

TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO DE SORBENTES
REGENERABLES BASADOS EN ORO
SOPORTADO SOBRE MATERIAL
CARBONOSO PARA LA RETENCIÓN
DE MERCURIO**

Diego Ballestero Fernández

2015

Villanueva de Gállego



M^a Teresa Izquierdo Pantoja, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),

Roberto Juan Mainar, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y

M^a Rosa Pino Otín, Vicedecana de Investigación y Coordinadora del Programa de Doctorado en Medioambiente de la Universidad San Jorge

CERTIFICAN

Que el trabajo de investigación recogido en la presente Memoria titulada: **“DESARROLLO DE SORBENTES REGENERABLES BASADOS EN ORO SOPORTADO SOBRE MATERIAL CARBONOSO PARA LA RETENCIÓN DE MERCURIO”**, presentada en la Universidad San Jorge, ha sido realizada bajo su dirección en el Instituto de Carboquímica (C.S.I.C) de Zaragoza por D. Diego Ballester Fernández y autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 30 de octubre de 2015

Fdo. M^a Teresa Izquierdo Pantoja

Fdo. Roberto Juan Mainar

Fdo. M^a Rosa Pino Otín

A mis padres Mariano y Carmen

A mi hermana Esther

A Alicia

"El éxito es la capacidad de ir de fracaso en fracaso sin perder el entusiasmo."

Sir Winston Churchill.

"Cuando barría las calles, lo hacía despaciosamente, pero con constancia; a cada paso una inspiración y a cada inspiración una barrida. Paso-inspiración-barrida. Paso-inspiración-barrida.

De vez en cuando, se paraba un momento y miraba pensativamente ante sí. Después proseguía paso-inspiración-barrida (...) Nunca se ha de pensar en toda la calle de una vez, ¿entiendes? Sólo hay que pensar en el paso siguiente, en la inspiración siguiente, en la siguiente barrida. Nunca nada más que en el siguiente."

Michael Ende

ÍNDICE

I. AGRADECIMIENTOS.....	5
II. LISTA DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS.....	9
III. RESUMEN	11
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	15
1.1. Toxicidad del mercurio.....	15
1.2. El mercurio en la biosfera. El ciclo del mercurio	17
1.3. Fuentes de emisiones del mercurio	19
1.4. Legislación sobre emisiones del mercurio	22
1.5. El mercurio en las Centrales Térmicas de carbón	24
1.5.1. Oxidación homogénea	26
1.5.2. Oxidación heterogénea	27
1.6. Tecnologías para el control de emisiones en Centrales Térmicas de carbón	27
1.6.1. Métodos previos a la combustión.....	28
1.6.2. Métodos posteriores a la combustión	29
1.6.3. Tecnologías específicas	30
1.7. Sorbentes regenerables basados en metales nobles.....	33
1.8. Desarrollo de sorbentes regenerables basados en oro	35
1.8.1. Preparación de nanopartículas de oro.....	36
1.8.2. Deposición de oro nanoparticulado sobre un soporte	36
1.9. Objetivos	38
2. MATERIALES Y METODOLOGÍAS	41
2.1. Soportes: materiales de partida y preparación.....	41
2.1.1. Monolitos de carbono integrales	43
2.1.2. Monolitos de cordierita.....	43
2.1.3. Tratamientos y activaciones de los soportes	45

2.2. Deposición de oro sobre los soportes	47
2.2.1. Dispositivo para la deposición de oro	47
2.2.2. Deposición de oro por el método coloidal.....	49
2.2.3. Deposición de oro por el método de reducción directa	50
2.2.4. Tratamiento térmico reductor	53
2.3. Caracterización de soportes y materiales	54
2.3.1. Técnicas para caracterizar soportes.....	54
2.3.2. Técnicas para caracterizar materiales.....	56
2.3.3. Otras técnicas de caracterización utilizadas	60
2.4. Experimentos de retención de mercurio	61
2.4.1. Instalación experimental.....	61
2.4.2. Determinación de la capacidad de retención de mercurio.....	64
2.4.3. Ciclos retención-regeneración	65
2.5. Recuperación del oro	65
3. RESULTADOS	67
3.1. Caracterización de soportes.....	67
3.1.1. Caracterización de los soportes sin tratar (MC y MCOR).....	67
3.1.2. Caracterización de los soportes tratados.....	69
3.2. Estudio cinético de la deposición de oro por reducción directa.....	87
3.2.1. Determinación de la constante y orden de reacción	88
3.2.2. Estudio de la deposición en función del tiempo	92
3.3. Preparación y caracterización de sorbentes	105
3.3.1. Deposición de oro mediante reducción directa de sal de oro (AuCl_4^-)	105
3.3.2. Preparación de sorbentes MC-Au-1 y MCOR-Au-1	108
3.3.3. Preparación de sorbentes MC-Au-2 y MCOR-Au-2	114
3.3.4. Deposición de oro coloidal sobre soportes MC- HNO_3 y MCOR- HNO_3	125
3.4. Estudio de las condiciones del tratamiento térmico reductor.....	133

3.4.1. Estudio mediante XPS	133
3.4.2. Estudio mediante FE-SEM	135
3.4.3. Estudio mediante DRX.....	141
3.5. Caracterización de los sorbentes	142
3.5.1. Caracterización mediante ICP-OES.....	142
3.5.2. Caracterización mediante SEM-EDX.....	143
3.5.3. Caracterización mediante microscopía SEM.....	146
3.5.4. Caracterización mediante microscopía FE-SEM.....	153
3.5.5. Caracterización mediante microscopía TEM.....	164
3.5.6. Caracterización mediante microscopía HR-TEM.....	167
3.6. Ensayos de captura de mercurio.....	175
3.6.1. Experimentos «blanco»: Influencia de los soportes	176
3.6.2. Ensayos de retención de mercurio en sorbentes.....	178
3.6.3. Regenerabilidad	181
3.6.4. Influencia de la temperatura en la retención de mercurio.....	185
3.6.5. Ciclos de retención-regeneración	189
3.7. Recuperación de oro de los materiales C/Au.....	190
4. CONCLUSIONES	197
5. REFERENCIAS.....	199
6. ANEXOS	207
Anexo 6.1. Descripción del equipo de impregnación de resina.....	209
Anexo 6.2. Ecuaciones cinéticas y aplicación del método integral para la determinación del orden y la constante cinética de reacción.....	211
Anexo 6.3. Instalación para el Tratamiento Térmico Reductor (TTR).....	214
Anexo 6.4. Ensayos para asegurar que la oxidación del carbono superficial de los soportes durante la deposición de oro es a CO ₂	216
Anexo 6.5. Resultados obtenidos en los ensayos realizados para el estudio cinético de los diferentes medios, para cada concentración y en los diferentes soportes	218

Anexo 6.6. Representaciones gráficas correspondientes a cada orden de reacción para cada material en cada medio	220
Anexo 6.7. Identificación teórica de la constante cinética global con la constante de difusión	233
Anexo 6.8. Medidas EDX de % AU depositado sobre los soportes con el tiempo en el estudio cinético	235
Anexo 6.9. Variación del potencial de reducción del oro en función de la concentración.....	236
Anexo 6.10. Deposición de oro coloidal sobre soportes sin oxidar	239
Anexo 6.11. Espectros XPS correspondientes a los materiales a temperaturas intermedias de TTR.....	240
Anexo 6.12. Distribución de partículas por circularidades y tamaños para MC-Au-2 y MC-HNO3-col	242
Anexo 6.13. Evolución del diámetro Feret de las partículas MC-Au-2 vistas lateralmente.....	245
Anexo 6.14. Coalescencia de partículas originada por el haz de electrones	247
Anexo 6.15. Visualización de las partículas del material	248
Anexo 6.16. Artículos científicos	251

I. AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a los directores de esta tesis la confianza depositada en mí y su apoyo durante todo este período. A la Dra. M.^ª Rosa Pino, por lo que empezó con una pregunta sobre mi acento y ha acabado por convertirse en lo que ahora es una feliz realidad. A la Dra. M.^ª Teresa Izquierdo, por todo lo que me ha enseñado, ayudado y, sobre todo, por hacer del trabajo de investigación un placer y del grupo de investigación una pequeña familia y hacer de madre a la perfección. Al Dr. Roberto Juan, padre de esta «familia», por haber sido jefe, compañero de trabajo, amigo y, sobre todo, una gran persona.

Dentro del grupo de investigación a la Dra. Begoña Rubio, gracias por su colaboración y apoyo, a la Dra. Carmen Ruiz, por su alegría y por nuestras charlas de ópera, al Dr. José Manuel Andrés porque cada conversación con él es una clase magistral.

A Carmen que, cuando parecía imposible tener mejor ambiente de trabajo, consiguió, con su interminable sonrisa, hacerlo todavía mejor sin dejar de hacer un excelente trabajo y convertirse en una amiga.

A Kike, a quien una vez finalizado su proyecto, conseguimos meterle el gusanillo de la investigación. Eres un gran trabajador, gran persona y un amigo.

A la dirección del Instituto de Carboquímica por permitir mi estancia en el Centro durante todo este tiempo y a la Universidad San Jorge por darme la oportunidad de desarrollar esta tesis.

Al servicio de análisis del Instituto de Carboquímica, ya que sin ellos no hubiese sido posible la realización de esta tesis. En particular a Isaías por su dedicación y a Iñaki con quien tantas horas de SEM hemos compartido.

A Alfonso, Rodrigo y Carlos, técnicos del INA, por su excelente trabajo de microscopía, por su compromiso y disponibilidad total.

A Cristina, técnico del SAI, por su gran trabajo, por su paciencia y dedicación para obtener la imagen perfecta.

A los estudiantes de prácticas que han participado en este trabajo conmigo: Sergio, Clara, Adrián, Augusto, Alba, Loli y Alba. Gracias por vuestra dedicación y excelente trabajo.

