbente

En estudios anteriores del propio grupo de investigación <sup>[16]</sup> se determinó que las mejores condiciones para llevar a cabo la regeneración fueron 220 °C y una hora. Después de este período de tiempo, el sorbente se enfría a la temperatura deseada para ser utilizado, de nuevo, en un ensayo de captura de Hg. De esta manera se realizaron varios ciclos de retención–regeneración, obteniendo la cantidad de mercurio retenido en cada uno de ellos. Estos ciclos se realizan hasta que se observa que ya no se producen variaciones en las sucesivas curvas de

ruptura, dentro de los tiempos de trabajo establecidos. A pesar de que lo ideal sería hacer ciclos a tiempo infinito para comprobar cuantos ciclos puede soportar el sorbente, las condiciones experimentales (sobre todo de tiempo), no nos lo permiten y se toma, el número de ciclos realizados, como suficientes para realizar una valoración preliminar de la regenerabilidad de los sorbentes.

La finalidad de realizar varios ciclos fue la de probar la eficacia de retención del Hg a lo largo de los mismos.

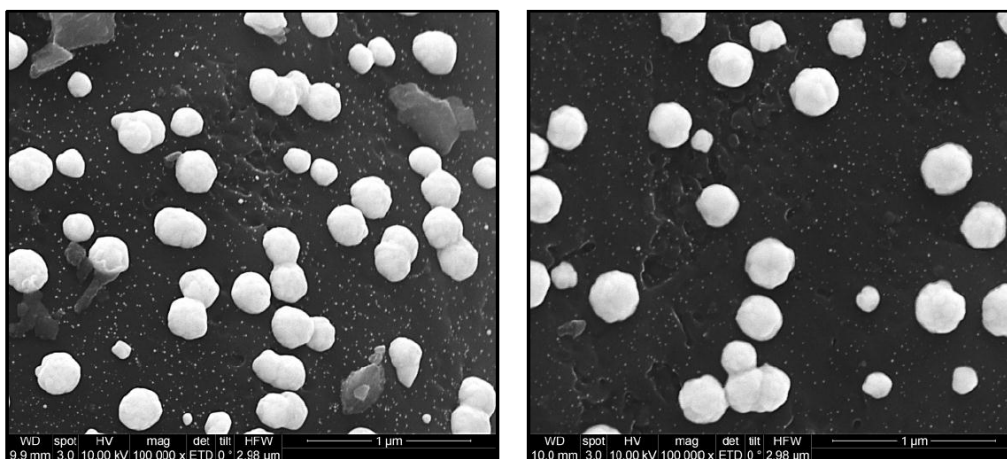
### 3 Caracterización de los sorbentes

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

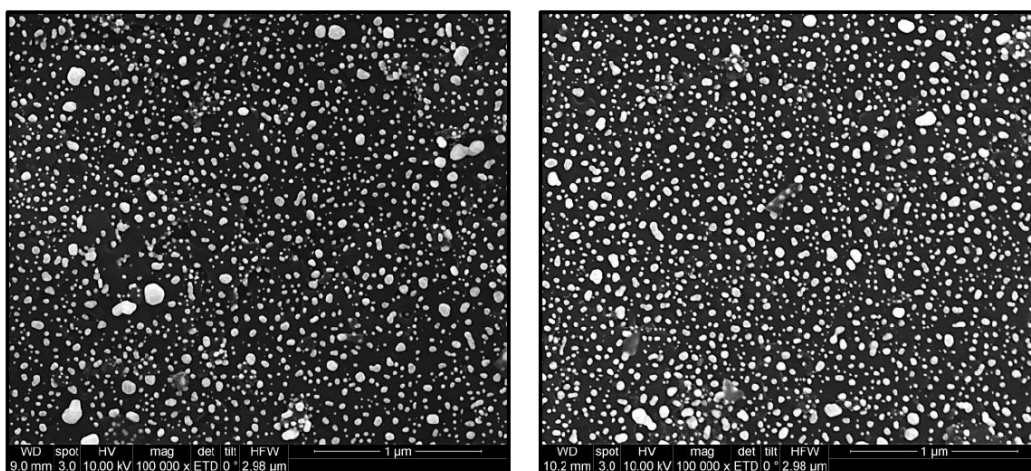
#### 3.1 FE-SEM

Este análisis se lleva a cabo para evaluar el tamaño y distribución de las nanopartículas de Au depositadas en los monolitos de carbono. La microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo (FE) permite la caracterización de dichas propiedades gracias a la alta resolución de las imágenes que con ella se toman.

Por lo tanto, con esta técnica se han obtenido imágenes de los dos tipos de sorbentes sometidos a estudio. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran imágenes obtenidas por FE-SEM de los sorbentes a caracterizar (alta concentración y oro coloidal). En ellas se puede observar claramente la presencia de nanopartículas de oro (zonas blancas).



*Figura 3.1* Imágenes FEM-EDX de nanopartículas de oro depositadas sobre el sorbente de alta concentración



*Figura 3.2* Imágenes FEM-EDX de nanopartículas de oro depositadas sobre el sorbente de oro coloidal

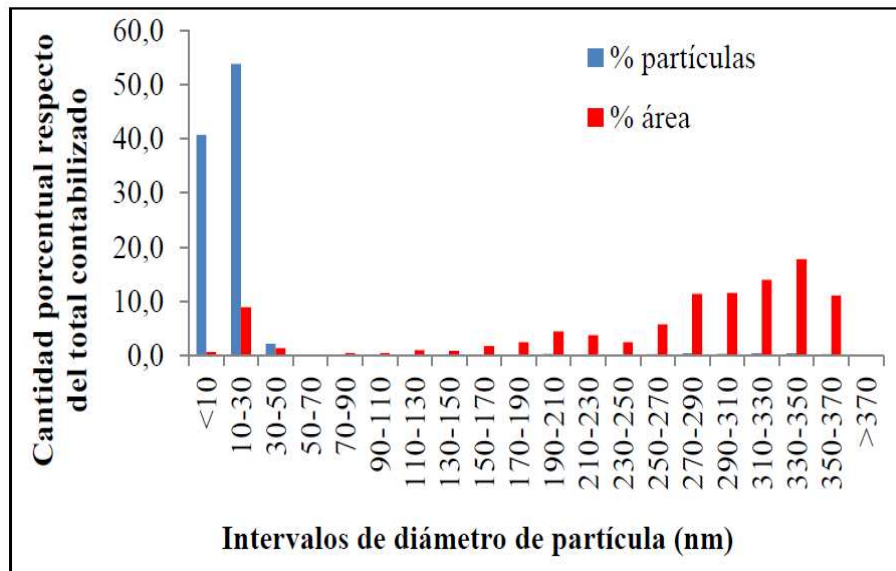
El análisis de las imágenes mediante el software IMAGE J, permite obtener el tamaño medio de partícula, la distribución de tamaño de partícula, el área cubierta y la esfericidad media. En la tabla 3.1 se muestran los valores promedio del área total recubierta y de esfericidad media para los sorbentes de alta concentración y oro coloidal.

**Tabla 3.1** Área recubierta y esfericidad media de las nanopartículas de Au obtenido mediante FE-SEM

Sorbentes analizados	Área recubierta [%]	Esfericidad media
MC-HNO <sub>3</sub> -Au-col	21,22	0,90
MC-Au-alta	21,79	0,85

Los valores de área recubierta son muy similares en los dos tipos de sorbentes analizados aunque la esfericidad media si que presenta una cierta diferencia aunque no muy notable.

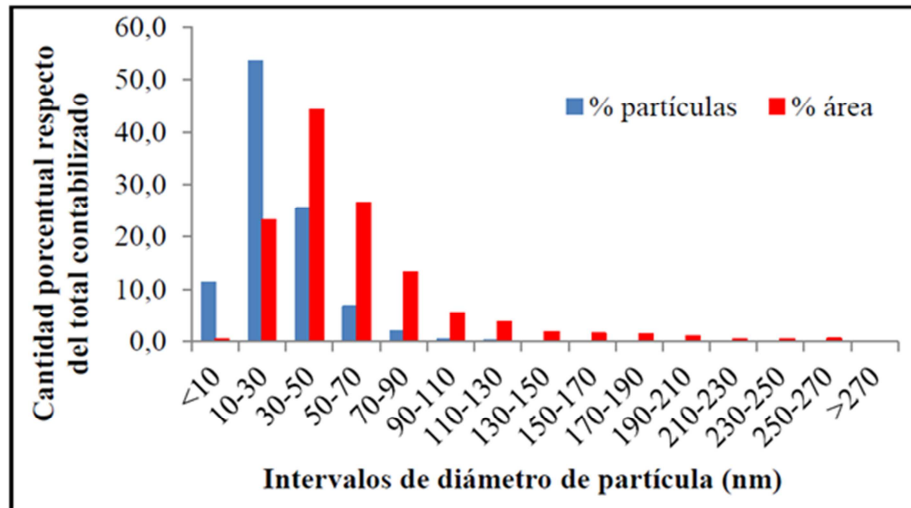
En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra la distribución del tamaño de las nanopartículas de oro y el porcentaje del área recubierta por dichas nanopartículas respecto a la total, para cada uno de los intervalos establecidos para los sorbentes de alta concentración y oro coloidal respectivamente.



**Figura 3.3** Distribución porcentual de las partículas por los diferentes tamaños y por el área de éstas en el sorbente "MC-Au-alta"

El tamaño de las nanopartículas de oro y su distribución varía en función de la cantidad de oro depositado sobre el soporte carbonoso. En el caso de los sorbentes de alta concentración, la distribución de tamaños de partícula es estrecha, más del 90% de las nanopartículas presentan un diámetro menor de 30 nm. Sin embargo, las nanopartículas con un diámetro superior a 270 nm representan aproximadamente el 80 % del área recubierta por la fase activa lo que implica cierta heterogeneidad.





**Figura 3.4** Distribución porcentual de las partículas por los diferentes tamaños y por el área de éstas en el sorbente “MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col”

Los sorbentes preparados con oro coloidal poseen un menor valor de tamaño de partícula medio, debido al control del tamaño de partícula que con este método de deposición se consigue. Más del 85% de las partículas de oro depositadas poseen un diámetro comprendido en el intervalo 10 - 30 nm. Además, la distribución de los diámetros es similar a la contribución al área recubierta.

### 3.2 SEM-EDX

Una vez conocidos tanto el tamaño de las partículas como su distribución, se utiliza el análisis SEM-EDX para conocer el porcentaje en peso de oro existente en la superficie de los sorbentes. En la tabla 3.2 se presentan los porcentajes promedio en peso de oro en la superficie de las diferentes muestras. Estos porcentajes fueron medidos en diferentes canales y en diversas posiciones dentro de un mismo canal.

**Tabla 3.2** Porcentaje en peso de Au en la superficie de los sorbentes Mediante SEM-EDX

Sorbentes analizados	% Au
MC-HNO <sub>3</sub> -Au-col	2,0
MC-Au-alta	4,4

El sorbente de alta concentración presenta más del doble de porcentaje que el sorbente de oro coloidal. Sin embargo, estos valores no son comparables en cuanto al posible comportamiento en la adsorción de mercurio, debido a que tanto el tamaño como la distribución de partículas que muestran son diferentes.

### 3.3 Análisis químico ICP-OES

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 estudiados se muestra en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Concentración Au en los sorbentes analizados mediante ICP-OES

Sorbentes analizados	mg Au/ g de sorbente	% en peso Au en el sorbente
MC-HNO <sub>3</sub> -Au-col	0,35	0,035
MC-Au-alta	1,08	0,108

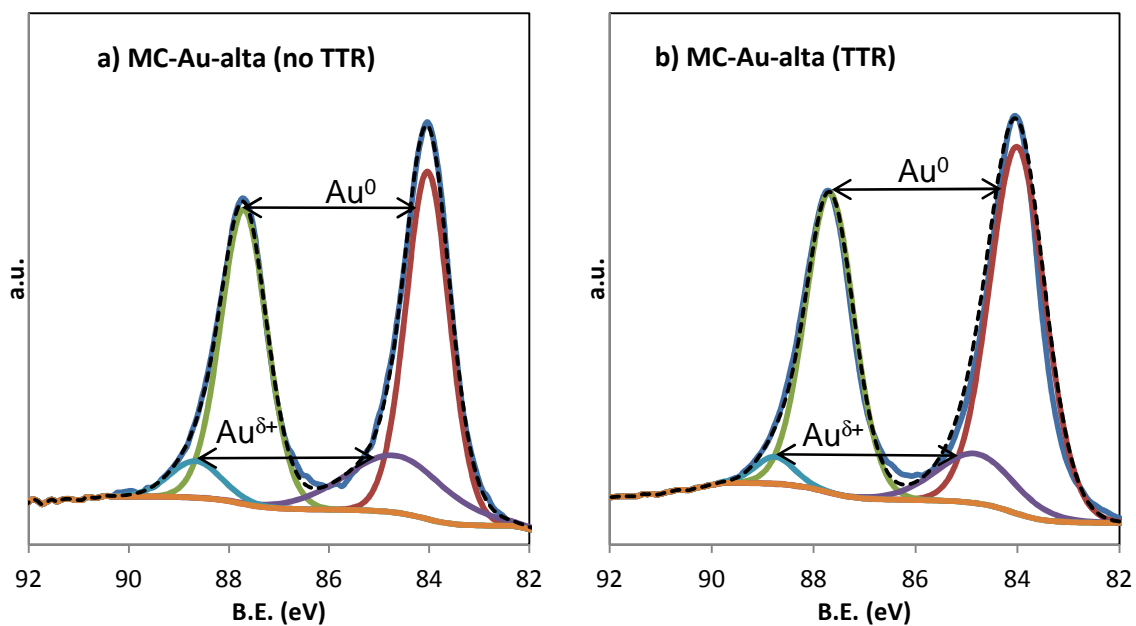
Estos valores indican la pequeña cantidad de oro depositado respecto del total del soporte carbonoso. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el SEM-EDX, se observa como la cantidad de oro depositado se sitúa principalmente en la superficie del soporte y no en su interior.

### 3.4 XPS

El análisis de los espectros se realizó mediante un procedimiento de deconvolución de curvas para poder extraer toda la información contenida en ellos. Los espectros de XPS analizados muestran que las superficies de los sorbentes están compuestas principalmente por Carbono, Oxígeno, Nitrógeno y Oro.

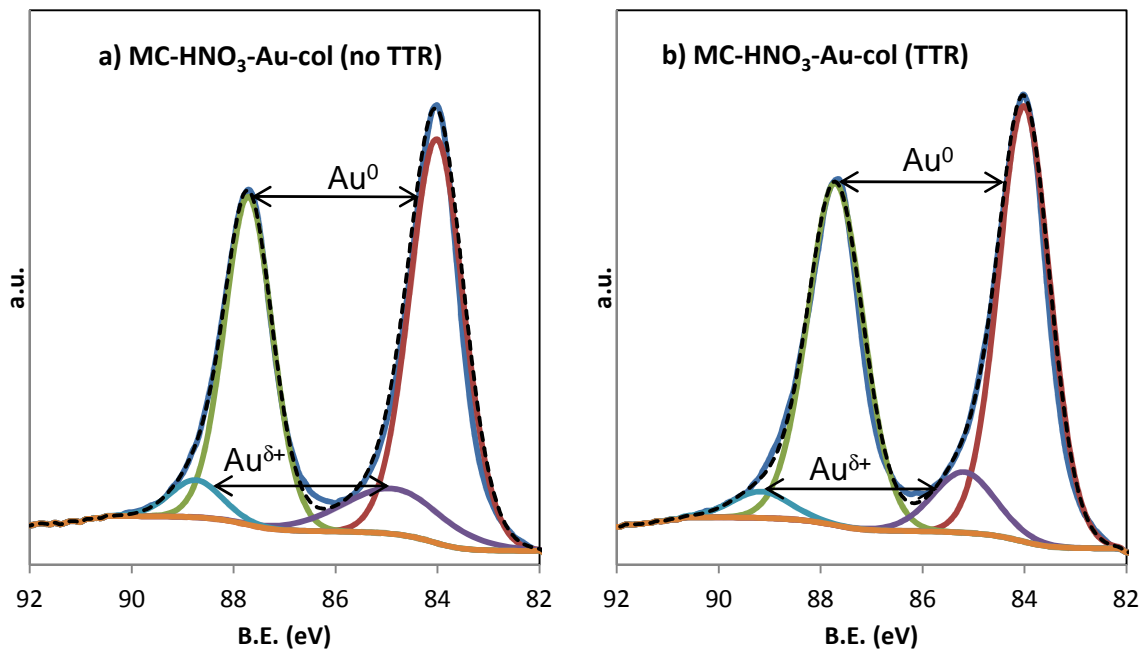
La espectroscopía de fotoelectrones, XPS, fue usada principalmente para conocer el estado de oxidación de las nanopartículas de oro. En todos los espectros, se observan dos picos correspondientes a la región Au4f: Au4f<sub>5/2</sub> (87.6 eV) y Au4f<sub>7/2</sub> (84 eV). Este doblete es característico del oro metálico.

Las deconvoluciones de este doblete Au4f se presentan en las figuras 3.5 y 3.6. Dichas deconvoluciones nos permiten obtener las especies de Au presentes en la capa superficial de los sorbentes. La figura 3.5 muestra los espectros del sorbente sintetizado por el método directo antes (figura 3.5\_a) y después (figura 3.5\_b) de someterse al proceso de reducción.



**Figura 3.5** XPS y deconvolución de los picos de la región Au4f del sorbente “MC-Au-alta” antes y después del proceso de reducción

La figura 3.6 muestra el mismo cambio durante el proceso de reducción pero, en este caso, para el sorbente de oro coloidal.



**Figura 3.6** XPS y deconvolución de los picos de la región Au4f del sorbente “MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col” antes y después del proceso de reducción

En todos los espectros, las señales más intensas corresponden al oro en su estado elemental, lo que afirma la presencia de Au<sup>0</sup> en la superficie de todos los sorbentes. Los picos de menor intensidad situados alrededor de 85,0 y 87,7 eV se asignan a especies iónicas Au<sup>δ+</sup>. Estos picos no se pueden atribuir a Au<sup>3+</sup> ya que no se obtiene el pico característico de esta especie a energías de enlace de alrededor de 91,5 eV.