A Araceli que me recibió en el laboratorio a mi llegada y con quien tantos buenos ratos he compartido. A mis vecinas de laboratorio, Carmen, Pilar, Elena y Arancha, con quienes he disfrutado los ratos de trabajo y largas conversaciones arreglando el mundo. A Vicente y Luis por nuestras charlas de baloncesto. A las compañeras del L1: Inma, Noelia y Ana por las risas y los cafés. A María, que a pesar de llegar a un grupo hecho no le costó ser una más, convirtiéndose en una amiga.

A mis compañeros de despacho: Miguel Ángel, qué gran persona eres y cómo te echo de menos, a Iñaki que siempre tenía tiempo para ayudarme, hablar o lo que fuese, Saúl el complemento perfecto a ese pequeño universo.

Al resto de becarios del Centro: Dani, Sara, Chus, Arturo (gran madridista), Alberto (Partizan Grobari), Sabino, Raúl, Marga, Juan, Mei... por ser un grupo tan majo y por el buen ambiente que se creaba en las diferentes cenas y eventos del Centro.

A Beatriz y Estefanía, que como jefas mías durante todo este período me han ayudado en todo lo que les ha sido posible. Al resto del equipo técnico: Esther y Silvia muchas gracias por vuestro apoyo y por los buenos momentos pasados.

Al Rvdo. D. Roberto Gracia Alcaine (q.e.p.d.), un gran sacerdote y una gran persona, nunca le agradecí bastante todo lo que hizo por mí, por su cariño y afecto.

A todos los docentes de la Universidad San Jorge: Laura, Cristina, Mapi, David, Marta, Nuria, Víctor, Laura, Marta Sofía, Jesús, Edgar, Salvador y en particular a Eva con quien me une algo más que el mundo nanométrico, y Elisa por su gran ayuda en los inicios de mi etapa docente y una amiga en los momentos duros.

A Ana, Cecilia, Jonathan y María, doctorandos y compañeros en este viaje. Ánimo que queda poco.

A mis compañeras de trabajo de la Universidad San Jorge: Cristina, Marta y Beatriz, sin vosotras no hubiese llegado hasta aquí. Gracias por comprender mi situación, por ser un apoyo constante, tanto laboral como personal.

A Alicia, que abrió el camino del doctorado en Medio Ambiente en la Universidad San Jorge con quien he tenido el gusto de trabajar y superar muchas vicisitudes. Incansable trabajadora, investigadora y amiga.

A los locos del baloncesto del Stadium Casablanca, tanto «jueveteros» como «sabateros»: Nacho, Alfonso, Antonio, Julio, Fernando, Pedro, Vicente, Raulovich, Chus, Juanito, Rosés, Laseca, Óscar, Francho, Alfonso,... habéis sido amigos, válvulas de escape y una fuente inagotable de risas y divertimento. Que dure.

A mis amigos de la carrera, María José, Carlos, María, Arturo, Iñaki y Sergio porque habéis formado parte de todo esto y por ser como sois.

A mis amigos, con los que he compartido vivencias desde los seis años: Carlos, Mario y Raúl y Juan Diego, por fin ya está.

A José Luis, Maribel y Silvia, por todo su ánimo y por haberme hecho sentir de su familia desde el primer día.

A mi hermana Esther por toda la alegría que me ha aportado y por todo el cariño, no solo durante este período, sino durante toda su vida.

A mis padres Mariano y Carmen, a los que siempre he tenido a mi lado y que gracias a ellos tengo un perfecto manual de cómo ser buen trabajador, buen padre y, sobre todo, buena persona. Gracias a vosotros, soy lo que soy.

A Alicia, compañera, amiga, novia y muy pronto esposa. Es a ti a quien debo la mayor parte de todo esto, te has sacrificado conmigo, sufrido conmigo y muy pronto disfrutarás conmigo.

A todos los que alguna vez me han preguntado cómo iba la tesis o cuánto me faltaba...

Mi más sincero agradecimiento.

II. LISTA DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

Esta tesis está basada en los siguientes artículos científicos, que se pueden encontrar en el anexo 6.16, y una patente:

- I. Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents. M.T. Izquierdo, D. Ballester, R. Juan, E. García-Díez, B. Rubio, C. Ruiz, R. Pino. *Journal of Hazardous Materials*. 193, 304-310. 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.065.
- II. Novel methodology for gold nanoparticles deposition on carbon monolith supports. D. Ballester, R. Juan, C. Gómez-Giménez, E. García-Díez, C. Ruiz, B. Rubio, M. T. Izquierdo. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 91-100. 2013. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.08.055.
- III. Influence of temperature and regeneration cycles on Hg capture and efficiency by structured Au/C regenerable sorbents. D. Ballester, C. Gómez-Giménez, E. García-Díez, R. Juan, B. Rubio, M. T. Izquierdo. *Journal of Hazardous materials*. 260, 247-254. 2013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.034.
- IV. Effect of thermal treatments on the morphology, chemical state and lattice structure of gold nanoparticles deposited onto carbon structured monoliths. D. Ballester, R. Juan, A. Ibarra, C. Gómez-Giménez, C. Ruiz, B. Rubio, M. T. Izquierdo. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 468, 140-150. 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.12.017.
- V. Mercury capture by a regenerable sorbent under oxycoal combustion conditions: Effect of SO₂ and O₂ on capture efficiency. C. Gómez-Giménez, D. Ballester, R. Juan, B. Rubio, M. T. Izquierdo. *Chemical Engineering Science*. 122, 232-239. 2015. DOI: 10.1016/j.ces.2014.09.033.
- VI. Juan, R.; Izquierdo, M. T.; Rubio, B.; Ruiz, C.; Ballester, D. Sorbente regenerable de Au/monolito de carbono para la retención de un mercurio elemental en fase gas: procedimiento de obtención y sus aplicaciones. 2011. P201132136.

III. RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación es desarrollar sorbentes regenerables, basados en oro nanoparticulado depositado sobre estructuras monolíticas carbonosas, para la captura de mercurio.

Estos sorbentes se desarrollan atendiendo a criterios de sostenibilidad ambiental. Por un lado, mediante la utilización de una nueva metodología de preparación, basada en la reducción directa del oro sobre la superficie carbonosa del soporte. De esta forma no se utilizan reactivos protectores ni reductores en la obtención de las nanopartículas de oro, atendiendo a los principios de la química verde. Por otro lado, se contempla la regenerabilidad del sorbente, su capacidad para ser utilizado a lo largo de ciclos de captura de mercurio (mediante amalgamación)-regeneración, mientras que el mercurio recuperado después de la regeneración se pueda reutilizar o disponer.

Para la consecución del objetivo principal y los criterios planteados se han desarrollado los siguientes aspectos.

Se han preparado los soportes carbonosos sobre los que, posteriormente, se deposita el oro. Se ha partido de monolitos de cordierita que se han recubierto con una capa carbonosa mediante impregnación con resina fenólica, curado y carbonización. También se ha partido de un monolito de carbono comercial. Se han caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, superficie específica y microscopía electrónica de barrido.

Se ha modificado la superficie carbonosa de ambos soportes mediante oxidación con ácido nítrico, oxidación con aire y activación con vapor de agua. Se ha realizado un seguimiento de la evolución de los grupos funcionales oxigenados y de las características texturales de los soportes tratados para seleccionar las mejores condiciones para introducir oxígeno en la superficie de los soportes y estudiar la influencia de las características físico-químicas del soporte en la deposición de oro coloidal. Dichos soportes han sido caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, superficie específica y microscopía electrónica de barrido. Los resultados han mostrado un aumento generalizado en los grupos oxigenados superficiales permitiendo establecer el tiempo óptimo de tratamiento.

La deposición de oro se ha llevado a cabo mediante dos metodologías distintas: mediante la reducción directa de una sal de oro sobre la superficie carbonosa de los soportes sin modificar y mediante la deposición de oro coloidal, preparado según metodologías ya existentes sobre los soportes modificados. Se han preparado dos tipos de materiales mediante reducción directa para cada soporte dependiendo de la cantidad de oro depositada, el tamaño

de partícula y la distribución de las partículas a lo largo del soporte. En el caso de la deposición de oro coloidal se ha buscado una buena distribución de partículas en ambos soportes, ya que el tamaño de partícula viene fijado por la metodología de preparación de la disolución. Se ha depositado oro coloidal sobre los soportes oxidados con ácido nítrico, aire y activados con vapor, consiguiendo distribuciones de oro depositado adecuadas con ácido nítrico, lo que permitió seleccionar éste tratamiento como el apropiado para la oxidación de los soportes para la deposición con oro coloidal.

Todos los materiales preparados se han sometido a un tratamiento térmico reductor en una atmósfera que contenía 4% de hidrógeno, de forma que se asegurase que el oro está en forma elemental, que es el estado necesario para la amalgamación. Además, el uso de los sorbentes implica regeneración térmica a temperaturas elevadas, lo que garantizaría que no hubiese modificaciones morfológicas en las partículas depositadas durante los ciclos captura de mercurio-regeneración. Se ha llevado a cabo un estudio para determinar la temperatura adecuada para el tratamiento térmico reductor entre 100 °C y 600 °C mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, y difracción de rayos X. Los resultados han mostrado como temperatura adecuada la de 300 °C.

Los sorbentes preparados se han caracterizado mediante espectroscopia óptica de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva de rayos X, espectroscopia óptica de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La cantidad de oro depositada representa un 0.1% del sorbente en el caso de los materiales con mayor cantidad de oro, con un tamaño de partícula comprendido entre 173-46 nm mediante reducción directa y 25 nm mediante la deposición de oro coloidal, para los soportes de carbono integrales, y 280-61 nm mediante reducción directa y 29 nm mediante la deposición de oro coloidal para los soportes impregnados.

Debido a que se ha diseñado una nueva metodología de deposición de oro, se ha realizado un estudio de la cinética de la reacción de electrorreducción de la sal de oro sobre la superficie carbonosa del soporte en dos medios diferentes (agua o agua/etanol 1:1). Se ha determinado el orden de la reacción y la constante cinética del proceso. Además, se ha seguido la evolución de la cantidad de oro y de los tamaños de las nanopartículas depositadas en función del tiempo. Como resultado de este estudio, se ha determinado que el orden de la

reacción es uno y que el medio de reacción más adecuado para llevar a cabo la preparación es agua/etanol 1:1, ya que permite un mayor control acerca de las partículas depositadas.

Se ha evaluado la capacidad de captura de mercurio de los sorbentes preparados en una instalación experimental diseñada y construida para ello. Se han obtenido las curvas de ruptura del mercurio, determinado la cantidad de mercurio retenido por los materiales, su eficacia, su regenerabilidad mediante ciclos de captura-regeneración y la influencia de la temperatura de captura. La captura de mercurio se llevó a cabo en un rango de temperaturas de 50-150 °C, caudal de 234 y 500 ml/min y con una concentración inicial de mercurio de 200 µg/m³. Los sorbentes preparados tienen una elevada capacidad de retención de mercurio, alcanzándose valores, en función de las condiciones de operación, de 30 mg Hg/g Au, mostrando una alta eficacia de retención a pesar de la baja carga de oro. No se ha observado influencia del tamaño de nanopartícula de oro en la capacidad de captura de mercurio. La temperatura de retención no afecta de forma significativa a la capacidad de retención de mercurio ni a la eficacia de retención, en el rango de temperaturas estudiado.

Una vez saturado de mercurio, el sorbente es capaz de liberar la mayor parte del mercurio retenido a 220 °C de temperatura. Se ha encontrado que existe una pequeña cantidad de mercurio retenido en el soporte por quimisorción (máximo de 0.6 µg/g de sorbente), que requiere mayor temperatura para su eliminación del sorbente. Los estudios llevados a cabo mediante difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X muestran que el oro no se ve afectado por el proceso de regeneración con lo que, en las condiciones estudiadas, el sorbente se podría utilizar en ilimitados ciclos de captura-regeneración en las condiciones estudiadas. De forma experimental se ha determinado que, a lo largo de varios ciclos de captura de mercurio-regeneración, la capacidad de retención de mercurio se mantiene, lo que confirmaría que los sorbentes no se ven modificados después de cada regeneración.

Una vez que los sorbentes perdiesen eficacia de captura de mercurio, se ha evaluado, de manera preliminar, las posibilidades de recuperación del oro y su posible reutilización en la preparación de nuevos materiales. En determinadas condiciones, se ha podido recuperar hasta el 90% del oro depositado. Sin embargo, no ha sido posible la preparación de materiales similares a los ya caracterizados a partir de una disolución recuperada.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El mercurio es un metal pesado conocido desde la Antigüedad; su nombre proviene de los términos *hydrargyrios* (gr.) e *hydrargyrum* (lat.) que significan plata líquida [1]. Presenta unas propiedades particulares con respecto a otros metales: líquido a temperatura ambiente, baja viscosidad, alta densidad, buen conductor eléctrico... Estas propiedades lo han hecho un elemento con diversas aplicaciones a lo largo de la historia: tinta roja, blanqueador de piel, detonador, como medicamento (sífilis), fabricación de sombreros de fieltro, en minería, etc. [2].

Es un elemento que se encuentra en todos los estratos de la biosfera y presenta diversos estados de oxidación: mercurio elemental, Hg(0), mercurioso Hg(I) y mercúrico Hg(II), pudiendo formar tanto sales inorgánicas (HgCl₂, HgS, Hg₂Cl₂...) como complejos orgánicos (MeHg, Me₂Hg...)[1]. En la corteza terrestre se muestra en más de 25 minerales, siendo la fuente de extracción más importante el cinabrio (HgS), cuyos yacimientos más importantes se hallan en Almadén (España), Idrija (Eslovenia), Monte Amiata (Italia) y Almadén (California) [3].

El mercurio presenta la disyuntiva de que es muy útil en variadas aplicaciones industriales y, al mismo tiempo, resulta altamente tóxico. La toxicidad del mercurio y su impacto, tanto en el medio ambiente como en la salud humana, han sido estudiados ampliamente, sobre todo a partir de incidentes como los de Minamata [4] e Irak [5].

En general, todas las formas del mercurio son tóxicas, la diferencia radica en la concentración de exposición, las vías y tiempo de exposición y los síntomas manifestados. A todos estos factores hay que añadir la biomagnificación por bioacumulación que se produce a lo largo de la cadena trófica a través del ciclo de mercurio [6], lo que hace de éste uno de los contaminantes más peligrosos en la actualidad.

1.1. Toxicidad del mercurio

Las especies de mercurio inorgánico que afectan al ser humano son: Hg(0), Hg(I), Hg(II), mientras que el mercurio orgánico comprende mayoritariamente las siguientes especies: metil-mercurio, dimetil-mercurio, etil-mercurio y otras especies como metoxi-etil-mercurio o fenil-mercurio en menor medida.

Los síntomas derivados de una intoxicación con mercurio dependen de la dosis administrada, el tiempo de exposición y las formas en las que esta se produce. Además, se puede separar en toxicidad aguda y toxicidad crónica. La toxicidad aguda, de forma general, está ligada, mayoritariamente, al mercurio vapor o la ingesta de mercurio inorgánico mientras que la toxicidad crónica está ligada a la exposición al mercurio orgánico. Independientemente de la forma química del mercurio, los órganos más afectados son los riñones y el sistema nervioso central.

El ion mercurioso, Hg(I), se encuentra principalmente en la forma de Hg_2Cl_2 . Este compuesto presenta la peculiaridad de que dismuta en Hg(0) y Hg(II), con lo que la mayor parte de los síntomas coinciden con los de estos estados de oxidación. Uno de los síntomas específicos del Hg(I) fue la acrodinia [7], enfermedad que fue conocida a partir del uso como medicamento de calomelanos (Hg_2Cl_2) como blanqueante dental, purgante o antisifilítico. Esta enfermedad afectaba mayoritariamente a los lactantes y a los niños, sobre todo en la primera mitad del siglo XX, y está caracterizada por dolor en las extremidades y una coloración rosada en manos y pies. El uso de calomelanos como medicamento fue interrumpido en 1954.

El ión mercúrico, Hg(II), ha sido utilizado como veneno históricamente; la ingesta a partir de 1 g es letal, principalmente por colapso renal [8], y llega a afectar al tracto intestinal debido a sus propiedades corrosivas. En cantidades más pequeñas el órgano afectado es el riñón. Otros efectos son la estomatitis, gastroenteritis, daño pulmonar, acrodinia y enfermedades autoinmunes [9], llegando a inhibir la actividad enzimática.

La inhalación por mercurio vapor, Hg(0), afecta inicialmente al aparato respiratorio provocando dificultad para respirar, dolor pulmonar, tos compulsiva que puede devenir en lesiones pulmonares, temblores, náuseas y vómitos. La exposición más prolongada provoca un conjunto de problemas psicológicos denominados eretismo mercurial: insomnio, timidez, depresión, excesivo rubor, pérdidas de memoria. Otros síntomas que pueden aparecer: gingivitis, estomatitis [2] y, el más importante, el daño en los riñones caracterizado por el síndrome nefrítico, albuminuria y edema [10].

Un apartado especial, dentro de la intoxicación por mercurio vapor, es el uso de amalgamas dentales. Uno de los primeros efectos es una alergia al mercurio manifestada por ulceración e inflamación de tejidos bucales [11]. El mercurio de la amalgama se evapora ocasionando los mismos síntomas que el mercurio elemental expuesto anteriormente [12].

El metil-mercurio afecta principalmente al cerebro ocasionando la necrosis de las neuronas, destrucción de las células gliales responsables del soporte de las neuronas y del procesamiento cerebral. Uno de los incidentes por contaminación de mercurio más graves fue el de Minamata (Japón), donde los habitantes de la bahía se alimentaban de pescado contaminado por los residuos de HgCl_2 que se iba concentrando, por acción bacteriana, en forma de metil-mercurio en la cadena trófica hasta llegar al consumo humano. La enfermedad denominada de Minamata presenta los siguientes síntomas: grave desorden neurológico, ceguera, sordera y, sobre todo, la transmisión del mercurio de madres a hijos en cantidades más concentradas [4].

1.2. El mercurio en la biosfera. El ciclo del mercurio

Las especies de mercurio están relacionadas en la biosfera a través del ciclo del mercurio. Este proceso ha sido estudiado en profundidad en los últimos años [6, 13, 14]. El mercurio elemental es muy volátil con una baja solubilidad en agua. En la atmósfera, el 95% del mercurio se encuentra como $\text{Hg}(0)$ vapor, siendo su tiempo de permanencia en la atmósfera de hasta un año, y movilizándose constantemente por el aire. En la atmósfera, la oxidación del $\text{Hg}(0)$ vapor es muy lenta, pudiendo ser oxidado por ozono, ácido hipocloroso, el radical hidroxilo, el radical NO_3^- y por los halógenos ($\text{X}_2/\text{X}/\text{XO}$, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [15, 16]. Por otro lado, también pueden existir mecanismos por los que el mercurio oxidado se vuelve a reducir por el ión sulfuroso [17] o también puede darse la fotorreducción del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ formado en la oxidación [18]. El mercurio en la atmósfera puede volver a la superficie terrestre disuelto en gotas de lluvia o adsorbido en partículas [19].

Una vez que el mercurio vuelve a la superficie terrestre, este puede ser adsorbido en distintas superficies; esta adsorción puede ser de dos tipos, fisisorción o quimisorción. Dependiendo de qué tipo sea, el mercurio condicionará el conjunto de reacciones posteriores:

- Lagos: la reacción dominante es la fotorreducción de $\text{Hg}(\text{II})$ a $\text{Hg}(0)$ que es muy volátil y con gran tendencia de volver a la atmósfera.
- Océanos: las transformaciones son muy similares a las que se dan en los lagos con la diferencia de que, además de $\text{Hg}(0)$, los océanos contienen otras especies volátiles como el dimetil-mercurio, formado en las profundidades. Otra reacción es la oxidación

a Hg(II) bastante frecuente en aguas saladas y debida a los halógenos. Esta oxidación es fotoinducida y se da en la zona inferior a la interfase agua/aire.