En el caso del método directo, el Au<sup>0</sup> representa el 79,2% del oro total depositado para el sorbente sin reducir, tal como se puede ver de la tabla 3.4. De esta manera, las especies iónicas Au<sup>δ+</sup> constituyen el 20,8% del oro total depositado para este mismo sorbente. Después del proceso de reducción, la cantidad de oro en forma de especie iónica disminuye y pasa de un porcentaje de 20,8% a uno del 12,2% y la cantidad de oro en estado elemental aumenta hasta un 87,7%. Según estudios previos del propio grupo de investigación, la reducción completa se alcanzaría a 600°C.

Similares resultados se obtienen para las muestras de oro coloidal. Durante el proceso de reducción, el porcentaje de oro correspondiente al oro elemental aumenta de un 85,4% a un 88,7% y, de la misma manera que en el caso anterior, el porcentaje de especies iónicas Au<sup>δ+</sup> disminuye de un 14,6% a un 11,3%. Se puede observar como ambas muestras poseen una composición de oro más similar tras el proceso de reducción.

**Tabla 3.4** Energía de enlace (eV), área de pico (%) y porcentaje de oro total (%) obtenidos a partir de los picos de la región Au4f de los sorbentes “MC-Au-alta” y “MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col” antes y después del proceso de reducción

Muestra	Energías de enlace (eV) y área del pico (%)				*Au <sub>XPS</sub> (at. %)
	Au <sup>0</sup>		Au <sup>δ+</sup>		
	Au4f <sub>7/2</sub>	Au4f <sub>5/2</sub>	Au4f <sub>7/2</sub>	Au4f <sub>5/2</sub>	
MC-Au-alta (no TTR)	84,03 (41,7)	87,70 (37,5)	84,67 (15,6)	88,66 (5,2)	1,18
MC-Au-alta (TTR)	84,00 (51,1)	87,68 (36,6)	84,82 (9,6)	88,76 (2,6)	4,73
MC-HNO <sub>3</sub> -Au-col (no TTR)	84,01 (49,6)	87,71 (35,8)	85,18 (10,2)	88,75 (4,4)	1,07
MC-HNO <sub>3</sub> -Au-col (TTR)	84,00 (48,1)	87,71 (40,6)	84,87 (8,1)	89,0 (3,2)	2,96

\*considerando únicamente presentes Au y C.

En la última columna de la tabla 3.4 se muestra el porcentaje de oro total presente en cada una de las muestras analizadas por XPS. Estos valores se toman considerando que las muestras estuvieran compuestas únicamente por oro y carbono.

## 4 Estudio de la retención de mercurio a diferentes temperaturas

### 4.1 Ensayos de retención de mercurio

Con el fin de comprobar la capacidad de retención de los monolitos obtenidos, se realizaron ensayos de retención en la planta a escala de laboratorio descrita, tanto en el apartado 2.5.1 como en el Anexo III de la presente memoria. Estos ensayos fueron realizados a diversas temperaturas, en un rango comprendido entre los 50 y los 150 °C, en atmósfera inerte. El objetivo de realizar un estudio de la retención del mercurio a diferentes temperaturas es la de conocer a que temperatura dicha retención es más eficaz.

#### 4.1.1. Descripción del proceso de retención del mercurio por parte del oro

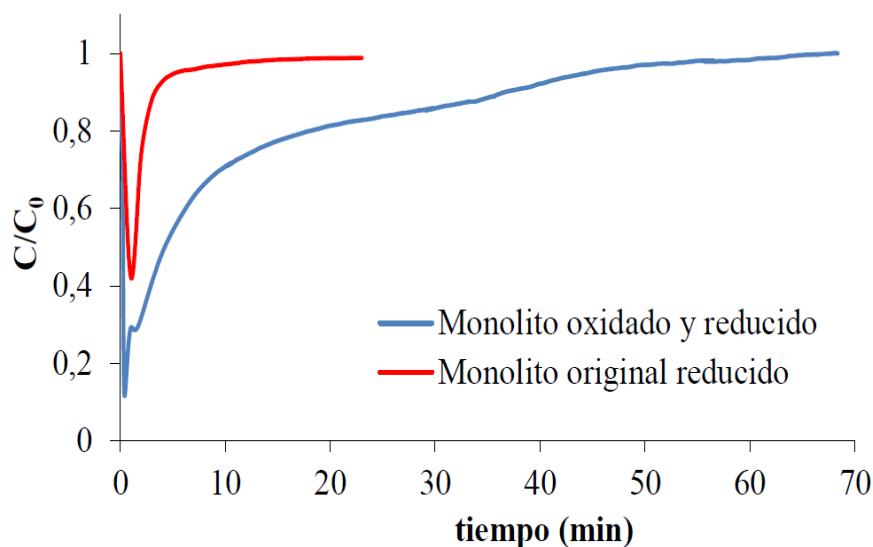
Inicialmente el mercurio entra en contacto con el oro y se retiene en los denominados “puntos de defecto”<sup>[3]</sup>. De esta manera comienza el proceso de amalgamación. Conforme se van reteniendo átomos de mercurio, se van generando más “puntos de defecto”. El punto de ruptura se alcanza una vez que los “puntos de defecto” dejan de generarse o se generan en puntos cada vez más inaccesibles y los existentes en la superficie de la amalgama están ya casi ocupados. Una vez que la estructura cristalina no admite más mercurio, se da el equilibrio dinámico y, a partir de ese momento, se da la coexistencia de dos fenómenos importantes: la amalgamación y la desorción de mercurio.

Durante dicha coexistencia, el tiempo desfavorece la retención de mercurio. Esto es consecuencia de la inestabilidad de la estructura cristalina del oro ya que se encuentra más saturada de átomos de mercurio. Ambos fenómenos alcanzan un aparente equilibrio durante un periodo de tiempo<sup>[17]</sup>. A tiempos suficientemente largos se alcanzaría la saturación completa, es decir,  $C/C_0=1$ .

#### 4.1.2. Estudio de la retención de mercurio por parte de los sorbentes sin oro depositado

Primeramente, antes de realizar los ensayos con los sorbentes que tienen oro depositado, se debe conocer la capacidad de retención de mercurio de los propios soportes. En el caso de los sorbentes de alta concentración, el soporte es el monolito de carbono original, al que no se le ha realizado ningún pretratamiento. Sin embargo, en el caso del sorbente de oro coloidal, el sorbente se debe oxidar con ácido nítrico.

Una vez preparados los soportes, estos se deben reducir mediante el mismo proceso que se aplicó a los sorbentes con oro. Por lo tanto, los blancos se realizan a los soportes, tanto de monolito de carbono original como de monolito de carbono oxidado, una vez reducidos. En la figura 4.1 se muestran sus curvas de ruptura.



**Figura 4.1** Curvas de ruptura del monolito original y del monolito oxidado, ambos reducidos

La cantidad de mercurio retenido se obtiene por integración del área sobre la curva. Las cantidades retenidas de mercurio son: 0,26  $\mu\text{g Hg/g}$  de sorbente en el caso del monolito original reducido y de 2,62  $\mu\text{g Hg/g}$  de sorbente en el caso del monolito oxidado con ácido nítrico y posteriormente reducido. Estos valores se deben restar a los valores de retención obtenidos para cada uno de los sorbentes con oro estudiados.

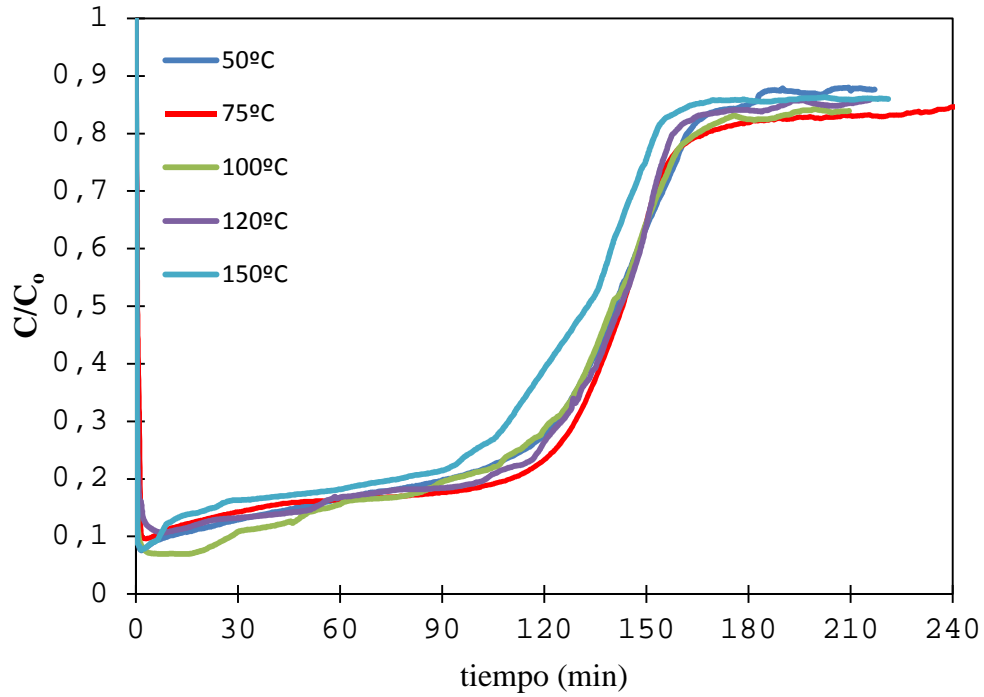
La retención del mercurio por parte de los sorbentes reducidos se debe a que éstos todavía presentan grupos carboxilos y anhídridos, que hacen que el mercurio se quimisorba. Estudios previos del propio grupo de investigación han determinado que haría falta un TTR superior a 500 °C para que la cantidad de mercurio retenida por los dos tipos de sorbentes, ya reducidos, fuera mucho menor, al eliminarse los grupos carboxilo de la superficie.

#### 4.1.3. Curvas de ruptura de los sorbentes con oro depositado

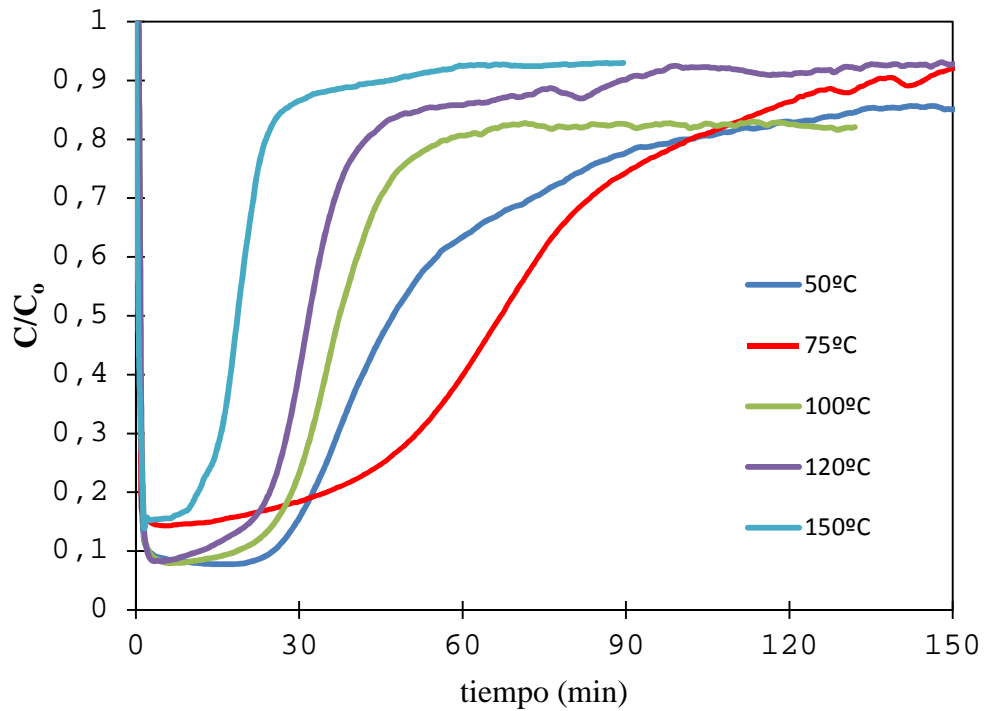
Posteriormente a la adquisición de los blancos, se deben obtener las curvas de ruptura para los dos tipos de sorbentes analizados en el presente trabajo. Dichas curvas de ruptura se obtienen representando la concentración relativa de mercurio a la salida ( $C/C_0$ ) respecto al tiempo. En todos los casos se observan curvas con una tendencia sigmoideal.

La figura 4.2 ilustra un conjunto de curvas de ruptura, obtenidas para sorbentes de alta concentración, con un contenido en oro del 0,11%, a diversas temperaturas. Se puede apreciar como los sorbentes de alta concentración no llegan a saturarse después de 3 horas de funcionamiento. Además, todos estos sorbentes presentan tiempos de ruptura cercanos a los 165 minutos. Esto se traduce en tiempos de operación relativamente largos. El desplazamiento hacia equilibrios dinámicos un poco mayores se hace evidente a medida que disminuye la temperatura de retención, siendo una excepción la curva de ruptura a 50 °C.

Durante más de las 3 horas que duran los experimentos, ninguno de los sorbentes alcanza la saturación, independientemente de la temperatura utilizada. El grado de saturación conseguido se encuentra dentro del intervalo 0,84-0,9. A la vista de la figura 4.2 se observa como al aumentar la temperatura aumenta el grado de saturación, exceptuando la curva obtenida a 50 °C que no sigue dicha tendencia y con la que se consigue un grado de saturación más elevado.



**Figura 4.2** Curvas de ruptura de los sorbentes “MC-Au-alta” en la adsorción de mercurio a diferentes temperaturas



**Figura 4.3** Curvas de ruptura de los sorbentes “MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col” en la adsorción de mercurio a diferentes temperaturas

En la figura 4.3 aparecen también un conjunto de curvas de ruptura, obtenidas para sorbentes de oro coloidal, con un contenido en oro del 0,04%, a diversas temperaturas. Se puede ver como el tiempo de ruptura decrece al aumentar la temperatura, exceptuando a 50 °C, temperatura a la que se consigue un tiempo mayor que a 75 °C. Por lo tanto, a 75 °C se obtiene el mayor tiempo de ruptura.

Por otro lado, para todas las temperaturas estudiadas, los sorbentes de oro coloidal no llegan a saturarse durante el tiempo que dura la experimentación. Para todos ellos, el grado de saturación se encuentra dentro del intervalo 0,8-0,92, dentro del cual, a 50 y a 100 °C se obtiene un menor grado de saturación que para el resto de temperaturas.

Comparando todas las curvas entre sí, tanto para el caso de los sorbentes de alta concentración como los sorbentes de oro coloidal, el proceso de amalgamiento es similar en todos ellos aunque las curvas de retención obtenidas para los sorbentes de oro coloidal son más dispares que en el caso de los sorbentes de alta concentración. La principal diferencia es que el proceso de retención es más rápido en los casos de oro coloidal. El tiempo durante el cual se mantiene el equilibrio entre la ocupación del Hg de las zonas iniciales de amalgamación y la formación de “puntos de defecto” nuevos dura, en el caso de alta concentración alrededor de los 150 minutos y en el caso de oro coloidal entre 20 y 80 minutos. Tras este tiempo se produce la saturación de las nuevas zonas de amalgamación hasta un valor constante. Otra diferencia notable es que en el caso de los sorbentes de oro coloidal la temperatura de retención parece más determinante que para los sorbentes de alta concentración, puesto que las curvas de ruptura son más dispares en el primer caso que en el segundo.

##### *4.1.4. Cantidad de mercurio retenido y eficacia de la retención*

A partir de las curvas de ruptura, se pueden obtener las cantidades de mercurio retenido. En nuestro caso se estas cantidades se han calculado para grados de saturación del 20% ( $C/C_0=0,2$ ) y del 80% ( $C/C_0=0,8$ ). El valor de ruptura del 20% se ha tomado ya que éste es, aproximadamente, el grado de saturación estimado, con el cual, se podrá cumplir ampliamente la futura legislación europea, teniendo como referencia tanto las legislaciones vigentes en otros países como las recomendaciones internacionales. Por otro lado, se ha establecido como límite superior el 80% ya que todas las curvas de ruptura alcanzan este grado de saturación y se necesitarían tiempos excesivamente largos para alcanzar la saturación completa en cada uno de los casos.

En las tablas 4.1 y 4.2 se muestra la capacidad de retención de mercurio de los sorbentes de tipo MC-Au-alta y MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col a diferentes temperaturas. Estos valores han sido corregidos, tanto para el volumen muerto del reactor como para la captura del Hg por parte del soporte (blancos). El cálculo de los experimentos blanco se ha explicado en el apartado 4.1.2 de la presente memoria y el cálculo del volumen muerto aparece descrito en el Anexo III.