- Nieve: el mercurio es reducido a Hg(0) y liberado a la atmósfera debido a la fotorreducción por la radiación ultravioleta.
- Suelo: la volatilización de Hg(0) se ha relacionado con la humedad del suelo, los oxidantes presentes y las condiciones meteorológicas. Los procesos fotoquímicos son el principal proceso de la formación y liberación de Hg(0).
- Vegetación: tanto el mercurio sobre material particulado (Hg_p) como el mercurio atmosférico pueden ser adsorbidos por la superficie de las hojas. Las plantas pueden liberar mercurio a través de los estomas o de las hojas caídas. A su vez, la superficie de las hojas es un lugar de transformaciones fotoquímicas del Hg(II) a Hg(0).
- Carbono (cenizas volantes/semicoque de inquemados): las cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón contienen carbono inquemado, lo que mejora la capacidad de retener el mercurio de las mismas. La oxidación de mercurio sobre la superficie de las cenizas volantes, Hg_p, viene afectada por la presencia de ciertos elementos traza como HCl, ClO⁻, Cl₂. La temperatura también es un factor a tener en cuenta, encontrándose la temperatura óptima en torno a 200 °C.

Dentro de los procesos que puede sufrir el mercurio, el que más impacto tiene para el medio ambiente es la reacción de metilación en medios acuáticos. Esta reacción se produce por la acción de bacterias sulforreductoras que, a través de un intermedio denominado cobalamina [20], lo transforman en metilmercurio, compuesto que sirve de alimento para microorganismos. De este modo, el mercurio se introduce en la cadena trófica y se va acumulando, pasando a través de los sucesivos depredadores hasta llegar al hombre en un proceso conocido como biomagnificación [21]. Este proceso implica que la concentración de mercurio en un pez puede llegar a ser un millón de veces mayor que la concentración de mercurio en agua [22]. Un esquema del ciclo total del mercurio, desde que se emite hasta que se introduce en la cadena trófica, se puede ver en la figura 1.1.

Otra reacción que se da en el agua es la reacción de desmetilación del metilmercurio por la acción bacteriana [23] o por procesos fotoquímicos [24] volviendo a formarse Hg(II).

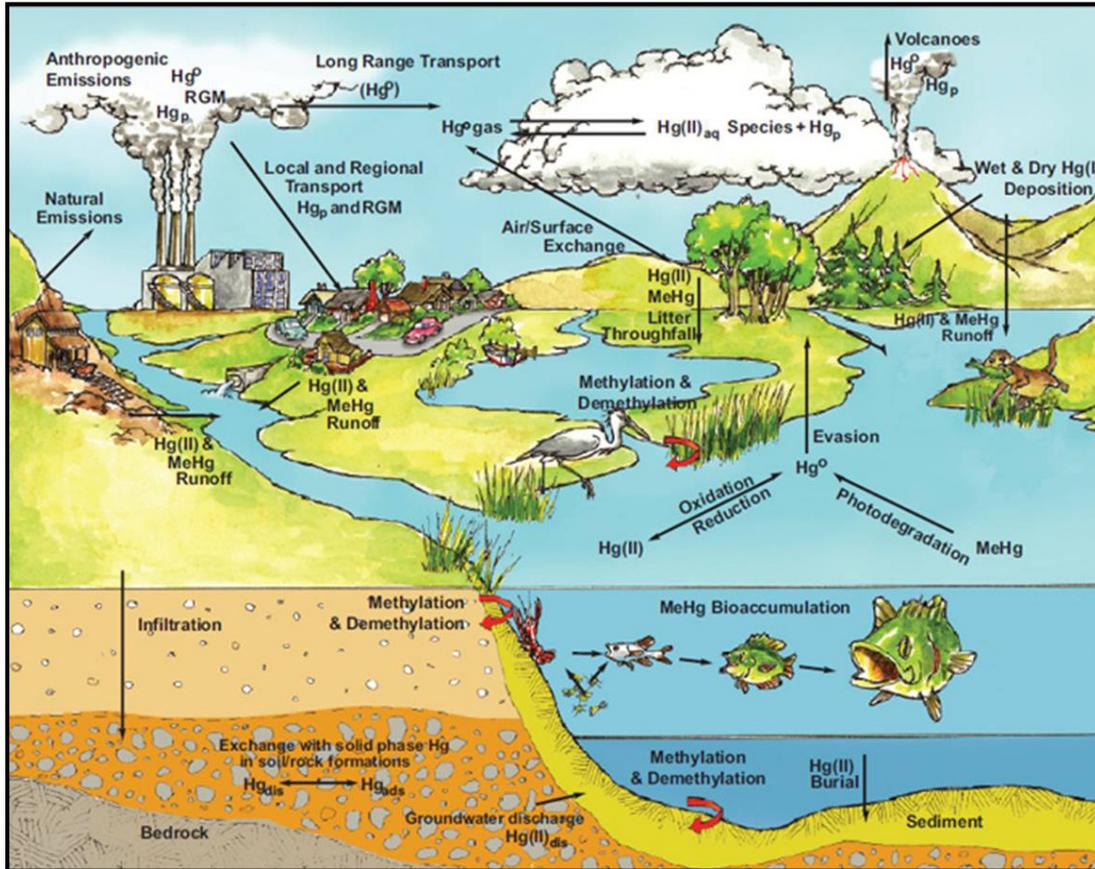


Figura 1.1. El ciclo del mercurio [25].

1.3. Fuentes de emisiones del mercurio

Según los inventarios de emisiones de mercurio, se considera que se emiten a la atmósfera entre 5500-8900 Tm/año [26]. El mercurio es emitido a la atmósfera por las siguientes vías: fuentes naturales, fuentes antropogénicas y reemisión de mercurio.

Fuentes naturales: el mercurio se puede emitir y liberar al aire, agua y tierra de varias maneras. Una de ellas es la meteorización natural de las rocas que lo contienen; es un proceso natural y continuo, presente en todos los sitios permitiendo al mercurio escapar a la atmósfera y, posteriormente, ser arrastrado a lagos y ríos. La otra vía de emisión del mercurio más importante son las erupciones de los volcanes por las cuales el mercurio de las profundidades se libera a la atmósfera o a los océanos. En menor medida, también se libera mercurio a la atmósfera a través de los incendios. Según los últimos modelos, el flujo de mercurio debido a fuentes naturales supone un 10% del mercurio que se estima es emitido y reemitido a la atmósfera de todas sus fuentes [26].

Fuentes antropogénicas: Las emisiones antropogénicas producidas por la actividad humana representan un 30% de las emisiones totales a la atmósfera. Se pueden clasificar en distintas categorías:

- Fuentes antropogénicas resultantes de la movilización de impurezas de mercurio en materias primas, como es el caso de la combustión del carbón u otros combustibles, la producción de cemento o la extracción de minerales.
- Fuentes antropogénicas resultantes del uso intencionado de mercurio como materia prima o componente en los procesos de fabricación de diversos productos, como, por ejemplo, baterías o dispositivos electrónicos. La minería de mercurio artesanal es la mayor fuente de emisión y liberación de mercurio debido a su uso como agente de extracción del oro presente en rocas, suelos y sedimentos. Otros sectores son los desechos de productos de consumo (incluyendo el reciclado de metales), la industria cloro-álcali y la producción del monómero de cloruro de vinilo.

El inventario de las emisiones antropogénicas a nivel mundial se muestra en la figura 1.2.

En la figura 1.3, se muestran las emisiones de mercurio a nivel europeo. Dentro de esas emisiones, España contribuye con un 8.5% a las emisiones totales en Europa (79 Tm) [27], de las cuales la mayor parte se corresponde con la combustión de carbón en plantas de producción de energía.

Reemisión y removilización: El mercurio, una vez depositado en la corteza terrestre proveniente de pasadas emisiones, puede ser reemitido a la atmósfera por procesos naturales que convierten el mercurio inorgánico y orgánico en mercurio elemental, que es muy volátil, y vuelve fácilmente al aire mediante un proceso cíclico. Estas emisiones comprenden el 60% del mercurio total. Ese mercurio puede venir de fuentes naturales o antropogénicas pero, por el momento, no se ha podido identificar su origen específico. No obstante, la actividad humana ha aumentado la carga medioambiental de mercurio resultando niveles más altos de reemisión. Este hecho está agravado por los cambios en las prácticas del uso de la tierra y por el calentamiento debido al cambio climático [26].

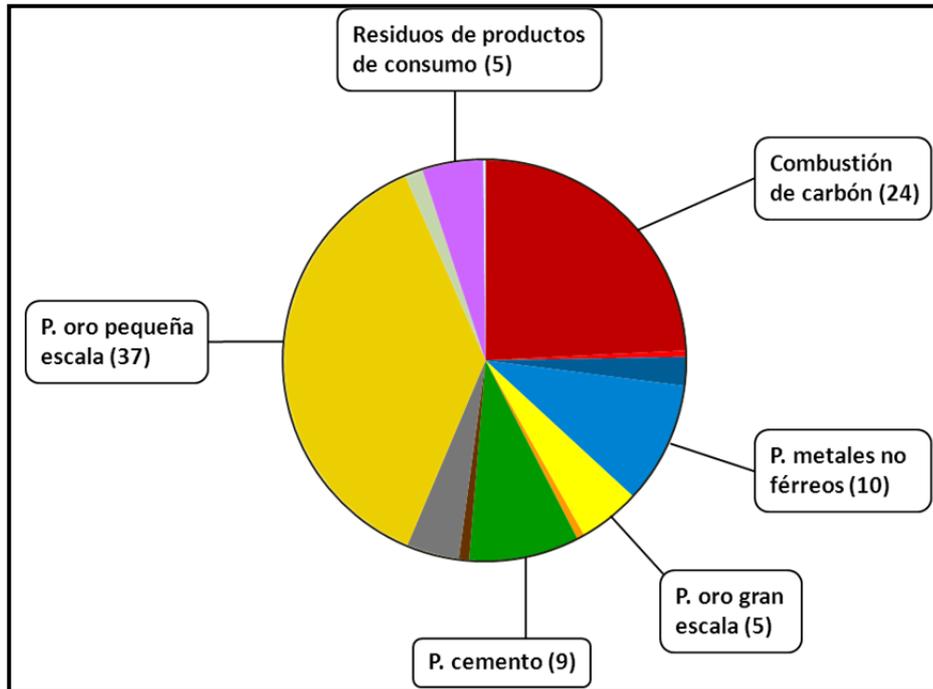


Figura 1.2. Inventario de emisiones globales antropogénicas de mercurio [26].

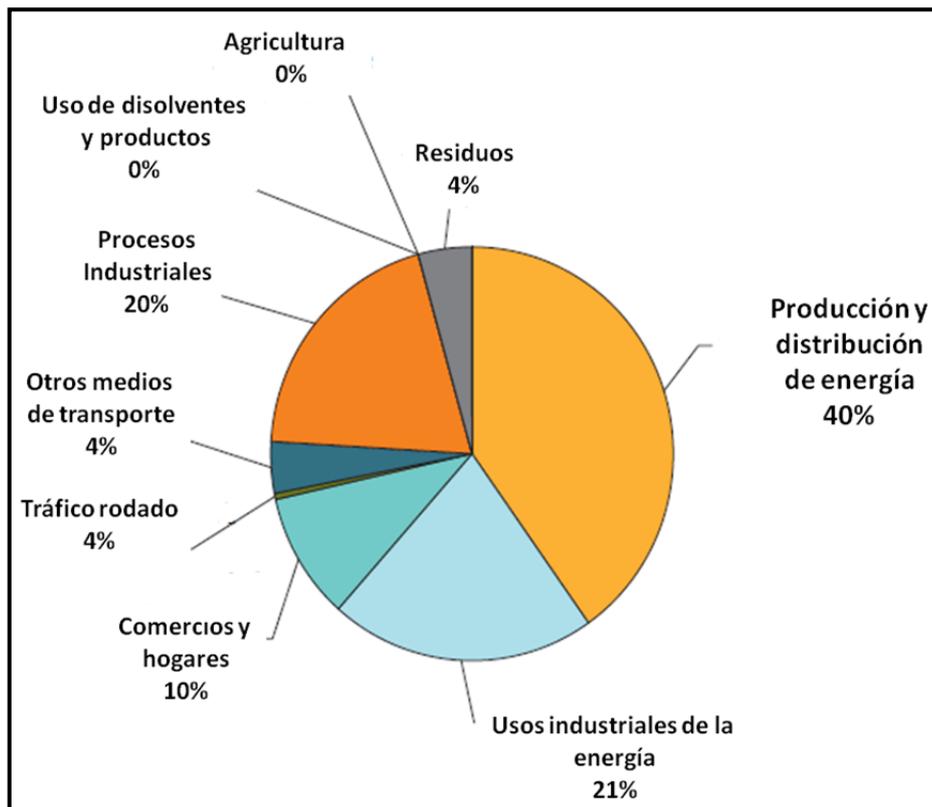


Figura 1.3. Inventario de emisiones de Hg en la UE 1990-2011 [27].

Como se puede observar a partir de la figura 1.2, dentro de las emisiones antropogénicas de mercurio, la combustión del carbón es una de las contribuciones más importantes. Se

estima que se emiten a la atmósfera 485 Tm/año por la combustión de combustibles fósiles. La combustión de carbón representa el 98% de esas emisiones, siendo las emisiones por la quema de otros combustibles unas 10 Tm/año.

Las emisiones por zonas geográficas nos indican que Asia contribuye con un 50% a las emisiones globales y, en particular, China contribuye con dos terceras partes de dichas emisiones. Por otro lado, las emisiones en Sudamérica y en el África subsahariana se han visto incrementadas, sobre todo debido a la minería a baja escala.

En los últimos años, se ha observado un incremento de las emisiones globales [25], como consecuencia del aumento de población y la gran demanda energética que ello conlleva, así como el imperante crecimiento y desarrollo de algunos países. La implantación de legislación, junto con la investigación en nuevas tecnologías de control de mercurio, pretende invertir esta tendencia y, como ejemplo, algunos proyectos y estudios plantean un escenario en Europa, para el año 2020, con una reducción de hasta el 60% de las emisiones actuales.

1.4. Legislación sobre emisiones del mercurio

Una de las primeras medidas que se tomaron para controlar las emisiones de mercurio estaba orientada a la protección del medio acuático. La Directiva europea 82/176 de 1982 [28] fija límites para las emisiones de mercurio en la industria cloro-álcali. En esta Directiva se establecen valores límites para esta industria, plazos para cumplir estos valores, objetivos de calidad, métodos de medición y procedimientos de control para los objetivos de calidad.

El protocolo de Aarhus [29] es un tratado internacional firmado en 1998 y que entró en vigor en 2001. En él se reconocen los derechos públicos, observando el acceso a la información, a la participación pública y al acceso a la justicia, en los procesos de toma de decisiones gubernamentales en materias que afecten al medio ambiente.

Siguiendo con la política de protección de medios acuáticos, se aprobó la Decisión 2455/2001/CE [30], por la que se ratifica una lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas europea, entre las que se encuentra el mercurio y sus compuestos.

Como se ha comentado previamente, las emisiones antropogénicas de mercurio a la atmósfera corresponden en un alto porcentaje a las centrales de combustión de carbón. Un primer paso para controlar las emisiones en dichas instalaciones es la Directiva europea

2001/80/CE [31] donde se establecen techos y objetivos de reducción para los distintos países miembros, así como valores límite de emisión para SO₂, NO_x y material particulado, por la que se establecen límites de emisión a grandes instalaciones de combustión. La Directiva 2008/1/CE [32] conocida como Directiva IPPC, establece medidas acerca de cómo reducir emisiones en atmósfera, suelo y aguas y, a su vez, aporta un lista de contaminantes a tomar en consideración a la hora de fijar valores límite, donde el mercurio no aparece específicamente como contaminante atmosférico pero sí englobado en la categoría «metales y sus compuestos». Estas directivas dieron lugar a la elaboración de un registro de emisiones regulado por la Decisión 2000/479/CE (Decisión EPER) [33] por la que los estados miembros deben informar con una periodicidad de tres años acerca de las emisiones generadas al aire y al agua.

La Directiva 2000/76/CE buscaba limitar la contaminación causada por las emisiones en la atmósfera, el suelo y las aguas superficiales y subterráneas, así como los riesgos para la salud humana derivados de la incineración y coincineración de residuos, estableciendo un valor límite de emisiones a la atmósfera para el mercurio de 0.05 mg Hg/Nm³ y un valor de emisiones para vertidos de aguas residuales de 0.03 mg Hg/l.

La Directiva 2010/75/EU, sobre emisiones en instalaciones industriales, no contempla las emisiones de Hg para instalaciones de combustión pero sí lo hace para las de incineración y coincineración, manteniendo los límites de emisión de Hg en gases en lo ya establecido en la anterior Directiva 2000/76/CE, es decir, 0.05 mg Hg/Nm³ para emisiones a la atmósfera y 0.03 mg/l de contenido de mercurio en aguas residuales. Esta Directiva sustituyó a la 2008/1/CE.

Esta política de control de emisiones, unida a la trascendencia que se le dan a las emisiones de mercurio al medioambiente en la UE, dio lugar a la Estrategia Comunitaria sobre el Mercurio (2005) [34], revisada en 2010 [35], y que tiene como objetivos:

- Reducir las emisiones de mercurio.
- Reducir la puesta en circulación de mercurio en la sociedad restringiendo la oferta y la demanda.
- Resolver el problema a largo plazo de los excedentes de mercurio y de los «depósitos» de la sociedad (mercurio contenido en productos en circulación o almacenados).
- Proteger de la exposición al mercurio.

- Mejorar la comprensión del problema del mercurio y de sus soluciones.
- Apoyar y fomentar iniciativas internacionales en relación con el mercurio.

En Estados Unidos una de las normativas más importantes en cuanto al control de emisiones de mercurio es la CAMR (Clean Air Mercury Rule) [36] publicada en 2005 y que entró en vigor el 16 de abril de 2012. Esta ley tiene como objetivo la reducción de emisiones en plantas de combustión de carbón, estableciendo límites para las emisiones de mercurio teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles para su captura.

A pesar de toda esta legislación, existen incertidumbres en cuanto a la cantidad total de mercurio emitido a la atmósfera, debido a las necesidades energéticas de países emergentes, donde no existe legislación que obligue a un registro de sus emisiones. Por lo tanto, queda un largo camino por recorrer hasta tener una legislación que permita un control global de las emisiones de mercurio a la atmósfera.

Finalmente, el interés mundial por controlar y reducir las emisiones de mercurio al medioambiente ha quedado de manifiesto en el acuerdo de 147 países para firmar (octubre 2013) el conocido como Convenio de Minamata sobre el Mercurio [37]. Ese documento recoge, entre otros propósitos, acabar con la contaminación de mercurio que producen las plantas industriales y poner límites de obligado cumplimiento.

1.5. El mercurio en las Centrales Térmicas de carbón

El carbón está compuesto mayoritariamente por carbono, hidrógeno y oxígeno. Pero también puede contener diferentes elementos en menor concentración, entre los que se encuentra el mercurio. La cantidad de mercurio presente depende del tipo de carbón aunque, de forma general, la concentración de mercurio está muy por debajo del límite de concentración de elementos traza en Geoquímica (1 g/kg) ya que no supera 1 mg Hg/kg de carbón y raramente es posible encontrarlo en mayores concentraciones. El mercurio en el carbón se presenta mayoritariamente ligado a sulfuros (pirita) y, en menor medida, a materia orgánica [38]. De acuerdo con los datos recogidos por la US Geological Survey sobre 7000 muestras de carbón, la media de contenido en mercurio es de 0.17 mg/kg [39].

Una vez que se introduce el carbón en una caldera para su combustión, se llegan a alcanzar temperaturas del orden de 1300 °C, y en esas condiciones el mercurio se vaporiza y se

encuentra en estado elemental $Hg(0)$. Conforme los gases se van enfriando a la salida de la caldera, el mercurio elemental va sufriendo diversas reacciones con otros subproductos de la combustión, pudiéndose encontrar de tres maneras (figura 1.4): como mercurio elemental $Hg(0)$, mercurio unido a material particulado Hg_p , y como mercurio oxidado $Hg(II)$.