**Tabla 4.1** Cantidad de mercurio retenido por gramo de sorbente y por gramo de oro depositado en los sorbentes de alta concentración a diferentes temperaturas

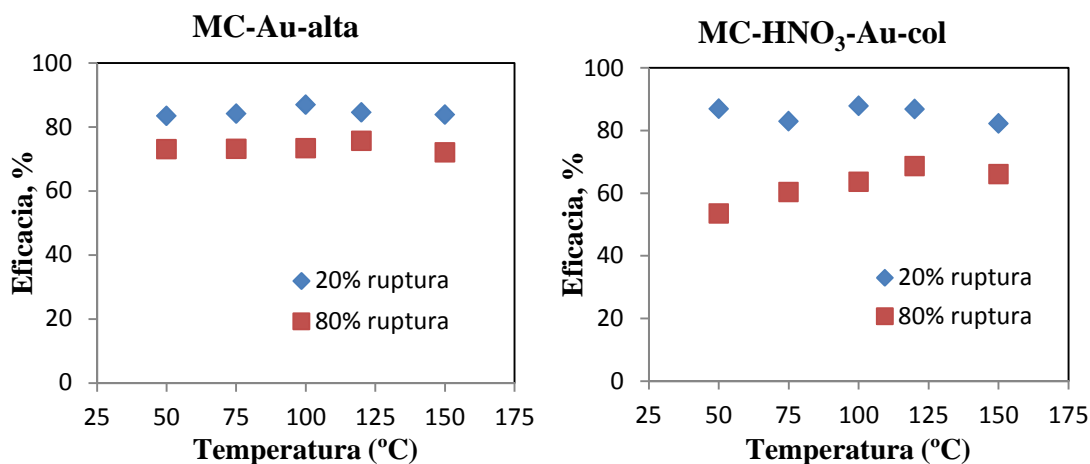
Temperatura [° C]	Cantidades retenidas de mercurio			
	Ruptura 20% [µg/g sorbente]	Ruptura 80% [µg/g sorbente]	Ruptura 20% [mg/g Au]	Ruptura 80% [mg/g Au]
50	12,5	19,2	11,1	17,2
75	15,6	20,6	14,1	18,7
100	13,7	20,4	12,4	18,8
120	14,2	19,5	12,9	17,7
150	7,8	13,3	7,1	12,1

**Tabla 4.2** Cantidad de mercurio retenido por gramo de sorbente y por gramo de oro depositado en los sorbentes de oro coloidal a diferentes temperaturas

Temperatura [° C]	Cantidades retenidas de mercurio			
	Ruptura 20% [µg/g sorbente]	Ruptura 80% [µg/g sorbente]	Ruptura 20% [mg/g Au]	Ruptura 80% [mg/g Au]
50	3,5	6,2	9,2	17,3
75	3,3	6,9	9,3	19,8
100	4,0	5,7	11,4	16,3
120	3,2	4,4	9,1	12,4
150	1,4	2,3	4,0	6,6

A la vista de los resultados se observa como las mayores retenciones se alcanzan a una temperatura de 75 °C, independientemente del tipo de sorbente utilizado. Tal como se intuía en las curvas de ruptura, a partir de 75 °C, a medida que aumenta la temperatura, disminuye la capacidad de retención del sorbente, siendo mínima a 150 °C. Esto es debido a que la desorción de mercurio comienza a partir de los 180 °C y se hace notable a partir de 220 °C <sup>[16]</sup> <sup>[18]</sup>. La temperatura de retención de 150 °C se encuentra lo suficientemente cerca de 180 °C como para que la amalgamación no se vea tan favorecida como a temperaturas de retención menores.

En la figura 4.4 se muestran las eficacias de retención de los sorbentes de alta concentración y de oro coloidal, cuando el proceso de amalgamamiento se ha llevado a cabo a distintas temperaturas. Estas eficacias se obtienen como una relación porcentual entre la cantidad máxima que se podría retener en el tiempo en el que se produce la ruptura y la cantidad real que se retiene.



**Figura 4.4** Eficacias de retención para los sorbentes MC-Au-alta y MC-HNO<sub>3</sub>-Au-col, a diferentes temperaturas

Ambos métodos de deposición, generan sorbentes con una elevada capacidad de retención de mercurio. Con los dos tipos se alcanzaron retenciones cercanas a los 20 mg Hg / g Au. Un factor más determinante fue la temperatura de retención utilizada. Sin embargo estos resultados se oponen a lo previamente publicado en la literatura <sup>[19]</sup> que afirma que las características relacionadas con los defectos en la estructura cristalina dependen del tamaño de partícula. Diámetros menores de tamaño de partícula maximizan tanto los “puntos de defecto” como los planos cristalográficos (111) del oro que, como ya se ha comentado anteriormente, favorecen la amalgamación.

Una explicación de esta discrepancia puede ser que el tamaño de las partículas de oro conseguido en los sorbentes estudiados dista de los tamaños alcanzados en la literatura y, por lo tanto, este tamaño es demasiado grande como para generar alteraciones en la estructura cristalina. Esto hace que no existan notables diferencias en cuanto a las eficacias de retención obtenidas con uno u otro tipo de sorbente.

## 4.2 Caracterización de los sorbentes después de los experimentos de captura de Hg

La difracción de rayos X (XRD) se utilizó para estudiar la estructura cristalográfica de las partículas de oro depositadas sobre los sorbentes y ver si ésta se modifica debido, tanto al proceso de amalgamación con mercurio, como al tratamiento térmico reductor.

Los cristales del oro difractan los rayos X en un ángulo determinado de acuerdo a la distancia existente entre los planos. La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices de Miller. Estos se muestran en el gráfico anterior mediante paréntesis.

El oro cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC) el cual presenta tres planos de base, perpendiculares a los vectores (111), (110) y (100) de su red cristalina tridimensional. El plano (111) es el más activo de todos y el que más favorece la amalgamación<sup>[20]</sup>. Esto es debido a que esta orientación corresponde a la de mayor densidad atómica en un cristal FCC, lo que la convierte en la más estable respecto al resto de orientaciones.

La figura 4.5 muestra el espectro de difracción de rayos X de un sorbente y los picos correspondientes a los planos cristalográficos del oro. Los picos de difracción aparecen a valores de  $2\theta$  de  $38,23^\circ$ ,  $44,41^\circ$ ,  $64,66^\circ$  y  $77,68^\circ$  que corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

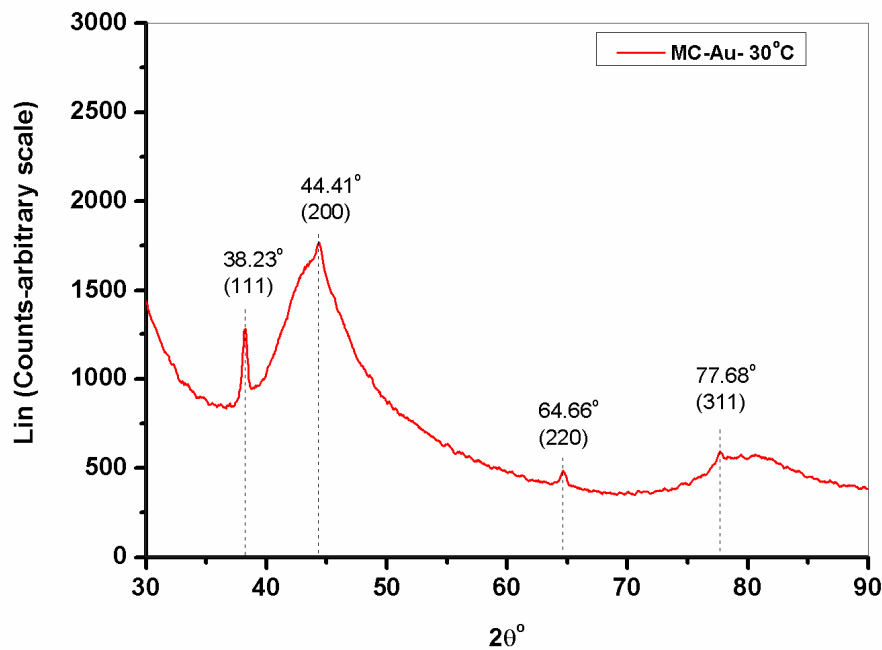
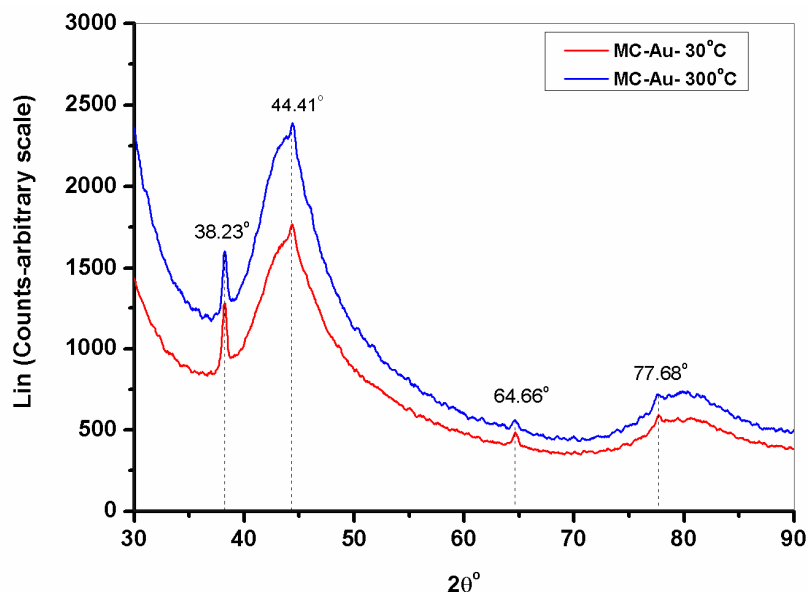


Figura 4.5 Espectro XRD del sorbente

El pico correspondiente al plano (200) es bastante ancho, es decir, existe una gran cantidad de radiación a valores de  $\theta$  alejados del mismo. Esto es debido a que existe cierta dispersión de la radiación alrededor de este plano.

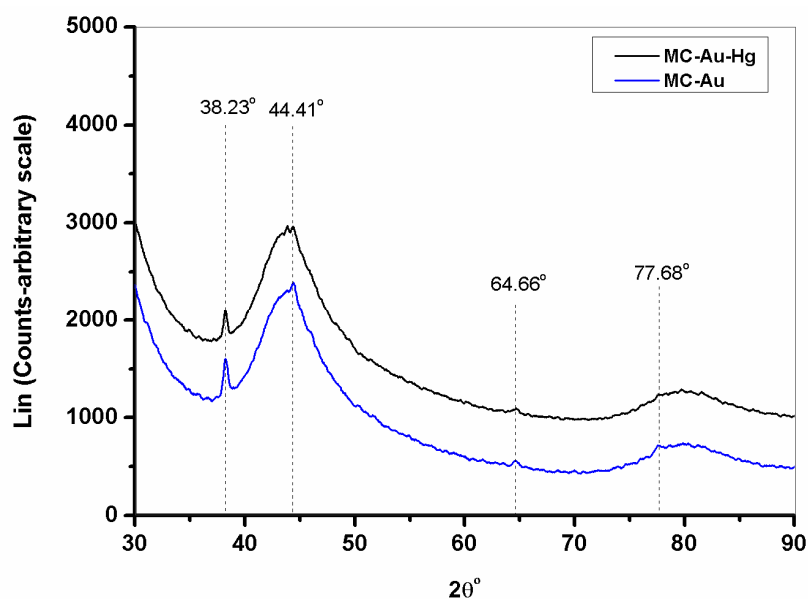
En la figura 4.6 se muestra, en color azul, el espectro de difracción correspondiente al sorbente sometido al tratamiento térmico reductor de  $300^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.6** Espectro XRD del sorbente antes y después del tratamiento térmico reductor

A la vista de los resultados se comprueba que no existen diferencias significativas en los patrones de difracción, antes y después del tratamiento reductor. Por lo tanto, se puede afirmar que este proceso no modifica la estructura cristalográfica de las nanopartículas de oro. Esto es fundamental, ya que la amalgamación del oro con el mercurio es un fenómeno de superficie que se ve influenciado por los planos cristalográficos presentes en el oro.

En la figura 4.7 se puede observar que el proceso de amalgamación no modifica la estructura cristalográfica del oro. Tanto el patrón de difracción del sorbente fresco como el patrón de difracción del sorbente, cuando éste ya ha retenido mercurio, son prácticamente idénticos. No se observa un desplazamiento de los picos y su relación de dimensiones no se ha visto alterada, lo que confirma que la estructura del oro no se ha modificado durante el proceso de amalgamación con el mercurio.

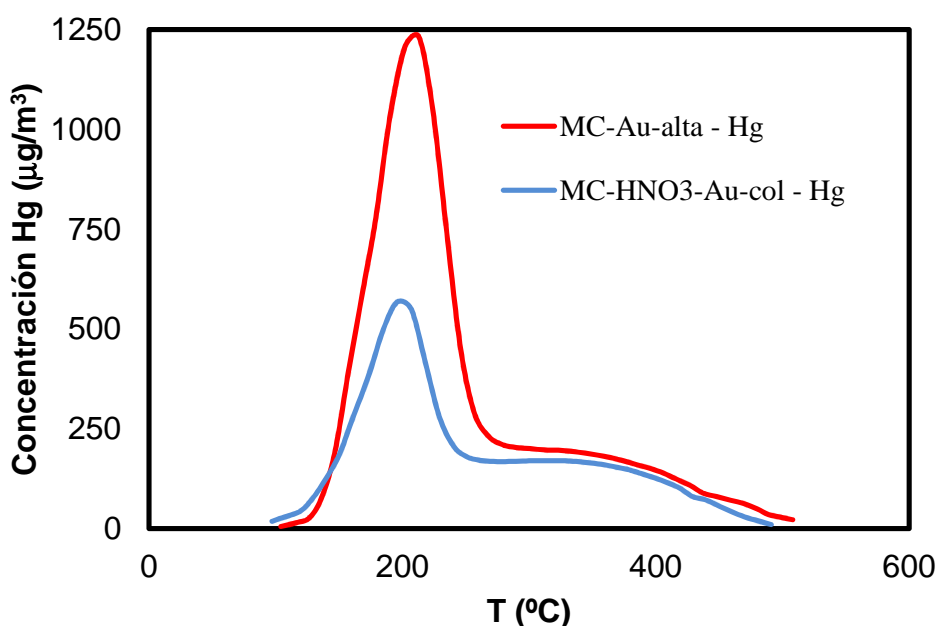


**Figura 4.7** Espectro XRD del sorbente antes y después del proceso de amalgamación

## 5 Estudio de regenerabilidad de los sorbentes

### 5.1 Estudio de las temperaturas de regeneración

Para hacer un estudio de la regenerabilidad, se hace indispensable conocer la temperatura a la cual desorbe el mercurio. Por lo tanto, se realizó una Desorción a Temperatura Programada (TPD), a los sorbentes ya agotados en la captura de mercurio, con el objetivo de obtener la temperatura adecuada de regeneración. En la figura 5.1 se muestran las curvas Hg-TPDs realizadas a un sorbente agotado de alta concentración y a un sorbente agotado de oro coloidal.



*Figura 5.1 TPD que muestra la cantidad de mercurio desorbido en los dos diferentes sorbentes a evaluar en función de la temperatura de trabajo.*

En ambas TPDs, se observa como el máximo de desorción se alcanza 200  $^{\circ}\text{C}$ . En ambas TPDs se encuentra un hombro a mayor temperatura. Esto indica que la amalgamación no es el único proceso que retiene Hg. El otro mecanismo de retención que se da es la quimisorción del Hg con los grupos funcionales del soporte. Sería necesario subir la temperatura hasta los 500  $^{\circ}\text{C}$  para eliminar completamente el mercurio quimisorbido. Este hecho ya se había comprobado sobre los soportes en el apartado 4.1.2.

Sin embargo, la cantidad de Hg desorbido a esas temperaturas es tan baja que no justifica el uso de altas temperaturas de regeneración para eliminar completamente el Hg del sorbente.

A la vista de estos resultados, se tomó la temperatura de 220  $^{\circ}\text{C}$  para realizar la regeneración de los sorbentes. A esta temperatura ya se ha alcanzado el máximo de desorción y, además, no afecta a los sorbentes térmicamente. Esta temperatura es muy inferior a la necesaria para regenerar otros elementos utilizados en la literatura para crear otro tipo de sorbentes regenerables. Un ejemplo es el caso de la plata cuya temperatura de regeneración se encuentra entre los 450  $^{\circ}\text{C}$  y 500  $^{\circ}\text{C}$  <sup>[21] [22]</sup>.

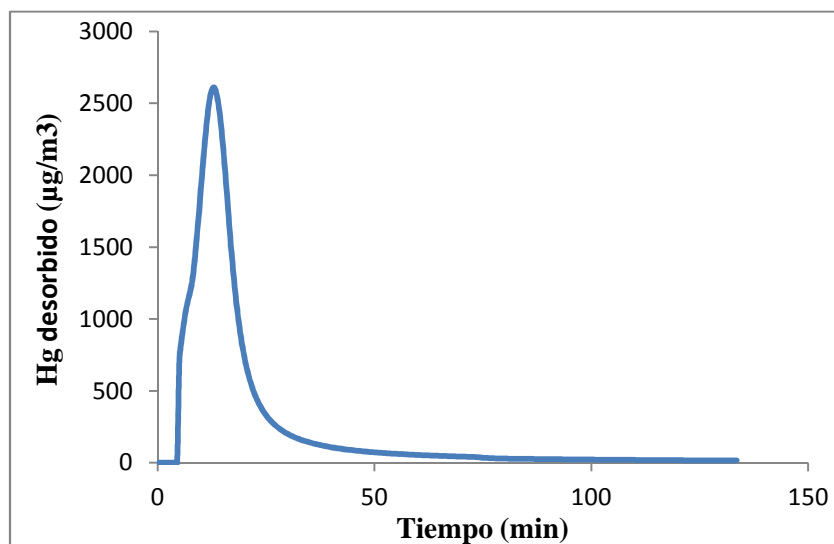
Uno de los inconvenientes de realizar la regeneración a 220 °C es que no se consigue desorber todo el mercurio retenido en el sorbente. Tal como se ha explicado anteriormente, a 220 °C sólo se libera el mercurio amalgamado ya que el mercurio quimisorbido se mantiene unido a los grupos funcionales del soporte. Por lo tanto, en la primera retención que realiza el sorbente, la cantidad de mercurio que se retiene es la suma del mercurio amalgamado y quimisorbido. Posteriormente, en los sucesivos ciclos, el sorbente sólo puede amalgamar el Hg, ya que los sitios de quimisorción ya están ocupados.

De esta manera, en los ciclos de retención-regeneración, la evaluación de los sorbentes se basó en comprobar que, después de la primera regeneración, su comportamiento se mantenía más o menos constante, tanto en valores de cantidad de Hg retenido como de eficacia. Este hecho indica que los sorbentes preparados son regenerables en las condiciones estudiadas.

De todas las temperaturas de retención estudiadas, se ha tomado 75 °C para hacer los ciclos de retención-regeneración. Esto es debido a que con esta temperatura se han alcanzado las mayores capacidades de retención tanto en los sorbentes de alta concentración como en los de oro coloidal.