Un esquema de la especiación del mercurio en la combustión del carbón se muestra en la figura 1.4.

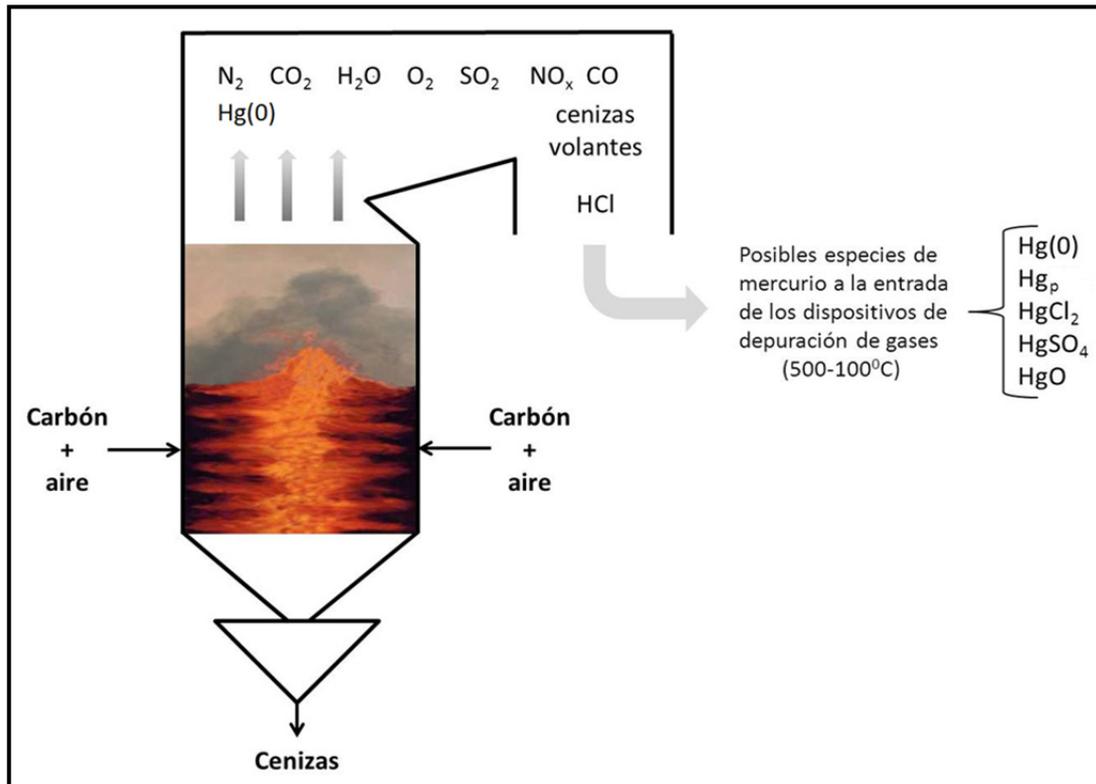


Figura 1.4. Procesos que sufre el mercurio en la corriente gaseosa en una Central Térmica. (Fuente: elaboración propia)

El mecanismo de oxidación del mercurio puede ser de dos tipos, homogéneo, donde el $Hg(0)$ es oxidado por otras especies gaseosas, y heterogéneo donde la oxidación tiene lugar en presencia de las cenizas volantes. En la figura 1.5 se muestra un esquema con los diferentes mecanismos de oxidación.

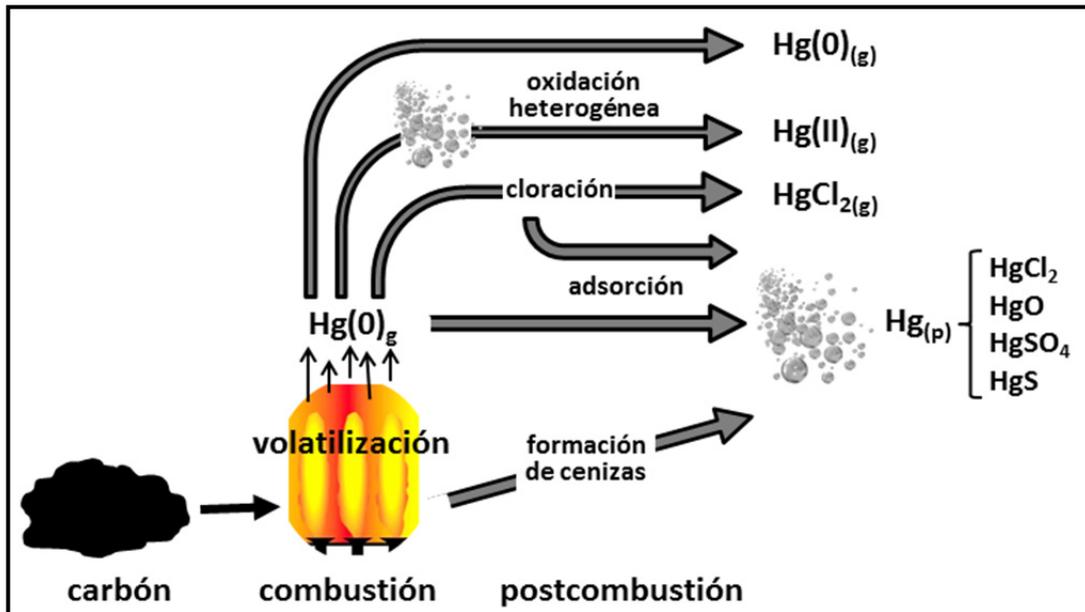
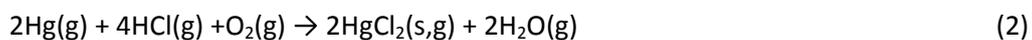


Figura 1.5. Esquema de los mecanismos de oxidación del mercurio en la combustión del carbón (Adaptada de [40]).

1.5.1. Oxidación homogénea

Al enfriarse los gases, el mercurio que se encontraba en estado elemental Hg(0) puede interactuar con las especies gaseosas presentes en la corriente gaseosa [41]. Este tipo de reacciones dependen en gran medida de las especies presentes [78-79], su concentración y la temperatura.

Reacciones con compuestos de cloro: la reacción principal es la que tiene lugar con el HCl aunque también puede llevarse a cabo con Cl₂. Sin embargo, los mecanismos por los cuales el Hg(0) se oxida no están del todo claros [42, 43]. Los mecanismos más comunes para la oxidación del Hg(0) se describen a continuación:



La formación de Cl₂ está limitada cinéticamente y, además, puede estar inhibida por el SO₂ presente, por lo tanto, la oxidación del mercurio elemental por parte del Cl₂ es mínima (menor del 1%) [44]. Los productos de esta oxidación son el HgCl₂ y el Hg₂Cl₂.

Reacciones con oxígeno: en este caso, la reacción principal es la formación de HgO [45] por el siguiente mecanismo:



El óxido de mercurio formado puede reducirse por acción de SO_2 , CO y metales como el hierro [83].

Reacciones con presencia de dióxido de azufre: las reacciones del SO_2 con mercurio elemental dan lugar a la formación de H_2SO_4 y a la oxidación del mercurio elemental para formar HgSO_4 [46].

Reacciones con óxidos de nitrógeno: dependiendo si el óxido es NO o NO_2 , las reacciones pueden ser de distinto tipo. Dependiendo de la concentración de NO, este puede activar o inhibir la oxidación de $\text{Hg}(0)$ a HgO [43]. La reacción con NO_2 puede dar lugar a la formación de nitratos o nitritos; sin embargo, estos productos no son estables por encima de $250\text{ }^\circ\text{C}$, siendo el producto mayoritario el HgO .

1.5.2. Oxidación heterogénea

Este mecanismo de oxidación tiene lugar en el material particulado que se forma durante la combustión de carbón denominado cenizas volantes [45, 47]. Mediante este mecanismo, el mercurio es adsorbido en la superficie del sólido, oxidado y, posteriormente, puede ser desorbido.

Las cenizas volantes presentan una superficie con grupos funcionales y trazas de metales con afinidad para el mercurio con lo que muestran sitios activos para la oxidación del mercurio elemental.

El mecanismo exacto por el cual el mercurio es oxidado sobre las cenizas volantes no se conoce con exactitud y está influenciado por muchos factores: la composición de los gases de combustión [48] y las características de las cenizas volantes (tamaño de partícula, química superficial y contenido en inquemados).

1.6. Tecnologías para el control de emisiones en Centrales Térmicas de carbón

La cantidad de mercurio emitido por una Central Térmica está relacionada, en primer lugar, con el tipo y la cantidad de carbón quemada y, en segundo lugar, con la configuración de los sistemas de control de emisiones diseñados para otros contaminantes de los que disponga la Central Térmica.

El primer paso para controlar las emisiones de mercurio estaría centrado en mejorar la eficacia de la combustión. El siguiente paso sería maximizar la cantidad de mercurio capturado en los equipos diseñados para otros contaminantes (esta estrategia se conoce como *co-benefit*) [49]. Si las emisiones de mercurio no cumplen con los límites establecidos, la Central Térmica debería contar con tecnologías específicas para el control de las emisiones de mercurio.

Las opciones que se presentan hoy en día para el control de emisiones de mercurio se presentan en la figura 1.6, y se pueden dividir, por un lado, en métodos previos y métodos posteriores a la combustión y, por otro lado, en tecnologías específicas para el mercurio [50].