## 5.2 Ciclos de retención-regeneración

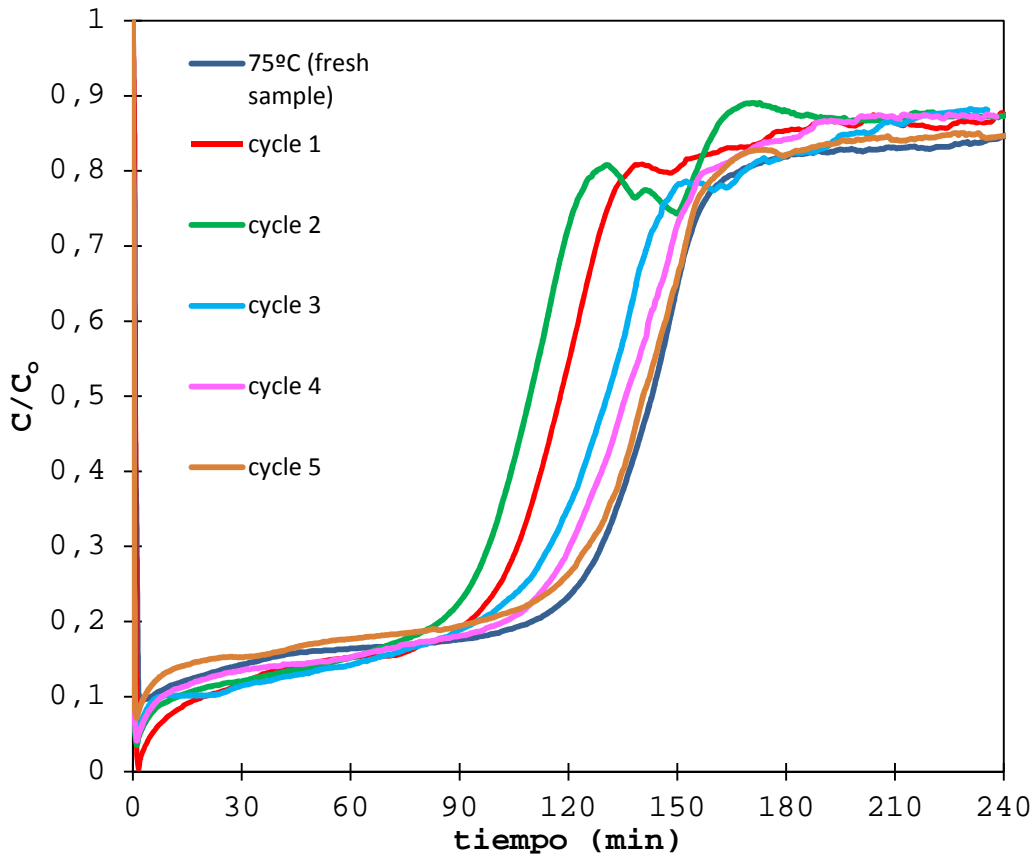
Los ciclos de retención-regeneración se realizan una vez que se conoce tanto la temperatura que maximiza la capacidad de retención (75 °C) como la temperatura con la que se consigue un óptimo de desorción de mercurio (220°C). Esta última temperatura se mantiene durante 2 horas para asegurarse una correcta desorción. Para comprobar que este tiempo es suficiente, se realizó un seguimiento de la regeneración, midiendo la cantidad de mercurio que se desorbe a lo largo del tiempo a la temperatura de 220 °C. Tal como se aprecia en la figura 5.2, 2 horas es tiempo suficiente.



*Figura 5.2 Cantidad de mercurio desorbido a 220 °C a lo largo del tiempo*

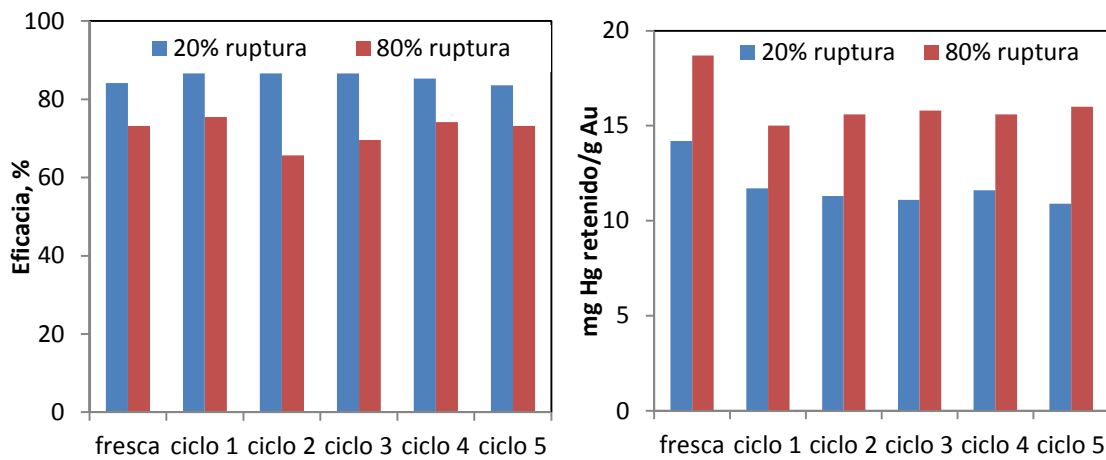
En esta memoria se han realizado estos ciclos para el caso de los sorbentes de alta concentración. En la figura 5.3 se muestran tanto la curva de ruptura inicial como las obtenidas tras cada uno de los procesos de regeneración del sorbente de alta concentración.

Como se puede observar, a pesar de que no se consiguen los mismos resultados que en el caso de la retención inicial, los procesos de amalgamación posteriores son bastante similares y en todos ellos se consigue un grado de saturación muy parecido.



**Figura 5.3** Curvas de ruptura para un sorbente de alta concentración en la retención inicial y en cada uno de los ciclos de retención-regeneración.

La figura 5.4 muestra la capacidad de retención de Hg y la eficacia del sorbente a lo largo de múltiples ciclos de retención-regeneración.



**Figura 5.4** Eficacia y capacidad de retención de mercurio para sorbentes de alta concentración a lo largo de varios ciclos de retención-regeneración

La eficacia de retención de Hg se mantiene casi invariable a lo largo de los ciclos, lo que indica que el sorbente no sufre cambios significativos después de la regeneración. Por otra parte, la cantidad de Hg retenido disminuye ligeramente después de la primera regeneración y se mantiene a lo largo de los ciclos.

Tal como se ha explicado en el apartado 5.1, el Hg quimisorbido permanece en el sorbente después de la regeneración a 220 ° C. Esto significa que este Hg no podrá quimisorberse durante los ciclos posteriores a la primera regeneración ya que los sitios de quimisorción están ya ocupados. Este hecho podría explicar la ligera pérdida que sufre la capacidad de retención de Hg después de la primera regeneración. Después de dicha primera regeneración, la cantidad de Hg retenida durante los ciclos posteriores es bastante similar debido a que la capacidad de amalgamación se mantiene.



## 6 Conclusiones y trabajo futuro

### 6.1 Conclusiones

Tras observar y analizar los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Máster, las conclusiones del mismo 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. El procedimiento para la preparación de este tipo de sorbente se basa en la reducción directa de una sal de Au sobre un monolito de carbono sin la adición de productos químicos, lo que representa una novedad respecto al método de oro coloidal.
- Se ha conseguido una elevada capacidad de retención de mercurio por parte de los sorbentes de alta concentración obtenidos. Se ha alcanzado un máximo de retención de 18,8 mg de Hg / g de Au depositado, con la utilización de una pequeña cantidad de oro, 0,11 % en peso.
- En el caso de oro coloidal, se han conseguido retenciones máximas de 19,8 mg de Hg / g de Au depositado a una temperatura de 75°C, con la utilización de una menor cantidad de oro que en el caso anterior, 0,04 % en peso.
- En este trabajo se ha realizado un estudio de la temperatura de retención (50-150 °C) y como ésta afecta tanto a la capacidad de retención de los sorbentes como a su eficacia. Se ha comprobado que 75 °C es la temperatura a la que se consiguen mejores resultados. Sin embargo, con las otras temperaturas estudiadas también se consiguen buenos resultados por lo que, también serían adecuadas para la retención de mercurio. Esto permitiría situar el sorbente en diferentes lugares de una central térmica de carbón.
- Mediante XRD, se ha comprobado que ni el tratamiento reductor ni el proceso de amalgamación modifican la estructura cristalográfica del oro.
- Se han regenerado los sorbentes de alta concentración, consiguiendo que la capacidad de retención de mercurio no se vea afectada de manera significativa.

### 6.2 Trabajo futuro

- Aplicar las metodologías de deposición de oro a soportes cerámicos revestidos de material carbonoso, materiales resistentes térmicamente con los que se conseguiría una superficie más uniforme, con la impregnación de una capa carbonosa fina.
- Mejorar las metodologías de deposición actuales para tratar de conseguir disminuir el tamaño de las nanopartículas de oro.
- Modificar la atmósfera en la que se produce la retención de mercurio para aproximarla a una atmósfera que contenga los gases reales de emisión en la combustión del carbón (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl...).



## 7 Bibliografía

1. Scala, F., Anacleria, C., Cimino, S. Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas. *Fuel*, (0)
2. Diamantopoulou, I., Skodras, G., Sakellaropoulos, G. P. (2010). Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components. *Fuel Processing Technology*, 91(2), 158-163.
3. Nowakowski, R., Kobiela, T., Wolfram, Z., Duś, R. (1997). Atomic force microscopy of AuHg alloy formation on thin au films. *Applied Surface Science*, 115(3), 217-231.
4. Sjostrom, S., R. Chang. (2003). Development and Demonstration of Mercury Control by Adsorption Processes (MerCAP™). *Paper presented at the 2003 EPRI-EPA-NETL-AWMA Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium, 19-22 May*. Washington, District of Columbia.
5. Schaedlich, F. H., Schneeberger, D. R. (1997). Cartridge for Collection of a Sample by Adsorption onto a Solid Surface. U.S. Patent 5660795.
6. Battistoni, C., Bemporad, E., Galdikas, A., Kačiulis, S., Mattogno, G., Mickevičius, S., Olevano, V. (1996). Interaction of mercury vapour with thin films of gold. *Applied Surface Science*, 103(2), 107-111.
7. Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J. (1953). The formation of colloidal gold. *Journal of Physical Chemistry*, 57(7), 670-673.
8. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2), 301-309.
9. Haruta, M., Daté, M. (2001). Advances in the catalysis of au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 427-437.
10. Bond, G., Thompson, D. (1999). Catalysis by gold. *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, 41(3-4), 319-388.
11. Juan, R., Izquierdo, M.T., Rubio, B., Ruiz, C., Ballester, D. (2011). Sorbente regenerable de Au/monolito de carbono para la retención de mercurio elemental en fase gas. Patente ES201132136
12. Muangnapoh, T., Sano, N., Yusa, S., Viriya-empikul, N., Charinpanitkul, T. (2010). Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method. *Current Applied Physics*, 10(2), 708-714.

13. García, E. (2012). Desarrollo y evaluación de sorbentes regenerables basados en Au/C para la captura de mercurio en gases de combustión. *Trabajo Fin de Master*. Universidad de Zaragoza, Spain.
14. Jiang, L., Gao, L. (2003). Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. *Carbon*, 41(15), 2923-2929.
15. Scofield, J. H. (1976). Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137.
16. Izquierdo, M. T., Ballester, D., Juan, R., García-Díez, E., Rubio, B., Ruiz, C. (2011). Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 193(0), 304-310.
17. Rodríguez-Pérez, R., Lopez Anton, M. A., Diaz Somano, M., García, R., Martínez-Tarazona, M. R. (2011). Development of gold nanoparticle-doped activated carbon sorbent for elemental mercury. *Energy Fuels*, 25(5), 2022-2027.
18. Morris, T., Sun, J., Szulczewski, G. (2003). Measurement of the chemical and morphological changes that occur on gold surfaces following thermal desorption and acid dissolution of adsorbed mercury. *Analytica Chimica Acta*, 496(1-2), 279-287.
19. Schimpf, S., Lucas, M., Mohr, C., Rodemerck, U., Brückner, A., Radnik, J., Hofmeister, H., Claus, P. (2002). Supported gold nanoparticles: In-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis Today*, 72(1-2), 63-78.
20. Pradeep, T., Anshup. (2009). Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, 517(24), 6441-6478.
21. Liu, Y., Bisson, T. M., Yang, H., Xu, Z. (2010). Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology*, 91(10), 1175-1197.
22. Nowakowski, R., Pielaszek, J., Duś, R. (2002). Surface mediated Ag-Hg alloy formation under ambient and vacuum conditions—AFM and XRD investigations. *Applied Surface Science*, 199(1-4), 40-51.
23. Schroeder, W. H., Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury—An overview. *Atmospheric Environment*, 32(5), 809-822.
24. Hylander, L. D., Meili, M. (2003). 500 years of mercury production: Global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Science of the Total Environment*, 304(1-3), 13-27.
25. US EPA. (1997). Mercury study report to congress. Fate and Transport of Mercury in the Environment. Volume III.  
(Available: <http://www.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume3.pdf>; accessed 4 September 2012)
26. Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., et al. (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44(20), 2487-2499.

27. US EPA. (2008). Strategy proposal for international actions to address mercury problem- Mercury situation in China. State Environmental Protection Administration of China. Received by UNEP 28. (Available:[http://www.chem.unep.ch/mercury/OEWG1/China\\_response.pdf](http://www.chem.unep.ch/mercury/OEWG1/China_response.pdf); accessed: 4 September 2012)
28. Munthe, J., Kindbom, K., Kruger, O., Petersen, G., Pacyna, J. M., Iverfeldt, Å. (2001). Emission, deposition, and atmospheric pathways of mercury in Sweden. *Water, Air and Soil Pollution*.
29. Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., O'Donnell, J., Torgersen, T. (2002). A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1105-1118.
30. UNEP Chemicals Branch. (2008). The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. Geneva, Switzerland. (Available:[http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/Publications/UNEP\\_GlobalAtmosphericMercuryAssessment\\_May2009.pdf](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/Publications/UNEP_GlobalAtmosphericMercuryAssessment_May2009.pdf); accessed: 4 September 2012)
31. Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., Kikuchi, R. (2008). Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(4), 571-591.
32. Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D. (2006). Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of the Total Environment*, 370(1), 147-156.
33. AMAP. (2005). AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme. Oslo, Norway. (Available:<http://www.amap.no/documents/index.cfm?dirsub=/AMAP%20Assessment%2002%20-%20Heavy%20Metals%20in%20the%20Arctic>; accessed: 4 September 2012)
34. Travnikov, O. (2005). Contribution of the intercontinental atmospheric transport to mercury pollution in the northern hemisphere. *Atmospheric Environment*, 39(39), 7541-7548.
35. Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K., Khan, R. H. (2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20(2), 351-360.
36. FAO/WHO. (2003). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Joint FAO/WHO Committee on Food Additives. *Sixty-first meeting, 10-19 June*. Rome, Italy. (Available:[http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO\\_TRS\\_922.pdf](http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_922.pdf); accessed: 4 September 2012)
37. Aarhus Protocol. (1998). Protocol on Heavy Metals to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Aarhus, Denmark. (Available:<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1998.Heavy.Metals.e.pdf>; accessed: 4 September 2012)

38. UNEP. (2011). Documento de orientación sobre la optimización de procesos dirigidos a reducir las emisiones de mercurio provenientes de la combustión del carbón en centrales eléctricas. Comité Intergubernamental de Negociación. Chiba, Japón.  
(Available:[http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/INC2/INC2\\_18\\_s.pdf](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/INC2/INC2_18_s.pdf); accessed: 4 September 2012)
39. Wang, Y., Huang, Z., Liu, Z., Liu, Q. (2004). A novel activated carbon honeycomb catalyst for simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal at low temperatures. *Carbon*, 42(2), 445-448.
40. Parlamento Europeo. (2001). Directiva 2001/80/CE sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión.
41. Olson, E. S., Crocker, C. R., Benson, S.A., Pavlish, J. H., Holmes, M. J. (2005). Surface compositions of carbon sorbents exposed to simulated low-rank coal flue gases. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(6), 747-754.
42. Srivastava, R. K., Hutson, N., Martin, B., Princiotta, F., Staudt, J. (2006). Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers. *Environmental Science Technology*, 40(5), 1385-1393.
43. Whitum, J. A. (2006). Evaluation of mercury emissions from coal-fired facilities with SCR and FGD systems. *Project Final Report*. CONSOL Energy Inc, USA.
44. Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., Benson, S. A. (2003). Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 82(2-3), 89-165.
45. Kolker, A., Senior, C. L., Quick, J. C. (2006). Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems. *Applied Geochemistry*, 21(11), 1821-1836.
46. Senior, C. L., Helble, J. J., Sarofim, A. F. (2000). Predicting the speciation of mercury emissions from coal-fired power plants. *Paper presented at the Conference on Air Quality II: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter, 19-21 September*. McLean, Virginia.
47. Nakajima, F., Hamada, I. (1996). The state-of-the-art technology of NO<sub>x</sub> control. *Catalysis Today*, 29(1-4), 109-115.
48. Gutberlet, H., Schlüten, A., Lienta, A. (2000). SCR impacts on mercury emissions on coal-fired boilers. *Presented at EPRI SCR Workshop, April*. Memphis, Tennessee.
49. Yang, H., Pan, W. (2007). Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 181-184.
50. Lee, C. W., Srivastava, R. K., Ghorishi, S. B., Karwowski, J., Hastings, T. W., Hirschi, J. C. (2006). Pilot-scale study of the effect of selective catalytic reduction catalyst on mercury speciation in Illinois and Powder River Basin coal combustion flue gases. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(5), 643-649.

51. Senior, C. L. (2006). Oxidation of mercury across selective catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(1), 23-31.
52. Li, Y., Murphy, P. D., Wu, C. Y., Powers, K. W., Bonzongo, J. C. J. (2008). Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas. *Environmental Science Technology*, 42, 5304-5309.
53. Kamata, H., Ueno, S. S., Naito, T., Yukimura, A. (2008). Mercury oxidation over the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> commercial SCR catalyst. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47(21), 8136-8141.
54. Liu, Y. (2009). Zeolite-supported silver nanoparticles for coal-fired power plant mercury emission control. *PhD Thesis*. University of Alberta, Canada.
55. Jones, A. P., Hoffmann, J. W., Smith, D. N., Feeley, T. J., Murphy, J. T. (2007). DOE/NETL's phase II mercury control technology field testing program: preliminary economic analysis of activated carbon injection. *Environmental Science Technology*, 41(4), 1365-1371.
56. Hutson, N., Attwood, B., Scheckel, K. (2007). XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon. *Environmental Science Technology*, 41(5), 1747-1752.
57. Dong, J., Xu, Z., Kuznicki, S. (2009). Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications. *Advanced Functional Materials*, 19(8), 1268-1275.
58. Dong, J., Xu, Z., Kuznicki, S. (2009). Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents. *Environmental Science Technology*, 43(9), 3266-3271.
59. Mendioroz, S., Guijarro, M., Bermejo, P., Munoz, V. (1999). Mercury retrieval from flue gas by monolithic adsorbents based on sulfurized sepiolite. *Environmental Science Technology*, 33(10), 1697-1702.
60. Panagiotou, T., Morency, J. R., Senior, C. L. Zeolite-based mercury sorbent-laboratory testing and modeling, Prepr. DiV. *Fuel Chem. Am. Chem. Soc*, 45, 426-430.
61. Morency, J., Panagiotou, T., Senior, C. L. (2000). Laboratory duct injection of a zeolite-based mercury sorbent. *Paper presented at the 93<sup>rd</sup> Air & Waste Management Association Annual conference and Exhibition, 18-22 June*. Salt lake City, Utah.
62. Simpson, D. (2005). Method of removing mercury from exhaust gases. U.S. Patent 6962617.
63. Richardson, C. F., Aljoe, W. (2005). Evaluation of MerCAP™ for Power Plant Mercury Control Quarterly Technical Progress Report. URS Group, Inc. and DOE/NETL.
64. Levlin, M., Ikavalko, E., Laitinen, T. (1999). Adsorption of mercury on gold and silver surfaces. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 365(7), 577-586.

65. Sabri, Y. M., Ippolito, S. J., Tardio, J., Atanacio, A. J., Sood, D. K., Bhargava, S. K. (2009). Mercury diffusion in gold and silver thin film electrodes on quartz crystal microbalance sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(1), 246-252.
66. Yan, T. Y. (1994). A novel process for hg removal from gases. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33(12), 3010-3014.
67. Liu, Y., Kelly, D. J. A., Yang, H., Lin, C. C. H., Kuznicki, S. M., Xu, Z. (2008). Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal-fired power plant. *Environmental Science Technology*, 42(16), 6205-6210.
68. Long, S., Scott, D., Thompson, R. (1973). Atomic-absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool. *Analytical Chemistry*, 45(13), 2227-2233.



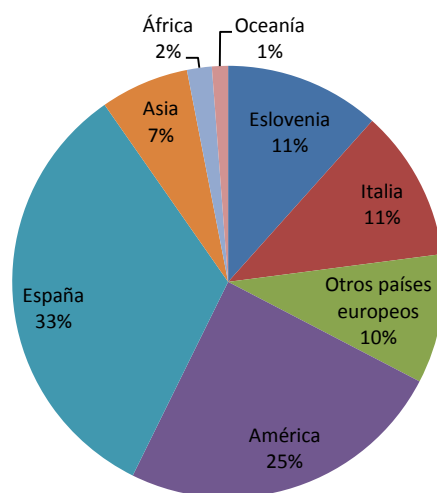
## ANEXO I

### SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCURIO

#### I.1 El mercurio en la naturaleza

El mercurio (Hg) se puede encontrar, de manera natural, en muchos minerales. Tanto él como su principal mena, el cinabrio (HgS), han sido conocidos y utilizados por los seres humanos desde hace más de 2300 años<sup>[23]</sup>. Además, también pueden encontrarse trazas de mercurio en otros minerales como el carbón. Se estima que durante los últimos cinco siglos se han extraído alrededor de un millón de toneladas de Hg metálico de minerales como el cinabrio. Sólo la mitad de dicha cantidad se ha extraído en el último siglo<sup>[24]</sup>.

El yacimiento de cinabrio más importante, conocido hasta la fecha, se encuentra en la comarca de Almadén (España). Se estima que Almadén ha producido aproximadamente la tercera parte del mercurio consumido por la Humanidad<sup>[24]</sup>. La cantidad producida por Almadén es tres veces superior a las producciones de la segunda y de la tercera mina del mundo, Idria (Eslovenia) y Monte Amiata (Italia) respectivamente. En la figura AI.1 se muestra como se ha distribuido mundialmente la producción de mercurio en los últimos 500 años.



**Figura AI.1** Distribución de la producción primaria mundial de Hg en los últimos 5 siglos

El mercurio es un metal líquido, inodoro, plateado, pesado y ligeramente volátil a temperatura ambiente, con un peso atómico de 200.59 g/mol. En estado sólido es blanco, dúctil y maleable.

Su símbolo Hg se tomó de su nombre en latín: hydrargyrum, que significa plata líquida. Su número atómico es el 80. El mercurio se engloba dentro de los metales de transición y, junto con el cadmio y el cinc, se ubica en el grupo IIB de la tabla periódica. Además, es el único metal conocido que se encuentra en estado líquido bajo condiciones estándar tanto de presión (1 atmósfera) como de temperatura (0°C). Es un metal mal conductor del calor comparado con otros metales, aunque no es mal conductor de la electricidad

El mercurio es capaz de formar aleaciones con los siguientes metales nobles: oro, plata, platino y paladio. Dichas aleaciones reciben el nombre de amalgamas.

El mercurio puede presentarse en la naturaleza en tres estados de oxidación:  $\text{Hg}^0$  (metálico),  $\text{Hg}_2^{2+}$  (mercurioso) y  $\text{Hg}^{2+}$  (mercúrico). Sus propiedades varían en función del estado de oxidación en que se encuentre. Los compuestos de mercurio más comunes en la naturaleza son las especies inorgánicas como  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg(OH)}_2$ ,  $\text{HgS}$ , las especies de metilmercurio como  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  o  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  y, en menor proporción, otros compuestos organometálicos como el dimetilmercurio o el fenilmercurio <sup>[25]</sup>. Los compuestos de mercurio forman moléculas no disociadas en fase acuosa y presentan bajos valores de solubilidad. Una excepción es el  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ , que debido al grupo hidroxilo que tiene, presenta una elevada capacidad para formar puentes de hidrógeno.

El mercurio es un elemento extremadamente tóxico que se encuentra de manera omnipresente en la naturaleza y que presenta elevados tiempos de residencia en la atmósfera. Además, la exposición a este contaminante, a través de la inhalación o/y la ingestión puede suponer un riesgo para la salud y el medioambiente.

## **I.2 Consumo mundial de mercurio**

La minería del oro tanto realizada de manera artesanal como a pequeña escala (ASGM) sigue siendo el principal sector en cuanto a lo que al uso del mercurio se refiere. Debido a la tendencia alcista del precio del oro, el consumo de mercurio va en aumento y es la principal fuente antropogénica secundaria que emite mercurio debido al uso intencionado del mismo. En América del Sur, esta aplicación es la responsable de más del 55 % de las emisiones de mercurio en esta región <sup>[26]</sup>.

Otra aplicación que destaca por la gran cantidad de mercurio utilizado es el uso del cloruro de mercurio como catalizador en la producción del monómero de cloruro de vinilo (VCM). Tal como se observa en la figura AI.2, China destaca en cuanto al uso del mercurio para esta aplicación.

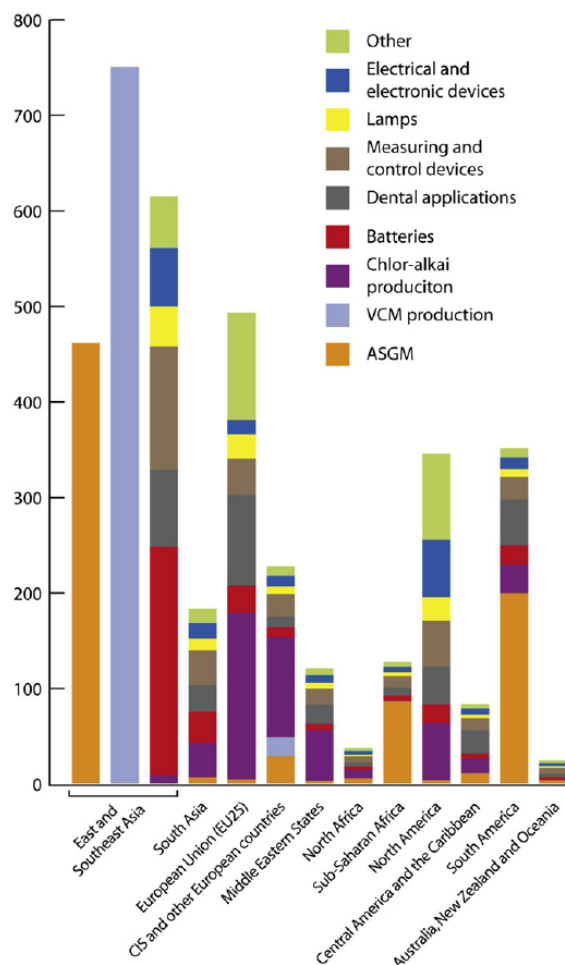
La industria del cloro-álcali es el tercer consumidor de mercurio a nivel mundial. El descenso de su consumo se debe que muchas plantas químicas han cambiado el proceso productivo tradicional, en el que se usa mercurio, por un proceso más eficiente basado en membranas. Recientemente, ciertos gobiernos y organismos internacionales han creado asociaciones con la industria del cloro-álcali para hacer frente, tanto a la gestión del mercurio, como al control de sus emisiones.

Por otra parte, el uso del mercurio en las pilas se va reduciendo con el tiempo, aunque su uso todavía se puede considerar notable. Otra aplicación del mercurio utilizada mundialmente es el uso del mismo en la fabricación de amalgamas dentales. Países como Japón, Suecia y Noruega han aplicado diversas medidas para reducir considerablemente el uso de las amalgamas dentales que contienen mercurio. Además, ciertos países como Estados Unidos están sustituyendo las amalgamas de mercurio por otros materiales compuestos más inocuos.

Dispositivos tales como los termómetros, barómetros y manómetros han sido fabricados, de manera tradicional, con mercurio. Aunque su uso está disminuyendo debido a que, actualmente, existen alternativas libres de mercurio para casi todas las aplicaciones, todavía hay países que mantienen el proceso de fabricación que implica el uso de mercurio. En regiones como Europa, el cambio hacia alternativas libres de mercurio se está reforzando por una legislación cada vez más restrictiva. Por ejemplo, en la unión Europea, desde Abril del 2009, está prohibido tanto

vender como fabricar termómetros de mercurio. Sin embargo todavía queda mucho por hacer. Se estima que en 2004 se utilizaron más de 270 toneladas de mercurio en la fabricación de termómetros y tensiómetros siendo China el país responsable de aproximadamente el 80-90% de la producción total<sup>[27]</sup>.

Existen muchos tipos de lámparas que contienen mercurio en su composición. Los esfuerzos actuales de la industria van encaminados a reducir la cantidad utilizada. Actualmente existen alternativas libres de mercurio como los LED (diodos emisores de luz) aunque la mayoría de sus aplicaciones están aún muy limitadas y / o son bastante caras. Sólo en China, se estimó que el mercurio utilizado en la fabricación de lámparas rondó las 55 toneladas para 2004<sup>[27]</sup>.



**Figura AI.2** Consumo mundial de mercurio (en toneladas) durante el año 2005 (3798 toneladas) por sector y por región<sup>[26]</sup>

En Europa, debido a la Directiva RoHS (restricción del uso de determinadas sustancias peligrosas en equipos eléctricos y electrónicos) se están diseñando sustitutos para dispositivos tales como los interruptores de mercurio y los relés. Debido a ello, el consumo de mercurio, en esta aplicación, se ha reducido sustancialmente en los últimos años. También existen iniciativas similares en lugares como Japón, China y California.

En la figura AI.2, la categoría “Otros” engloba el uso del mercurio y sus compuestos en aplicaciones tan diversas como pesticidas, fungicidas, productos químicos de laboratorio, productos farmacéuticos, cosméticos, conservantes en las pinturas, y usos culturales, rituales, y en medicina tradicional.

En la mayoría de los casos está previsto que el consumo de mercurio haya disminuido en el año 2015. No obstante, no se puede esperar una gran disminución del consumo de mercurio en la minería aurífera artesanal ni en la producción de monómero de cloruro de vinilo (VCM), a pesar de los pasos iniciales dados por el Gobierno de China en esta última aplicación.

### **I.3 Fuentes de emisión del mercurio a la atmósfera**

Antes de analizar las consecuencias derivadas de las emisiones de mercurio, es importante conocer las distintas fuentes de emisión existentes, tanto naturales como antropogénicas.

La cantidad de mercurio emitido de manera natural se mantiene bastante constante a lo largo de los años. Las fuentes naturales de emisión de mercurio son los volcanes, la volatilización desde superficies terrestres y acuáticas, la degradación de los minerales y los incendios forestales. Cabe remarcar que las emisiones de origen natural presentan generalmente la forma de mercurio elemental.

Sin embargo, las liberaciones actuales de mercurio de superficies, tanto terrestres como acuáticas, no son exclusivamente naturales, sino que, un cierto porcentaje procede de deposiciones anteriores de mercurio debido a fuentes antropogénicas. Esto dificulta sobremanera la estimación de las emisiones naturales de mercurio.

A partir de la época industrial, al mercurio emitido debido a causas naturales hay que añadirle el mercurio proveniente de actividades antropogénicas. Varios estudios anteriores<sup>[28, 29]</sup> sugieren que las actividades antropogénicas han multiplicado los niveles de mercurio en la atmósfera aproximadamente por un factor de 3. Incluso, alrededor de las regiones más industrializadas, el factor puede llegar a un valor de 10<sup>[24]</sup>. En la figura AI.3 se muestra los diagramas de flujo que Lamborg et al<sup>[29]</sup> estimaron para las eras preindustrial y la época actual (basado en datos de 2001).

Tal como se precia en la figura AI.3, en la época preindustrial todas las emisiones eran debidas a procesos naturales.

Por lo tanto, las emisiones debidas a fuentes antropogénicas son mayoritarias. Existen dos tipos fundamentales de fuentes antropogénicas denominadas primarias y secundarias. Las fuentes antropogénicas primarias son aquellas en las que el mercurio de origen geológico se libera al medio ambiente como un subproducto del propio proceso. Esta liberación se puede deber tanto a la minería como a la extracción y quema de combustibles fósiles que contienen mercurio en su composición. En el caso de la combustión de combustibles fósiles el mercurio se emite de forma no intencionada como subproducto debido a que éste se encuentra presente en la materia prima utilizada.

Las fuentes antropogénicas secundarias son aquellas en las que las emisiones de mercurio se deben al uso deliberado del mismo. Este tipo de fuentes han sido descritas en el apartado I.2 del presente anexo.

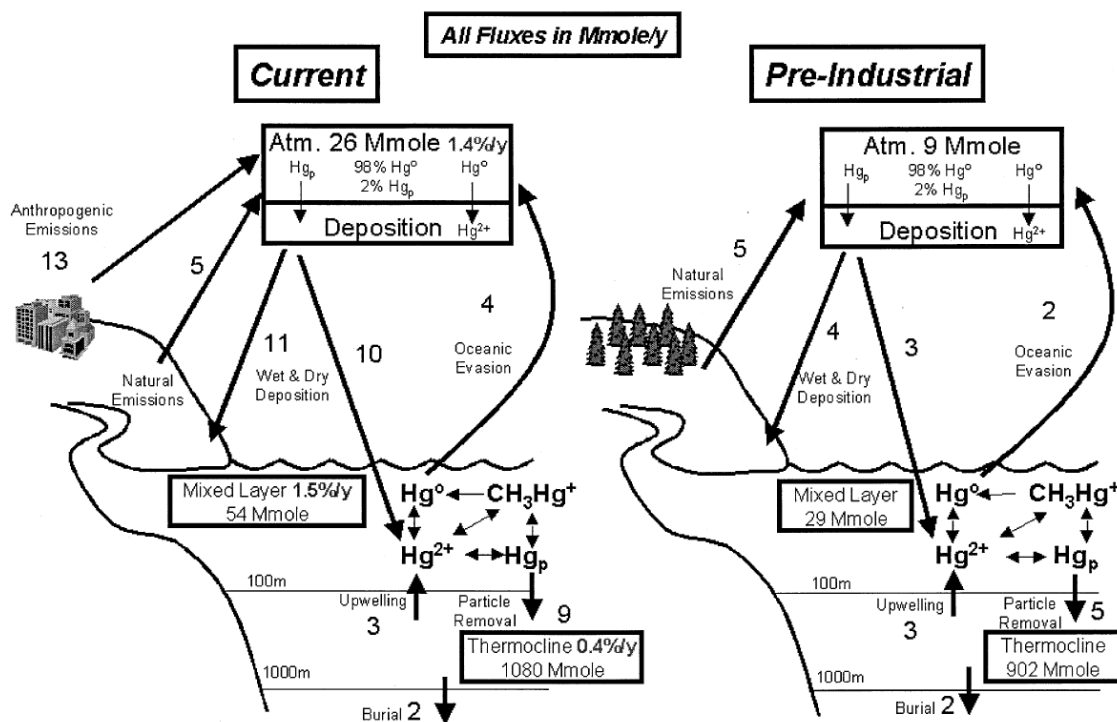


Figura AI.3 Diagramas de flujo de mercurio de las era pre y post industrial<sup>[29]</sup>

De todos los tipos de fuentes, aquellas que emiten una mayor cantidad de mercurio a la atmósfera son las emisiones provenientes de la combustión del carbón o del petróleo, de la producción de arrabio o de acero, de la producción de metales no ferrosos, de la producción de oro a diversas escalas y de la producción de cemento. En la figura AI.4 se resumen la cantidad de emisiones que se asocian a las diversas actividades antropogénicas.