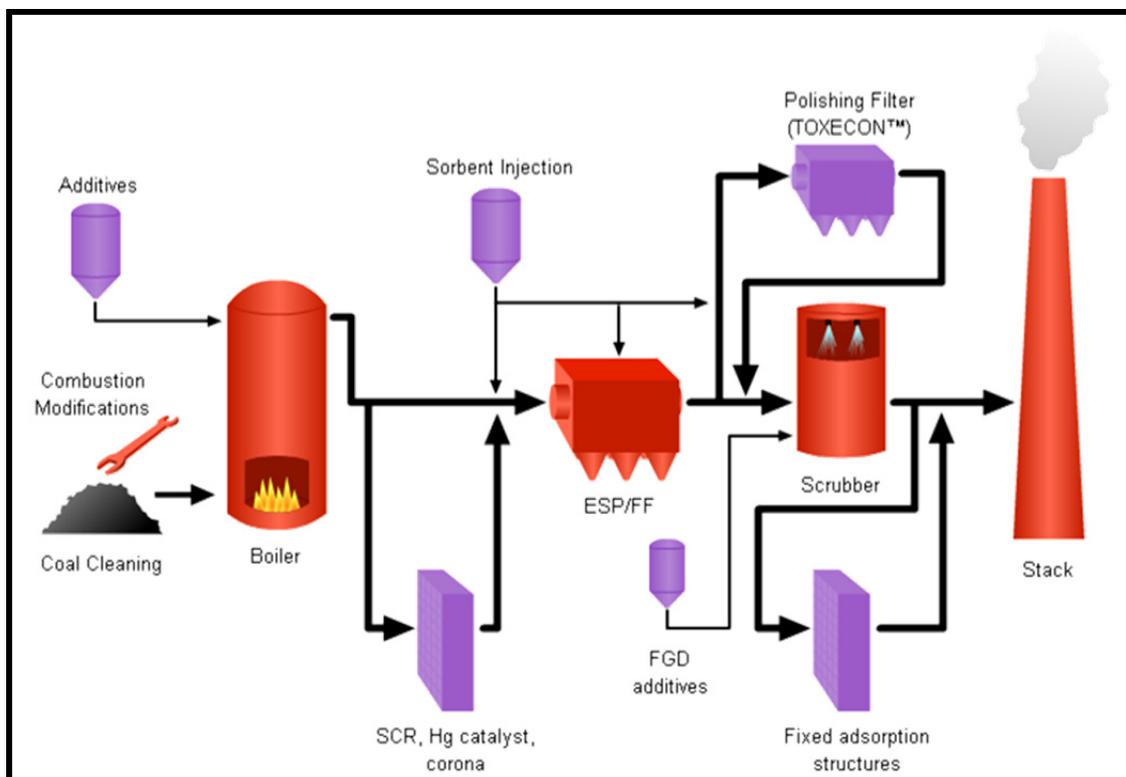


Figura 1.6. Tecnologías disponibles para el control de emisiones de mercurio [51].

1.6.1. Métodos previos a la combustión

- Variación o mezcla de distintos tipos de carbón: al introducir una mezcla de carbones con distintos contenidos en mercurio, a la hora de la combustión, se puede controlar la cantidad de mercurio que se introduce en la alimentación de la caldera [39].
- Limpieza previa de los carbones: mediante el lavado de carbón por métodos físicos (tamizado, separadores magnéticos) se consigue eliminar impurezas, entre ellas, el mercurio, antes de molerlo para la alimentación a la caldera. Aunque está enfocado a

la eliminación del azufre, lógicamente se elimina el mercurio que está asociado al azufre [52].

- Modificación del proceso de combustión para favorecer los procesos de oxidación del mercurio. Por ejemplo, con el uso de calderas de lecho fluidizado se puede llegar a retener el 21% del mercurio en las cenizas [53].
- Adición de oxidantes: se pueden introducir halogenuros con el fin de favorecer la oxidación del mercurio y propiciar su captura posterior en los dispositivos de desulfuración de los gases [54].

1.6.2. Métodos posteriores a la combustión

Dentro de este apartado, podemos dividir también en tecnologías no específicas para la captura de mercurio, es decir, aquellas tecnologías que han sido enfocadas al control de otros contaminantes y, por otro lado, las tecnologías específicas para el mercurio, que se describen en otro apartado.

Los sistemas de control diseñados para el control de las emisiones de NO_x , material particulado y SO_2 son capaces de favorecer la retención de mercurio, consiguiéndose, en función del tipo de carbón y del tipo de sistema de control, retenciones de hasta el 90% de las emisiones de mercurio. Un esquema de una Central Térmica con los dispositivos de control de emisiones y la distribución de las especies de mercurio a través de los distintos sistemas se muestra en la figura 1.7.

Los sistemas de control de las emisiones de NO_x , tanto la reducción selectiva catalítica (SCR), como la reducción selectiva no catalítica (SNCR), son capaces de oxidar parte del mercurio elemental que llega en la corriente de gas. El mercurio oxidado es soluble en agua, con lo que la oxidación favorece la captura en las unidades de desulfuración de los gases de combustión vía húmeda (WFGD). El mercurio elemental no es soluble, con lo que no queda retenido en la unidad WFGD. En determinadas condiciones de operación, se ha detectado reemisión de $\text{Hg}(0)$ en estas unidades de desulfuración, debido a reacciones con sulfitos, con lo que se disminuiría la eficacia de captura.

En los sistemas de control de la materia particulada, queda también retenido el mercurio Hg_p . Las estrategias para favorecer la captura de mercurio se centran en promover la presencia de mercurio unido a las partículas, adicionando halogenuros durante la combustión, en

especial en carbones con contenidos bajos en Cl (por ejemplo, carbones subbituminosos), para favorecer la oxidación heterogénea del mercurio y su fijación en la materia particulada.

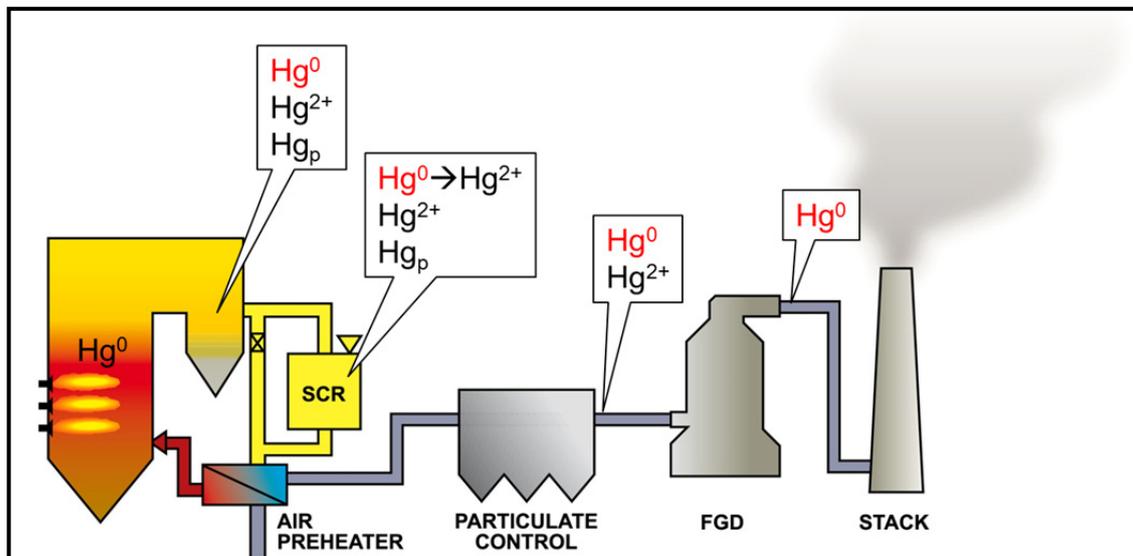


Figura 1.7. Esquema general de los dispositivos de control de contaminantes de una Central Térmica. (Fuente: elaboración propia)

1.6.3. Tecnologías específicas

En los casos en que la captura de mercurio en los dispositivos de control existentes para otros contaminantes no sea suficiente, tanto porque la modificación operacional de los mismos para favorecer la oxidación del mercurio no sea posible o los límites de emisión exigidos no se puedan alcanzar en esas condiciones, se precisarían tecnologías de captura específicas para mercurio. Este tipo de tecnologías se han clasificado en materiales carbonosos y materiales no carbonosos.

1.6.3.1. Materiales carbonosos

La principal metodología para la retención de mercurio en corrientes de gases de combustión está basada en la inyección de carbón activado (ACI) en dichas corrientes gaseosas [45, 55]. Este proceso es comercial desde el año 2012 y se basa en la inyección de carbón activado antes de los sistemas de retención de material particulado (ESP/FF), donde se retiene el carbón activado con el mercurio adsorbido, como se puede ver en la figura 1.8 [46].

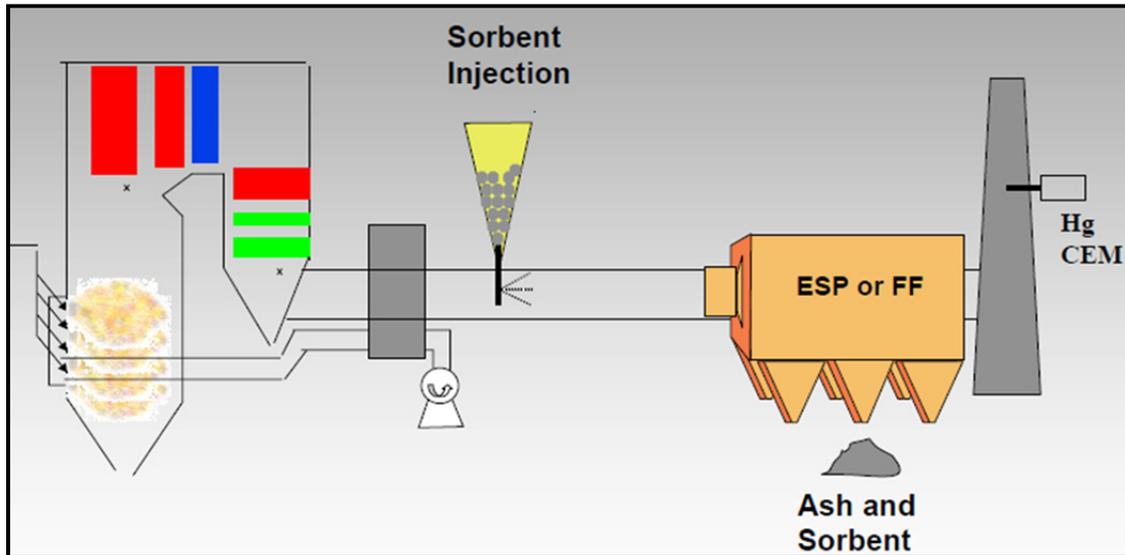


Figura 1.8. Inyección de carbón activado dentro de una Central Térmica de carbón [56].