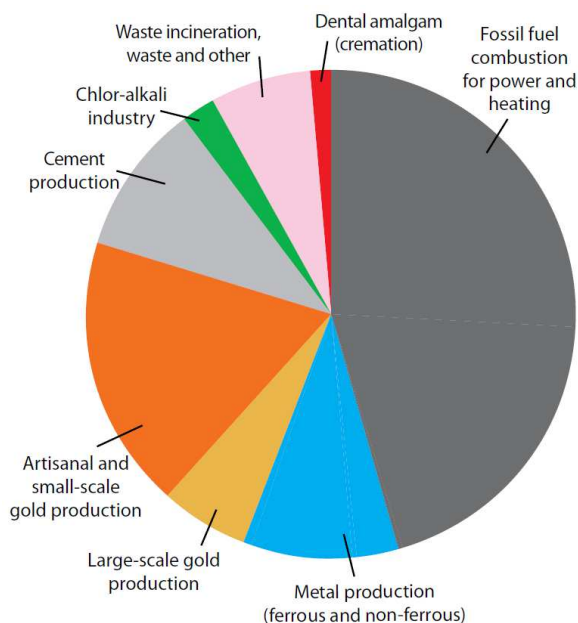
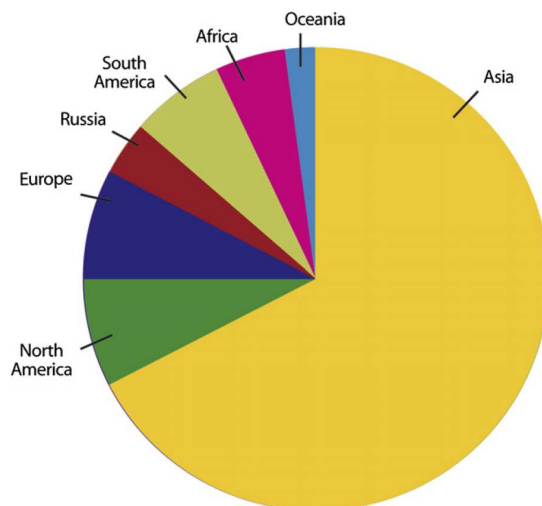


Figura AI.4 Distribución porcentual de las emisiones globales de mercurio debidas a distintas fuentes antropogénicas en 2005<sup>[30]</sup>

Globalmente, tal como puede observarse en la figura AI.4, la combustión de combustibles fósiles, para producir tanto electricidad como calor, es la principal fuente de emisión de mercurio a la atmósfera. Actualmente, el carbón es la mayor fuente de energía a nivel mundial y continuará siéndolo hasta la mitad del siglo XXI<sup>[31]</sup>.

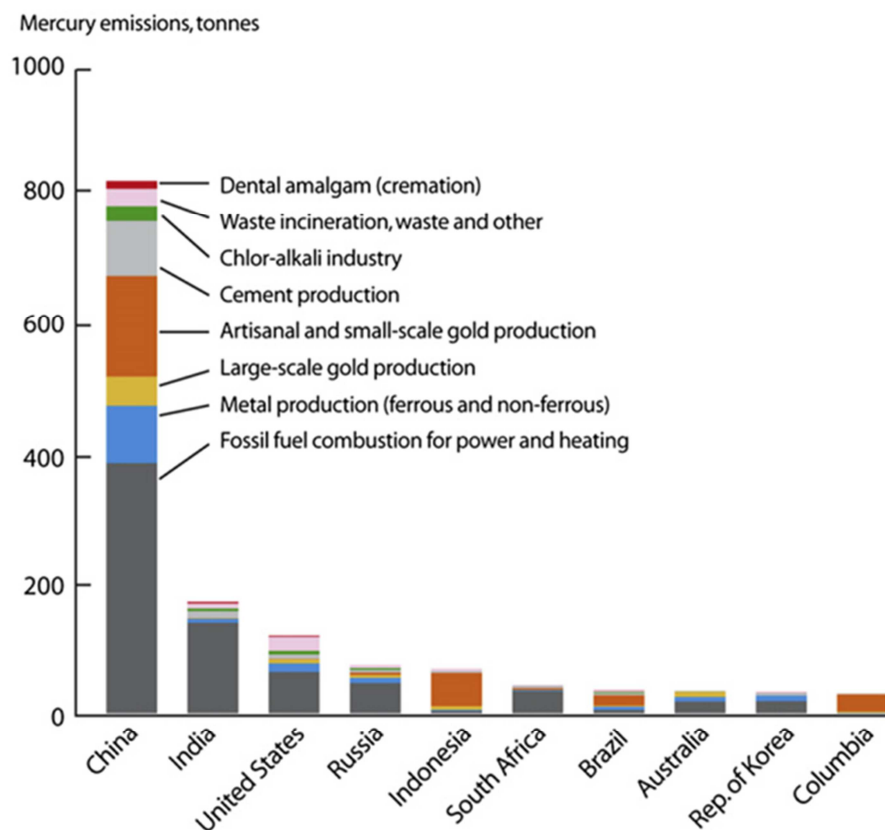


**Figura AI.5** Distribución porcentual de las emisiones globales de mercurio en distintas regiones (2005)  
[30]

La figura AI.5 muestra el desglose de las emisiones de mercurio a la atmósfera por continente. Claramente se puede observar que, en el año 2005, los países asiáticos fueron los responsables de alrededor del 67% de las emisiones mundiales de mercurio procedentes de fuentes antropogénicas, seguidos por América del Norte y Europa. Rusia presentó una contribución cercana al 4% de las emisiones globales. Dicho país se considera por separado ya que posee territorios tanto en Europa como en Asia.

Además, en la figura AI.6 se muestran los 10 países que mayor cantidad de mercurio emiten y su desglose sectorial. China, con sus más de 2000 plantas de combustión de carbón, es, ampliamente, el mayor emisor individual de mercurio del mundo.

La mayoría de emisiones antropogénicas son emitidas en forma de mercurio elemental. En este estado, el mercurio es muy volátil y puede desplazarse largas distancias arrastrado por las masas de aire. El tiempo de permanencia del mercurio elemental en la atmósfera puede variar de unos meses hasta aproximadamente un año, por lo tanto, las emisiones generadas en un determinado continente pueden tener su impacto en otros continentes. Esto hace que el mercurio sea considerado como un contaminante global. Tanto el mercurio oxidado como el mercurio asociado al material particulado, tienen una vida atmosférica más corta que la del mercurio elemental y se depositan en un radio menor. Cabe mencionar, que a pesar de las diversas formas que puede adoptar el mercurio cuando entra en la atmósfera, casi todas ellas se depositan como  $Hg^{2+}$ .



**Figura AI.6** Emisiones de mercurio a la atmósfera por sectores de los 10 países que mayor cantidad de mercurio emitieron en el año 2005<sup>[30]</sup>

En el año 2000, Europa hizo una estimación acerca de las emisiones totales de las especies de mercurio que emitían los 10 países europeos más contaminantes<sup>[32]</sup>.

Tal como se aprecia en la tabla AI.1, Rusia (la parte de su territorio que se encuentra en Europa) es el país europeo que más mercurio emitió a la atmósfera durante el año 2000, contribuyendo con cerca del 27 % del total. Dicho país estuvo seguido de Polonia, Alemania, España, Ucrania, Francia, Italia y el Reino Unido. La mayoría de estos países utilizan el carbón como una de las principales fuente de energía con el fin de satisfacer las demandas tanto de electricidad como de calor.

Además puede observarse que la especie de mercurio emitida mayoritariamente es el mercurio elemental, con un porcentaje cercano al 61 %. En casi todas las fuentes de emisión, el mercurio elemental es la especie que más contribuye a las emisiones totales de mercurio. La única excepción es en la eliminación de residuos ya que, debido al alto contenido en cloro de los mismos, favorece la oxidación del mercurio y, por lo tanto, la especie emitida mayoritariamente en este caso es el mercurio oxidado. También, otro factor que influye en que el mercurio elemental sea la especie mayoritaria es que los dispositivos de control utilizados actualmente para evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera de las plantas de combustión del carbón (fuente de emisión mayoritaria), son capaces de retener tanto el mercurio oxidado como el mercurio particulado, pero no hay técnicas desarrolladas que retengan o eliminen el mercurio elemental.

**Tabla AI.1** Emisiones totales de mercurio y estimación de sus especies en los 10 países europeos más contaminantes durante el año 2000<sup>[32]</sup>

País	Total	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg part
Rusia (Parte europea)	66,1	42,1	20,8	3,2
Polonia	25,6	13,2	9,9	2,5
Alemania	23,4	13,7	7,7	2,1
España	23,0	15,4	6,0	1,6
Ucrania	16,3	10,2	5,3	0,9
Francia	15,0	9,7	4,1	1,2
Italia	9,8	6,2	2,8	0,8
Reino Unido	8,5	5,6	2,4	0,6
Yugoslavia	7,1	4,3	2,2	0,6
Rumanía	5,0	2,5	2,0	0,5
<b>Total Europa</b>	<b>239,3</b>	<b>146,3</b>	<b>75,7</b>	<b>17,2</b>

#### I.4 Impactos derivados de la emisión de mercurio

Tal como se ha comentado anteriormente, el mercurio tiene un elevado tiempo de residencia en la atmosfera; por lo tanto, el mercurio emitido en regiones industrializadas puede llegar a otros continentes o, incluso, a ecosistemas sensibles en lugares remotos como el Ártico<sup>[33]</sup>. Estudios anteriores<sup>[34]</sup> estimaron que del total de deposiciones anuales que se producen en Europa, alrededor del 40% provienen de regiones externas, incluyendo un 15% de Asia y un 5% de América del Norte.

Generalmente, las concentraciones de mercurio en el aire son demasiado bajas como para representar un riesgo para la salud humana. El problema se potencia cuando el mercurio se deposita y es asumido por el ecosistema, tanto por la hidrosfera como por la geosfera.

Durante la deposición en el suelo, las distintas especies de Hg pueden sufrir un amplio abanico de reacciones tanto químicas como biológicas. Por otra parte, el mercurio también puede depositarse sobre medios acuáticos directamente desde la atmósfera. Esto puede realizarse por vía húmeda, por vía seca o por acción de la lluvia.



En los ambientes acuáticos, el mercurio inorgánico, procedente de las emisiones, es microbiológicamente transformado en un compuesto orgánico lipófilo denominado metilmercurio (MeHg). Este compuesto orgánico es capaz tanto de concentrarse en el organismo (bioacumulación) como de concentrarse a sí mismo en las cadenas alimentarias (biomagnificación). Por lo tanto, esto implica graves consecuencias para el ser humano ya que se encuentra en lo alto de la cadena trófica. De todas las formas que puede presentar el mercurio, su forma orgánica (MeHg) es la más tóxica para el organismo<sup>[35]</sup>.

Se ha concluido que especies como el atún y depredadores superiores experimentan la mayor exposición al MeHg<sup>[33]</sup>. En la tabla AI.2 se muestra el nivel de mercurio que presentan ciertas especies comerciales de pescado y de marisco<sup>[35]</sup>.

**Tabla AI.2** Niveles de mercurio existentes en especies de pescado y marisco comerciales<sup>[35]</sup>

<b>Especie</b>	<b>Concentración media de mercurio (ppm)</b>
Grupo de muy alto riesgo	
Tiburón	0,99
Pez espada	0,97
Grupo de alto riesgo	
Atún (fresco/congelado)	0,38
Mero	0,55
Langosta	0,31
Caballa	0,45
Grupo de riesgo medio	
Lubina	0,27
Carpa	0,14
Bacalao negro	0,22

La principal fuente de exposición de los humanos al metilmercurio es el consumo de pescado, marisco y moluscos. Otra fuente de exposición importante es el consumo de animales que, a su vez, se hayan alimentado de pescados contaminados.

Un Comité Mixto de Expertos en Aditivos y Contaminantes Alimentarios pertenecientes a los organismos internacionales de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS), establecieron una ingesta semanal tolerable provisional (PTWI) para el mercurio total de 5 µg/kg de peso corporal y semana, de la que no más de 1,6 µg/kg de peso corporal y semana corresponden a metilmercurio<sup>[36]</sup>.

Una vez consumido el MeHg, éste se absorbe casi por completo en la sangre y se distribuye a todos los tejidos, incluyendo el cerebro. Por lo tanto, el MeHg es un neurotóxico muy peligroso que puede causar efectos neurológicos importantes como la reducción del coeficiente intelectual de los niños. En la tabla AI.3, se muestran los efectos que conlleva la exposición a pequeñas dosis de mercurio, tanto para adultos como para niños.

**Tabla AI.3** Efectos que presenta la exposición a dosis bajas de mercurio en varios organismos<sup>[35]</sup>

<b>Sistema nervioso</b>	
Adulto	Pérdida de memoria incluyendo la enfermedad del Alzheimer como demencia, déficit de atención, hipoestesia, ataxia, disartria, deterioro de la audición y de la visión, alteración sensorial, aumento de la fatiga
Niños y bebés	Déficit en el habla (retraso) y en la memoria, déficit de atención, autismo
<b>Sistema motor</b>	
Adulto	Alteración de la motricidad fina, disminución de la fuerza muscular, incremento del cansancio
Niños y bebés	Retraso en aprender a andar
<b>Sistema renal</b>	Aumento de los niveles plasmáticos de creatinina
<b>Sistema cardiovascular</b>	Alteración de la homeostasis cardiovascular normal
<b>Sistema inmunitario</b>	Disminuye la inmunidad general del cuerpo, exagera tanto el lupus como la autoinmunidad, esclerosis múltiple, tiroiditis autoinmune o eccema atópico
<b>Sistema reproductor</b>	Disminuye tasa de fertilidad de hombres y mujeres, favorece el nacimiento de bebés anormales

Este contaminante también puede pasar fácilmente a través de la placenta hacia el feto y su cerebro. Debido a ello, las mujeres en edad fértil son consideradas como el grupo de población de mayor riesgo.

### **I.5 Protocolos y normativa internacional sobre el mercurio**

Debido a su alta movilidad natural, el mercurio se considera un contaminante global y, debido a ello, se requiere de una acción internacional para reducir tanto los niveles de mercurio en el medio ambiente como la exposición de las personas a este metal.

El 22 de Marzo de 1982 se aprueba la Directiva 82/176/CEE en la que se establecen los valores límite y se fijan los objetivos de calidad tanto para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos.

Posteriormente se crea el Protocolo de Aarhus que regula la contaminación causada por los metales pesados, aunque se centra en el cadmio, plomo y mercurio. Este Protocolo se aprueba en 1998 en Aarhus (Dinamarca). Este protocolo fue firmado por 36 países incluyendo la Unión Europea, Canadá y Estados Unidos. El objetivo del Protocolo de Aarhus es controlar las emisiones provocadas por las actividades antropogénicas, sujetas a transporte aéreo transfronterizo a gran distancia. Además, también intenta buscar tecnologías de eliminación y posibles límites de emisión para las centrales térmicas. Este tratado entró en vigor el 30 de octubre de 2001.

En el 2001, gracias a la decisión N° 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, el mercurio se incluye dentro de la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Además, el mercurio está incluido dentro del Protocolo de la Convención sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia (LRTAP), que entró en vigor en 2003.

En el año 2005, se aprueba la directiva IPPC que establece que sean los propios miembros de la Unión europea los que decidan los límites de emisión, tanto en sistemas acuáticos como en la atmósfera, dentro de su territorio. Además, esta directiva también fija límites de uso del mercurio en materiales que tengan este metal en su composición: instrumentos de medida, cosméticos, baterías, pesticidas...

En mayo del 2006, se aporta información adicional acerca de las tecnologías emergentes para la retención del mercurio (BATs, Best Available Techniques) y se establecieron valores límites de emisión (ELVs, Emission Limit Values) para algunas fuentes, para las que no se habían especificado ELVs en el documento inicial. En el caso del mercurio dentro del sector de la combustión de combustibles fósiles, se propuso la inyección de carbón activado impregnado con aditivos como la técnica emergente más importante. Para los procesos de combustión de combustibles fósiles, se fijó un rango de valores límites de emisión comprendido entre los 10 y los 200  $\mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ <sup>[37]</sup>.

En 2008 y mediante el reglamento (CE) n° 1102/2008, Europa prohíbe las exportaciones de mercurio metálico y de ciertos compuestos y mezclas de mercurio procedentes de la Unión Europea y exige que el mercurio procedente de determinadas actividades industriales se debe

almacenar en condiciones que garanticen la seguridad de la salud humana y del medio ambiente. Las actividades industriales afectadas son por esta última exigencia son: la industria del sector cloroalcalino, la limpieza de gas natural, las operaciones de minería y fundición de minerales no férricos y la extracción de mineral de cinabrio en la Unión Europea. Este reglamento entró en vigor el 15 de marzo de 2011.

Debido a los riesgos que supone el mercurio tanto para el ser humano como para el medio ambiente, este metal está en la agenda del Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) desde el año 2002. Dentro de los objetivos principales del PNUMA se encuentra la obtención tanto de la mejor información disponible acerca de las emisiones de mercurio a la atmósfera como de sus tendencias y los factores que las determinan. El PNUMA cooperó con el Programa de Vigilancia y Evaluación del Artico (AMAP) para obtener una evaluación acerca de las emisiones de mercurio. Los resultados de dicha evaluación se presentaron en la reunión realizada del PNUMA de Febrero de 2009<sup>[30]</sup>. Durante esta reunión, el PNUMA acordó un proceso para elaborar un instrumento mundial jurídicamente vinculante sobre el mercurio con la idea de que éste fuera implementado en el año 2013.

El 24 de Noviembre del 2010, se aprueba la Directiva europea 2010/75/UE sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) en la que se establece un valor de emisión medio de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> a lo largo de un período de muestreo de un mínimo de 30 minutos y un máximo de 8 horas. Pero este límite sólo está fijado para las instalaciones incineradoras de residuos.

A pesar de que la combustión de los combustibles fósiles es la fuente principal de emisiones de mercurio que, todavía no existe un acuerdo global que las controle y parece que alcanzarlo va a ser muy complicado.

Hoy en día, Estados Unidos es el único país que regula todas las fuentes de emisión de mercurio mediante "The Clean Air Mercury Rule". Dicha legislación entró en vigor este mismo año, el 19 de Abril del 2012 y tiene como objetivo reducir 38 toneladas por año hasta 2017, a partir del cual reducir 18 toneladas por año, lo que implica una reducción del 70% las emisiones de mercurio en el año 2020.

## ANEXO II

### TÉCNICAS DE CONTROL DE LAS EMISIONES DE MERCURIO EN CENTRALES TÉRMICAS

En los gases de combustión, el mercurio puede presentarse en forma elemental ( $\text{Hg}^0$ ), oxidada ( $\text{Hg}^{2+}$ ) o formando partículas ( $\text{Hg}_p$ )<sup>[2]</sup>. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar tecnologías efectivas y de bajo coste para la captura de mercurio que permitan que las plantas de combustión de carbón se anticipen a la futura legislación europea en la que se fijarán unos límites de emisión de mercurio.

El mercurio oxidado y particulado es capaz de retenerse en los sistemas de limpieza de gases presentes actualmente en las centrales térmicas. Esta tecnología está desarrollada para la eliminación de otros contaminantes pero se puede aprovechar para evitar las emisiones tanto del mercurio oxidado como del mercurio particulado. Por lo tanto, se intenta favorecer, mediante diversos mecanismos, el paso del  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$ .

El mercurio elemental no puede ser capturado por los sistemas de limpieza de gases actuales y; por lo tanto, deben utilizarse tecnologías específicas para su captura.

Este tipo de tecnologías, desarrolladas para disminuir las emisiones de mercurio en las centrales térmicas, pueden establecerse antes o después de la combustión.

#### II.1 Técnicas de control previas a la combustión

Las técnicas de control previas a la combustión son técnicas preventivas que intentan evitar la liberación del mercurio a los gases de combustión.

La primera opción es el acondicionamiento del carbón. La base de este acondicionamiento es la reducción de cenizas que contienen trazas de mercurio. Para ello se utilizan molinos, tamizadores y separadores magnéticos que pulen y eliminan las impurezas del carbón.

Esta limpieza de cenizas está enfocada principalmente para disminuir las emisiones asociadas al azufre, aunque se conoce que también se consigue disminuir parte de las emisiones de mercurio ( $\text{HgS}$ ), alcanzándose una eficiencia en la retención del 21%.

Otras estrategias previas a la combustión que pueden hacer disminuir las emisiones de mercurio son la selección del carbón, su limpieza y su mezcla tanto con otros carbones, como con combustibles que presenten un menor contenido en mercurio. La selección y mezcla del carbón permite reducir las emisiones alrededor del 80%<sup>[38]</sup>.

#### II.2 Técnicas de control multicontaminante posteriores a la combustión

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) recomienda aumentar la eficacia de la combustión como el mejor método para reducir las emisiones de mercurio. Este tipo de medidas consiguen reducir las emisiones y los residuos, a la vez que aumentan la cantidad de energía obtenida por cada tonelada de carbón.

Una tendencia actual es el desarrollo de sistemas que consigan eliminar simultáneamente varios contaminantes presentes en los gases de combustión. Dicha eliminación simultánea tiene

un gran incentivo económico en comparación con la eliminación de los contaminantes de manera individual<sup>[39]</sup>.

Actualmente es posible utilizar las tecnologías existentes, destinadas al control de otros contaminantes, para reducir las emisiones de mercurio. Dichas tecnologías son los filtros de mangas (FF), los precipitadores electrostáticos (ESP), los desulfuradores (FGD) y la reducción selectiva tanto catalítica (SCR) como no catalítica (SNCR). Además, en algunas situaciones es posible ajustar las variables de operación de estos equipos para maximizar la retención de mercurio.

Aunque la UE no tiene una legislación específica que controle las emisiones de mercurio en las plantas de combustión del carbón, la legislación vigente<sup>[40]</sup> que limita las emisiones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y material particulado ha conseguido una reducción significativa de las emisiones de mercurio a través de sus sistemas de control. Además el uso de estas técnicas para la eliminación de otros contaminantes que no sean específicamente para los que han sido diseñados, no conlleva ningún coste adicional.

### *II.2.1. Filtros de mangas y precipitadores electrostáticos*

En las plantas de combustión del carbón, existen dos tipos de sistemas de control de partículas: los filtros de mangas y los precipitadores electrostáticos. Entre ambos, se puede llegar a eliminar hasta el 99,5 % del material particulado. Estos sistemas se usan ampliamente tanto en los países desarrollados como en los que se encuentran en vías de desarrollo.

El ESP tiene como objetivo principal reducir las emisiones de cenizas volantes generando un campo electromagnético que crea una carga en las partículas. Esto hace que se atraigan hacia la bandeja de recogida donde se acumulan y eliminan.

Considerando el caso del mercurio, el ESP posee una limitada capacidad de retención debido a que mayoritariamente el mercurio a la salida de la caldera se encuentra en fase gas y, debido a las condiciones en las que se produce la combustión, el porcentaje adsorbido por las cenizas volantes no es elevado. Los ESP normalmente pueden eliminar entre el 0 y el 30% del mercurio contenido en los gases de combustión. Además, durante el paso del mercurio a través del ESP, se produce la oxidación de parte del mercurio elemental, Hg<sup>0</sup><sup>[41]</sup>.

El ESP se pueden clasificar en dos tipos diferentes en función de su localización, los que se colocan en lo que se conoce como lado caliente (HS-ESP) y los que lo hacen en el denominado lado frío (CS-ESP).

El precipitador electrostático en el lado frío está localizado después del precalentador de oxígeno y opera en un rango de temperatura de entre 130 °C y 180 °C. Los precipitadores electrostáticos en el lado caliente (HS-ESP) están localizados antes del precalentador de oxígeno donde operan en un rango de temperaturas que va desde los 300 °C hasta los 450 °C.

La captura de mercurio en los ESP es sensible a la temperatura, siendo la eficacia de la captura más alta a las temperaturas más bajas<sup>[42] [43]</sup>. En función del tipo de precipitador utilizado se alcanzan eficacias de retención diferentes, 27 % en el caso de CS-ESP y 4% en el caso de HS-ESP<sup>[44]</sup>. La presencia de inquemados en la ceniza aumenta también la captura del mercurio debido a la adsorción del mercurio oxidado.

En los filtros de manga, el gas de combustión pasa por una tela estrechamente tejida que captura partículas por filtración y otros mecanismos. Estos filtros son más eficaces para el control del mercurio que los ESP, especialmente con los carbones bituminosos, ya que las concentraciones de polvo que se forman sobre el filtro actúan como un reactor de lecho fijo haciendo que el carbón sin quemar aumente la captura del mercurio<sup>[42]</sup>. La captura de mercurio asociada a esos sistemas varía desde un nivel bajo hasta el 90%, dependiendo del carbón y de las condiciones de la combustión<sup>[42]</sup>.

Una diferencia que presenta este tipo de sistemas respecto a los ESP es que estos filtros de manga pueden reducir potencialmente tanto el mercurio elemental como el oxidado.

### *II.2.2. Desulfuradores de gas*

Los desulfuradores de gas o scrubbers se instalan para la eliminación del SO<sub>2</sub> de la línea de gases, utilizando sorbentes en medio acuoso. La captura del mercurio en los sistemas FGD depende de su estado de oxidación, estando favorecida la retención del mercurio oxidado. De esta manera, cualquier condición que aumente la oxidación del mercurio maximizará la captura de mercurio, incluyendo otros contaminantes como el cloro. Concentraciones elevadas de cloro normalmente están relacionadas con concentraciones altas de mercurio oxidado, por ello, ciertos investigadores<sup>[45]</sup> sugieren introducir mezclas de carbones que presenten un contenido de cloro óptimo en su composición (>500 mg Cl/Kg carbón).

Existen dos tipos de desulfuradores, denominados húmedos (WFGD) y secos (DFGD), aunque ninguno de ellos consigue la retención de mercurio elemental, sí que se consigue la eliminación del mercurio oxidado de la línea de gases.

En el caso de los desulfuradores húmedos, el Hg<sup>2+</sup> se absorbe en la disolución de lavado mientras que el mercurio elemental es insoluble y no puede ser capturado. Mediante este tipo de sistemas, se han conseguido eficacias en la retención de hasta el 95% del mercurio oxidado, si bien se puede producir un pequeño aumento del mercurio elemental debido a la reducción del mercurio oxidado por parte del sulfito que contiene el depurador<sup>[46]</sup>.

En el caso de los desulfuradores secos, se utiliza cal para absorber el SO<sub>2</sub> consiguiéndose una retención del 90% del mercurio oxidado. El hecho de utilizar cal implica la generación de material particulado obligando la instalación de un filtro de mangas o un ESP tras el scrubber.

Además, estos procedimientos generan residuos que pueden ser tóxicos o de reutilización limitada debido a la presencia de Hg (yeso retenido en los scrubbers o cenizas volantes en los sistemas de control del material particulado).

### *II.2.3. Reducción selectiva de NO<sub>x</sub>*

La reducción selectiva es una tecnología basada en la reducción química de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental con el apoyo de un agente reductor (generalmente el amoníaco) y con la presencia o no de un catalizador. Por lo tanto, la reducción selectiva puede ser tanto catalítica, SCR, como no catalítica, SNCR. La reducción selectiva se utiliza ampliamente debido a su eficacia, selectividad y viabilidad económica<sup>[47]</sup>.

La reducción catalítica selectiva requiere de la utilización de un agente reductor el cual es inyectado en los conductos de un lecho catalítico. El SCR opera en un rango de temperaturas

comprendido entre los 340 y 450°C. Los catalizadores comúnmente utilizados son óxidos metálicos depositados sobre un soporte. Un ejemplo de catalizador es el dióxido de titanio soportado sobre pentóxido de vanadio ( $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ ). En la superficie del reactor se produce la descomposición de los óxidos de nitrógeno para formar nitrógeno elemental y vapor de agua.

Estudios previos <sup>[48]</sup> <sup>[49]</sup> <sup>[50]</sup> han demostrado que la instalación de un sistema SCR favorece la oxidación del mercurio elemental. Además, también aumenta la oxidación del mercurio al aumentar el contenido de HCl en la línea de gases <sup>[51]</sup>. Otros factores que determinan la oxidación del mercurio son: la velocidad y la edad del catalizador, la concentración del agente reductor y la temperatura de reacción.

El inconveniente que presenta este aumento de mercurio oxidado es que aumenta la cantidad de cenizas volantes contaminadas y éstas afectan negativamente a la actividad y a la selectividad del catalizador utilizado. En cambio la reducción no catalítica selectiva no presenta este problema debido a que no requiere catalizador alguno, ya que se utiliza amoníaco o en su defecto urea.

Por lo tanto, la reducción selectiva no reduce las emisiones del mercurio sino que, al favorecer su oxidación, éste puede ser eliminado por un dispositivo FGD colocado a continuación. La reducción catalítica selectiva puede aumentar la cantidad de mercurio oxidado hasta aproximadamente un 85% mejorando de ese modo la captura mediante la desulfuración de gases de combustión.

En todas estas técnicas de control de postcombustión se ha determinado que se consigue retener el mercurio particulado, ESP y FF, y el mercurio oxidado, FGD. Pero con dichas técnicas, la única opción para eliminar el mercurio elemental de la línea de gases se basa en aumentar la cantidad de cloro existente en los gases de combustión y la posterior utilización de la reducción selectiva, con lo que se consigue la oxidación de dicho mercurio elemental y el  $\text{Hg}^{2+}$  acaba reteniéndose en los desulfuradores de gases. Esto hace patente la necesidad de estudiar técnicas que permitan la retención del mercurio elemental.

Para conseguir un óptimo de funcionamiento de los sistemas SCR, tanto para eliminar  $\text{NO}_x$  como para retener mercurio, es necesario desarrollar nuevos catalizadores que favorezcan ambos procesos.

En un estudio realizado recientemente <sup>[52]</sup>, se muestra como al añadir  $\text{V}_2\text{O}_5$  al catalizador  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  se mejora su actividad catalítica, manteniendo el resto de propiedades del catalizador inicial tales como el área superficial. El  $\text{V}_2\text{O}_5$  se distribuye uniformemente por la superficie del catalizador. Este óxido de vanadio tan solo se aglomera cuando existe un exceso del mismo en la superficie. La cantidad óptima de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  es aproximadamente del 8%. La adición de  $\text{V}_2\text{O}_5$  tiene dos principales ventajas: mejora la quimisorción del mercurio elemental y simplifica la formación del catalizador ya que con el  $\text{V}_2\text{O}_5$  no es necesario utilizar luz UV no es para activar el catalizador.

También se estudió el efecto que los contaminantes NO y  $\text{SO}_2$  tenían en la eliminación del mercurio elemental cuando se usa un catalizador  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  al 5%. Se observó que la cantidad de  $\text{Hg}^0$  eliminado aumenta conforme se incrementa la concentración de NO. El estudio <sup>[52]</sup> sugiere que el NO se adsorbe sobre el  $\text{V}_2\text{O}_5$  y esto favorece la oxidación del mercurio elemental. En cuanto al  $\text{SO}_2$ , parece que este contaminante no influye en la eliminación del  $\text{Hg}^0$ . Por otra



parte, se demostró que el H<sub>2</sub>O inhibe la reacción de oxidación del Hg<sup>0</sup>, probablemente por que ofrece una competencia, tanto con el HCl como con los NO<sub>x</sub>, por los sitios activos del catalizador. Parece ser que el uso de un catalizador más activo en una atmósfera que contenga especies promotoras de la oxidación, tales como HCl, NO y NO<sub>2</sub>, podría compensar el impacto negativo del H<sub>2</sub>O<sup>[52]</sup>.

En otro estudio realizado<sup>[53]</sup> se utilizó un catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (WO<sub>3</sub>) / TiO<sub>2</sub> en forma de panel de abeja para determinar su capacidad para oxidar el mercurio elemental a una temperatura de 400°C. Los resultados indicaron que la presencia de NH<sub>3</sub> inhibe la oxidación del Hg<sup>0</sup> y la presencia de HCl favorece la conversión del Hg<sup>0</sup> sin afectar a la reducción del NO. Parece ser que el NH<sub>3</sub> y el HCl compiten por los sitios 1s, esto reduce la concentración del HCl en el catalizador, no favoreciendo la oxidación del mercurio elemental. Se demostró que, bajo las condiciones de operación utilizadas, la adsorción de NH<sub>3</sub> sobre el catalizador está más favorecida que la adsorción de HCl. Tanto las cenizas como los contaminantes SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> también se depositan sobre la superficie del catalizador<sup>[53]</sup>. Estas deposiciones impiden la oxidación catalítica del mercurio elemental.

Los nanotubos de carbono activados también se podrían utilizar como soporte para crear un sorbente multicontaminante. Se prevé que en futuras investigaciones estas tecnologías se fusionarán para crear nuevos sorbentes que serán capaces de eliminar varios contaminantes de manera simultánea a temperaturas cercanas a la de chimenea.

### **II.3 Técnicas de control específicas para el mercurio y posteriores a la combustión**

En la siguiente sección se ha realizado una revisión del estado del arte acerca de los materiales que se están probando, tanto comercialmente como a escala de laboratorio, para la eliminación del mercurio de los gases de combustión procedentes de una planta de carbón.

#### *II.3.1. Sorbentes carbonosos*

Actualmente, la tecnología más desarrollada para la eliminación, tanto del mercurio elemental como del mercurio oxidado, de la línea de gases consiste en la inyección de partículas de carbón activado (ACI) aguas arriba de los sistemas de control del material particulado<sup>[2]</sup>. De esta manera se lleva a cabo la adsorción del mercurio en su estado elemental y oxidado.

Esta tecnología ha sido probada tanto en laboratorio como a escala comercial. Además, las plantas actuales de combustión del carbón se pueden modificar fácilmente para introducir el sistema ACI. Esta tecnología se sitúa aguas arriba de los sistemas de control del material particulado que se tenga en la planta. En general, las tecnologías ACI requieren de una elevada relación C/Hg para conseguir una buena eliminación. Esto supone un elevado coste de utilización de sorbente. Conseguir una eliminación del Hg del 82 % supondría un coste de entre 110000 y 150000 \$ por kilo de mercurio retenido<sup>[54]</sup>.

Con este sistema se pueden conseguir eficacias de retención entre el 25 y el 95%<sup>[44]</sup>. La capacidad de retención está determinada por la temperatura del sistema, la concentración del mercurio en los gases de combustión y por el tamaño de las partículas que componen el carbón activado.

El mayor inconveniente que presenta esta tecnología es la pérdida del valor comercial de las cenizas volantes debido a que se contaminan con el carbón activado que contiene el mercurio. Para evitar este problema sería necesario instalar dos colectores y el sistema ACI entre ellos. El primer colector para las cenizas volantes y el segundo para el carbón activado.

Sin embargo, el carbón activado no se puede regenerar ni recircular y, tras la adsorción de mercurio, se debe tratar como un residuo tóxico. De esta manera se genera un elevado volumen de contaminante en estado sólido.

Se están estudiando <sup>[55]</sup> diversos métodos (impregnación con azufre, impregnación con cloro, bromación) para reducir la cantidad de carbón activado necesario y mejorar, así, la eficacia de la captura de mercurio. Esto es debido a que la impregnación favorece la adsorción del mercurio sobre el carbón activado.

Específicamente, la adición de bromo al carbón activado (Br-CA) ya ha sido probada y actualmente se está comercializando como un buen sorbente de mercurio en las plantas de combustión del carbón. Algunas de las pruebas realizadas han demostrado que se puede conseguir un 90% de retención de Hg con tasas de inyección cercanas a los 80 kilos de Br-CA por cada millón de metros cúbicos de gases de chimenea. Esta tasa de inyección es de 2 a 4 veces menor que la necesaria en el caso del carbón activado <sup>[56]</sup>. A pesar de que una menor tasa de inyección supone una disminución de los costes de operación respecto del sistema ACI, todavía sigue existiendo un problema con la gestión del sorbente contaminado con mercurio. Las cenizas volantes contaminadas con Br-CA y mercurio ya no pueden venderse a la industria del hormigón <sup>[54]</sup>. Por lo tanto, si no gestionan bien estos residuos, tanto la ceniza volante como los sorbentes podrían terminar en vertederos y podrían causar problemas ambientales. La mejor solución sería obtener un sorbente regenerable.

Para evitar el problema de contaminación de cenizas volantes que ocasionan los sorbentes en polvo, se han creado unos sorbentes magnéticos que se pueden usar a nivel industrial. Dong et col propuso un sorbente magnético compuesto de partículas magnéticas, zeolita, nanopartículas de plata y aglutinante <sup>[57] [58]</sup>.

### *II.3.2. Sorbentes no carbonosos*

En ensayos de laboratorio se ha comprobado que tanto la bauxita como el carbón activado tienen mayor capacidad de retención del mercurio que otros sorbentes tales como la cal o la alúmina a temperaturas comprendidas entre los 80 y 400 ° C en aire. La bauxita presenta una superficie específica mucho mayor que los otros materiales, lo que contribuye con un rendimiento superior <sup>[21]</sup>.

También se ha probado la sepiolita para retener el mercurio. Este tipo de arcilla se impregna con azufre consiguiéndose una alternativa barata al carbón activado. La capacidad de adsorción de este sorbente es de 603 mg Hg/ g de sorbente a 47 ° C con una concentración de mercurio en el ambiente de 90 mg/m<sup>3</sup> <sup>[59]</sup>.

Otro grupo de sustancias que se están investigando como posibles sorbentes de mercurio son las zeolitas. A escala de laboratorio se han probado dos tipos de zeolitas tratadas con un agente específico y un tercer tipo sin tratar. Aunque la capacidad de adsorción del mercurio no fue

significativamente mayor que la que se consigue con los carbones activados, su regenerabilidad hace que las zeolitas estén siendo objeto de una mayor investigación <sup>[60] [61]</sup>.

Se ha probado también que, tanto la mordenita como la clinoptilolita hidrogenadas, adsorben selectivamente el mercurio elemental. Posteriormente, éste se oxida y se une químicamente al sorbente. Este sorbente muestra una excelente estabilidad a temperaturas superiores a 400 °C y en ambientes ácidos lo que hace que sea una buena elección como sorbente de mercurio en los gases de combustión. Además, estudios de lixiviabilidad muestran que este tipo de zeolitas pueden ser depositadas en vertederos sin ningún problema <sup>[62]</sup>.

Las ventajas del uso de zeolitas en comparación con el uso de sorbentes basados en el carbón, son, tanto su tolerancia térmica en ambientes ácidos, como su capacidad de regeneración. Sin embargo, las zeolitas no muestran tanta capacidad de captura de mercurio como el carbón activado.

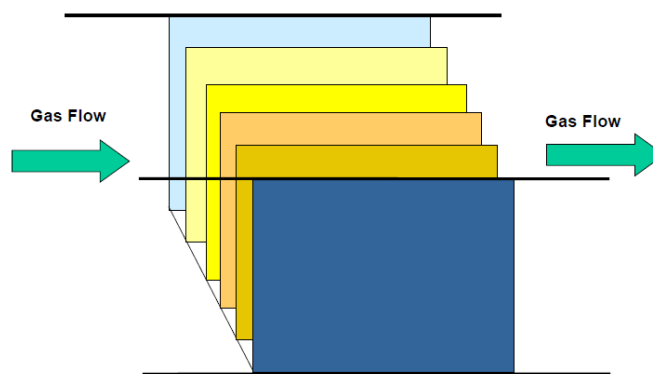
Las zeolitas tienen una estructura robusta que las convierte en un excelente soporte para las fases activas. Los metales se pueden introducir en la zeolita en forma de iones equilibrando la carga estructural.

### II.3.3. Sorbentes con fase activa

La primera vez que se usaron sorbentes con fase activa para retener el mercurio fue en las plantas de procesamiento de gas natural. En el gas natural pueden existir trazas de mercurio que causan daños a los intercambiadores de calor de aluminio. Para eliminar este mercurio, se dopó la zeolita del tipo 4A con plata (Ag/4A). Este sorbente presenta un promedio de retención de mercurio del 98% a concentraciones bajas de Hg (0,25 ppb). Además este sorbente tiene la capacidad de regenerarse a 340 °C y es estable térmicamente. Todo esto hace que el Ag/4A sea considerado como un sorbente eficaz para la retención de mercurio <sup>[54]</sup>.

Se conoce que el mercurio puede amalgamarse de manera reversible con diversos metales nobles como el oro, la plata, el cobre, el paladio o el platino.

La idea de usar sorbentes de oro para capturar el Hg emitido durante la combustión de carbón nació en Estados Unidos, más concretamente, en organismos como el Instituto de Investigación de la Potencia Eléctrica (EPRI) que patentó el MerCAP (Mercury Control Adsorption Process) <sup>[63]</sup>. Este sistema utiliza láminas de metal que están fijadas en un conducto situado antes de la chimenea y sobre ellas se deposita el oro. Al atravesar los gases de combustión dicho conducto, las superficies adsorbentes retienen el mercurio (ver figura AII.1).



**Figura AII.1** Disposición de los sorbentes patentados en el MerCAP en el conducto previo a la chimenea

Una vez que estos sorbentes se saturan, se regeneran térmicamente y se recupera el mercurio. La tecnología MerCAP se utiliza como sistema de control primario de mercurio en aquellas plantas que queman carbones de bajo rango y como una técnica de control de mercurio complementaria en instalaciones que tengan ya instaladas otras tecnologías de control como pueden ser los sistemas WFGD.

Se ha comprobado que la deposición, tanto del oro como de la plata, en una monocapa es un tipo de distribución eficaz<sup>[64]</sup> y es la base de muchos sensores comerciales de vapor de Hg<sup>[65]</sup>. Esferas de sílice recubiertas con oro ha sido el sorbente más ampliamente utilizado para preconcentrar el mercurio elemental para su detección en los gases de combustión<sup>[3] [66] [6]</sup> ya que la concentración de Hg se encuentra por debajo del límite de detección (típicamente alrededor de 1-10 g/m<sup>3</sup>).

La exposición repetida tanto a los gases de combustión como al calor, hace que la monocapa de oro o de plata se agregue en islas de tamaño micrométrico y esto conduce a una ineficiente captura del mercurio<sup>[3] [5] [6]</sup>. En la literatura se pueden encontrar algunas pruebas de retención-regeneración para este tipo de sorbentes<sup>[3] [66]</sup>. Estas experimentaciones han sido realizadas a temperatura ambiente lo que supone temperaturas mucho más bajas que a las que se encuentran los gases de combustión en las centrales térmicas de combustión del carbón.

Para conseguir eficaces retenciones de mercurio, es necesario que el metal noble esté ampliamente distribuido sobre la superficie del soporte<sup>[5]</sup>. Una de las maneras de conseguirlo es que los metales estén en forma de nanopartículas. Además, a pesar de que las amalgamas de oro y de plata son extremadamente estables a temperatura ambiente, éstas se pueden descomponer a temperaturas más elevadas, liberando el mercurio en fase gas y dejando los sorbentes regenerados para una nueva captura de mercurio<sup>[3]</sup>.

La chabazita es un tipo de zeolita que se usa como soporte de diversas fases activas como el cobre, la plata o aleaciones paladio-plata. Se han conseguido nanopartículas de 30 nm de tamaño. Los sorbentes así formados han mostrado una excelente eficacia en la captura del mercurio a temperaturas superiores a los 250 °C. El inconveniente de este tipo de sorbentes es que, exceptuando la plata, las temperaturas de regeneración para los otros metales supera la temperatura a la cual la chabazita es térmicamente estable, por lo que, no se puede regenerar. La chabazita sólo muestra buenos resultados como sorbente regenerable de mercurio cuando la fase activa que se dispersa sobre ella es plata<sup>[67]</sup>. También se ha estudiado que la lana de plata puede ser utilizada para adsorber trazas de mercurio y, además, ésta es resistente a ciertos contaminantes presentes en los gases de combustión: SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y NO<sub>2</sub><sup>[68]</sup>.

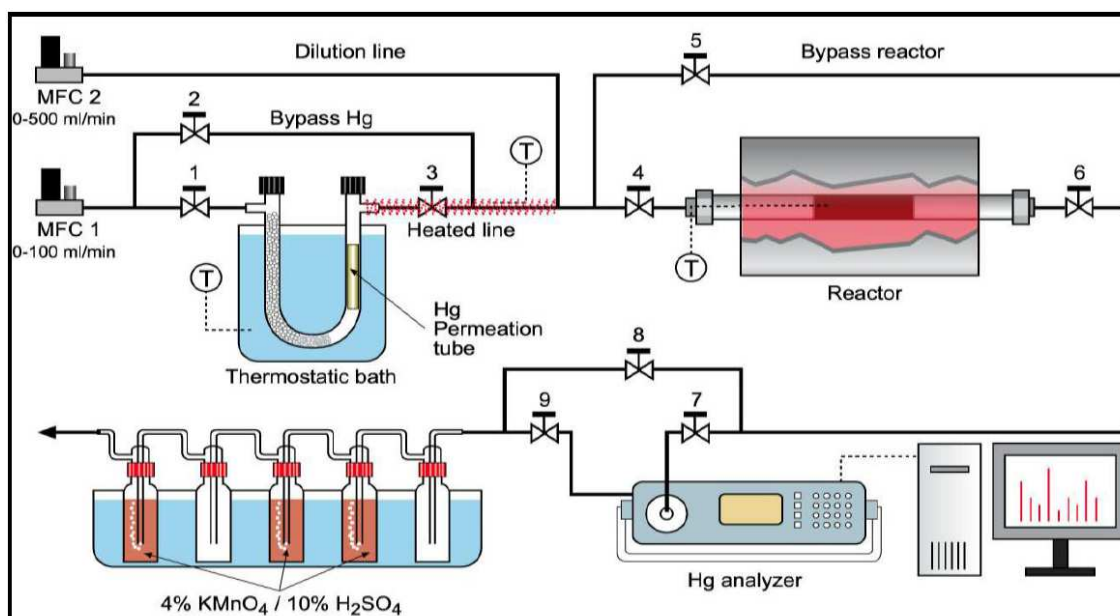
Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un sorbente regenerable basado en nanopartículas de oro depositadas sobre material carbonoso. Por lo tanto, en este trabajo se han sintetizado y caracterizado este tipo de sorbentes a través de diversas metodologías. Con cada una de ellas se obtienen distintos tipos de sorbentes con diversas características que serán descritas en este proyecto.

## ANEXO III

### DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DE EVALUACIÓN DE SORBENTES

Para la realización de este trabajo se dispuso de una instalación experimental, a escala de laboratorio, en la que se realizaron los ensayos tanto de retención de mercurio como de regeneración de los sorbentes. A continuación se explica el funcionamiento de dicha instalación, centrándose en cada uno de los componentes que la componen. En la figura AIII.1 se muestra un esquema de la instalación.

La planta comienza con dos **controladores de caudal** máscicos térmicos distintos, ambos calibrados previamente de fábrica para un gas Carrier en concreto que en este caso era el  $N_2$ . Debido a que, tanto en la retención de mercurio como en la regeneración de los sorbentes se utiliza dicho elemento, no se requirió una modificación. Esto es debido al funcionamiento de los controladores, ya que su funcionamiento se basa en la conductividad térmica del gas.



*Figura AIII.1 Planta de simulación industrial para la retención de mercurio*

El primer controlador, denominado MFC 1, presenta un intervalo de caudales de 0 a 100 ml/min y es el encargado de proporcionar un caudal al tubo en U y, por lo tanto, al tubo de permeación de mercurio. El segundo controlador, denominado MFC 2, presenta un intervalo comprendido entre los 0 y 500 ml/min y es el encargado de proporcionar un caudal después de la permeación. Por lo tanto su función es la de diluir la concentración de mercurio antes de su entrada al reactor.

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

Tras el controlador MFC 1 se encuentra el **tubo en U**, el cual 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. Dentro del tubo en U, se encuentra el **tubo de permeación**, VA-130-050-0030-556-U40 de alta emisión que tiene 85 mm de longitud y 9.8 mm de diámetro. Dicho tubo de permeación aporta una cierta cantidad de mercurio en función de la temperatura a la que se encuentre. El fabricante establece que a 40 °C la permeación es de 50 ng/min. A continuación se muestra la fórmula a seguir en el caso de que se quisiera trabajar a temperaturas distintas:

$$\log P_1 = \log P_0 + \alpha \cdot (T_1 - T_2)$$

siendo P la permeación y T la temperatura. En nuestro caso, al utilizar un tubo de alta emisión,  $\alpha$  presenta un valor de 0,03.

En nuestro caso se trabaja a 40 °C; por lo que no es necesario realizar ninguna corrección. Para mantener dicha temperatura, el tubo en U se encuentra dentro de un baño agitado y termostatzado.

Si se tiene en cuenta tanto la permeación (50 ng/min) como el caudal total (234 ml/min), se obtiene el valor de emisión de mercurio simulado en la planta (213,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Este valor es muy superior a los valores reales de emisión de las 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.

Además del tubo de permeación de mercurio, dentro del tubo en U se encuentran colocadas perlas de vidrio, que permiten tanto desarrollar un flujo más homogéneo como precalentar la corriente gaseosa. Entre dichas perlas y el tubo de permeación se encuentra una pequeña cantidad de lana de cuarzo.

La tubería que se encuentra a la salida del tubo en U, se recubre con una **venda calefactora** que evita la condensación del mercurio que sale. Para que dicha venda sea efectiva se mantiene a 50 °C gracias a la ayuda de un termopar.

A continuación se encuentra el **reactor** que está formado por un **horno**, un termopar y un **tubo de cuarzo** que se introduce dentro del propio horno. En la figura AIII.2 se muestra el tubo de cuarzo utilizado y como se fija el monolito de carbono dentro de él. Para llevar a cabo la experimentación, los sorbentes se introducen en el tubo de cuarzo (diámetro interno: 16 mm y diámetro externo: 18 mm) y quedan fijados mediante unas piezas de porcelana, previamente diseñadas para ello.



*Figura AIII.2 Imagen del monolito de carbono fijado dentro del tubo de cuarzo mediante unas piezas de porcelana*

El horno controla el calentamiento de la muestra gracias a la medida de la temperatura del propio horno y a un termopar que mide la temperatura en el interior del tubo de cuarzo. Se observa una diferencia entre ambas temperaturas de 2 °C. En este trabajo, el reactor va a funcionar en un rango de temperaturas comprendido entre los 50 y los 150 °C.

Tras el reactor, se sitúa el **analizador comercial en línea de mercurio** denominado VM-3000 que presenta límites de detección del orden de ppb. El funcionamiento de dicho analizador consiste en la absorción de radiación UV ( $\lambda=253,7$  nm) por parte de los átomos de mercurio presentes en la muestra.

En cuanto a su utilización en planta, primeramente es necesario encender la lámpara de mercurio y calentarla a una temperatura que evite la condensación del posible agua existente en la línea de gases. Una vez calentado, se estabiliza durante 10 minutos dejando pasar nitrógeno a su través y se realiza el cero manual gracias a una de las funciones del propio analizador.

Antes de realizar las medidas, se realiza un bypass para evitar que el analizador se sature ya que es posible que se haya producido una acumulación de mercurio en el tiempo en que la planta no ha estado operativa. Una vez pasados una media hora, ya se puede medir el contenido en mercurio de la corriente gaseosa.

Debido a que el analizador no dispone de una base de datos propia, se necesita un programa informático vaya acumulando las mediciones realizadas. De esta manera se obtienen las curvas de ruptura en las que se representa la concentración de Hg frente al tiempo.

A partir de las curvas de ruptura, se pueden obtener las cantidades de mercurio retenido. En nuestro caso se estas cantidades se han calculado para grados de saturación del 20% ( $C/C_0=0,2$ ) y del 80% ( $C/C_0=0,8$ ). El valor de ruptura del 20% se ha tomado ya que éste es, aproximadamente, el grado de saturación estimado, con el cual, se podrá cumplir ampliamente la futura legislación europea, teniendo como referencia tanto las legislaciones vigentes en otros países como las recomendaciones internacionales. Por otro lado, se ha establecido como límite superior el 80% ya que todas las curvas de ruptura alcanzan este grado de saturación y se necesitarían tiempos excesivamente largos para alcanzar la saturación completa en cada uno de los casos. A continuación se describe el método de obtención de estos resultados.

Primeramente, se debe integrar el área sobre la curva de ruptura hasta el corte con el grado de saturación que se quiera. Este valor debe ser posteriormente corregido ya que se deben tener en cuenta tanto las cantidades asociadas a los blancos como los valores asociados al volumen muerto del reactor. El cálculo de los experimentos blancos se ha explicado en el apartado 4.1.2 de la presente memoria. Para calcular la cantidad de mercurio que corresponde al volumen muerto del reactor, se debe dejar pasar la misma corriente de gases que la utilizada en los experimentos anteriores, pero sin presencia ningún sorbente. De esta manera se obtiene la curva que representa el descenso de la cantidad de Hg detectada al final de la línea de gases asociado al paso del mismo por el reactor vacío. Tras realizar este experimento, se conoce la cantidad de mercurio que equivale al volumen muerto del reactor la cual presenta un valor de 0,024  $\mu\text{g}$  Hg. Tras realizar estas dos correcciones, se obtiene el valor real de mercurio retenido.

Las eficacias de retención se obtienen como una relación porcentual entre la cantidad máxima que se podría retener en el tiempo en el que se produce la ruptura y la cantidad real que se retiene.

Por último, al final de la línea de gases se sitúan cinco **borboteadores**, tres de los cuales contienen en su interior 100 ml de una disolución de permanganato potásico al 4% en peso en una disolución de ácido sulfúrico 10% en volumen. La finalidad de dichos borboteadores es la de adsorber el mercurio existente en la línea de gases, evitando que este contaminante se emita a la atmósfera. Los borboteadores se encuentran parcialmente sumergidos en un baño frío (0° C).

El primer borboteador que se coloca está vacío, de tal manera que se evitan tanto las mezclas por posibles retrocesos de la disolución como la llegada de la misma a la línea de gases. Seguidamente se colocan dos borboteadores con disolución, luego otro, nuevamente vacío y, finalmente, otro borboteador con 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. Este método se basa en la normativa analítica internacional ASTM D6784-02(2008).