La eficacia de retención de esta tecnología se encuentra en el intervalo 30-95% y depende de:

- Concentración del mercurio en fase gas.
- Temperatura de operación, ya que la retención está favorecida a temperaturas bajas.
- Tamaño de partícula y de poro del carbón activado utilizado.
- Presencia de otros gases, como SO_3 o NO_2 , que pueden dificultar la retención.
- El tiempo de contacto.
- El flujo de gas.

El inconveniente principal de la inyección de carbón activado es que requiere una alta relación carbono/mercurio, con lo que se necesitan altas cantidades de carbón activado para alcanzar altos niveles de retención de mercurio (unas 6 Tm por kilogramo de mercurio retenido) [50]. Este carbón activado se recoge junto a las cenizas volantes, lo que hace que estas pierdan su comerciabilidad en la industria del cemento, debiéndose tratar la mezcla ceniza volante y carbón activado, en el mejor de los casos, como un residuo a transportar y disponer. Sin embargo, no se ha descartado que pueda considerarse un residuo peligroso lo que haría necesaria una gestión de dicho residuo que encarecería el proceso.

Para mejorar la relación C/Hg se están desarrollando carbones activados con superficies modificadas con halógenos o azufre [57-60] para favorecer la fijación del mercurio.

Por otro lado, también se ha patentado una tecnología ACI, denominada TOXECON, en la que el carbón activado se inyectaría después de la unidad de control de materia particulada y se añadiría otra unidad de control específica para el carbón activado [61], como se puede ver en la figura 1.9. De esta forma, las cenizas volantes no perderían su valor y la cantidad de residuos generados sería menor.

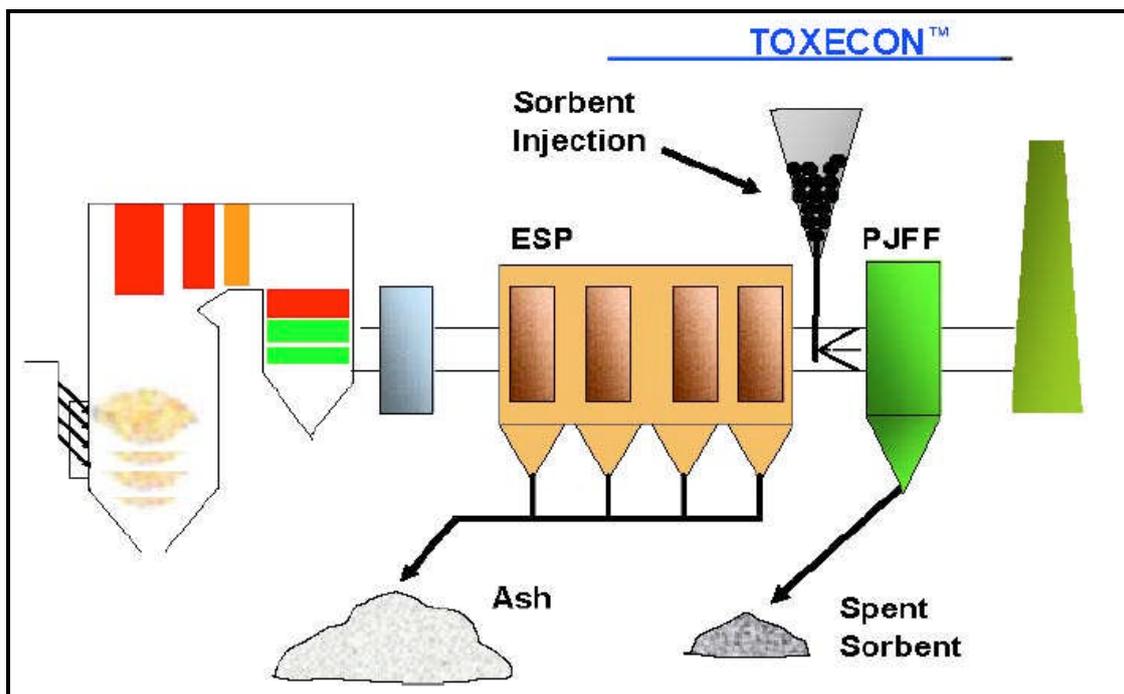


Figura 1.9. Central Térmica con tecnología TOXECON [56].

Finalmente, otros materiales que contienen carbono, más baratos que el carbón activado, son las cenizas volantes, que pueden capturar el mercurio [62, 63], presentando la ventaja de que son un residuo que se convierte en subproducto, con lo que no suponen un coste añadido. Además de sus propiedades texturales, presentan una superficie química que las hace adecuadas para la captura de mercurio.

El mercurio se une a las partículas de carbono de las cenizas volantes, conocido como inquemados [64, 65]. De hecho, se ha establecido una relación directa entre la cantidad de carbono y la capacidad de captura de mercurio de las cenizas volantes [66]. Otros factores a tener en cuenta son: la superficie específica y la porosidad que nos da idea de la superficie disponible y la accesibilidad a los microporos [67], el tamaño de las partículas [68, 69], así

como los componentes que se presentan aparte de los inquemados (azufre, halógenos, grupos oxigenados) [70, 71].

1.6.3.2. Materiales no carbonosos

Dentro de los diferentes materiales no carbonosos que se están investigando actualmente, el grupo más conocido es el de las zeolitas [72]. Se han llevado a cabo diversos ensayos de retención de mercurio con diferentes zeolitas. La mordenita [73] y la clinoptilolita [74] han mostrado una gran capacidad de oxidación del mercurio a 400 °C. Se alcanzaron eficacias en la captura del 74%, utilizando un material compuesto de CuCl_2 soportado sobre montmorillonita y combinado con una unidad WFGD [75].

Otros materiales que se han evaluado son la bauxita y la sepiolita, con las que se ha llegado a retenciones altas de mercurio, en particular, con la sepiolita impregnada con azufre se han llegado a alcanzar capacidades de retención de 603 mg Hg/g a 47 °C con una concentración de Hg de 90 ppm [76].

1.7. Sorbentes regenerables basados en metales nobles

Dentro de todas las metodologías disponibles para la captura de mercurio en una Central Térmica que se han mostrado en la figura 1.6, los sorbentes regenerables suponen una opción muy interesante debido a la posibilidad de reutilización evitando, así, la generación de residuos.

Los sorbentes regenerables basados en metales nobles usan la capacidad de amalgamación entre el mercurio y un metal como puede ser Au, Ag, Cu, Pd y Pt. Además, con el fin de aumentar la superficie específica de los metales se incorporan en forma de nanopartículas. Estas amalgamas, una vez formadas, son muy estables a temperatura ambiente y se descomponen a temperaturas en torno a los 300 °C. El grado en que estos metales dan lugar a amalgamas con mercurio depende del metal considerado: presentando una afinidad elevada con el oro y algo menor con la plata. Las características principales que debería reunir un sorbente regenerable son:

- Resistencia mecánica y térmica en las condiciones en que vaya a ser usado.
- Los costes de preparación no deben ser muy altos.

- Buena capacidad de retención.
- La regeneración debería ser un proceso mediante el cual el sorbente mantuviese sus propiedades originales.

Los primeros estudios para desarrollar un sorbente regenerable utilizaban como metal la plata depositada sobre chabazita. Uno de los primeros estudios, enfocados a la retención de mercurio, una vez vistas las buenas propiedades mecánicas de las zeolitas, estaba basado en la deposición de plata sobre chabazita y sílice como soporte, para la retención de mercurio presente en gas natural. Este sorbente alcanzó una eficacia de captura del 98% con una concentración de mercurio de $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La regeneración se llevó a cabo a $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Este sorbente se sometió a 100 ciclos de adsorción-regeneración [77].

Una variante a la aplicación de zeolitas es el desarrollo de zeolitas magnéticas. Este tipo de soportes permiten la separación del sorbente, para su regeneración, de las cenizas volantes posibilitando su comercio posterior ya que las cenizas están libres de sorbente. Este tipo de sorbentes están fabricados a partir de un material magnético, zeolitas, nanopartículas de Ag y un aglutinante. Las retenciones de mercurio con este tipo de sorbente alcanzan eficacias del 80% a temperaturas de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [78].

Otros soportes que se han probado son las alúminas, donde otros metales como Pd y Pt han dado eficacias de retención del 70% a una temperatura de trabajo entre 200 y $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Alúminas con Au nanoparticulado se han probado como sorbentes en ensayos de purificación de agua donde la capacidad de retención de mercurio era de un 90%. Finalmente, se ha evaluado el oro nanoparticulado como sorbente depositado sobre carbón activo [79].

El mercurio presenta una afinidad mucho mayor por el oro que la plata a la hora de formar la amalgama, por lo tanto, son de esperar retenciones mayores. Se ha estudiado la formación de la amalgama con oro y plata haciendo pasar una corriente gaseosa de mercurio a través de láminas de oro y plata. Mediante estos experimentos se comprobó que la cantidad de mercurio retenido depende de la concentración de mercurio y de la temperatura a la cual se lleva a cabo la retención [80].

En base a estos resultados, surgió el proyecto MERCAP [81, 82], diseñado para obtener una captura de mercurio del 55% mediante láminas de oro que se regeneran posteriormente por lavado químico. Los estudios realizados con láminas de oro y plata mostraron eficacia en la captura de mercurio. Sin embargo, las amalgamas se agregaban en islotes, lo que conllevaba

una disminución en la eficacia de captura [83]. Por lo tanto, es necesaria una mayor investigación para el desarrollo de procesos basados en la amalgamación Hg-Au pero que precisen una menor cantidad de oro, sin perder eficacia ni capacidad de regeneración.

Se ha descrito que el oro es un elemento prometedor para la captura de mercurio. Sin embargo, para conseguir una eficacia adecuada, se requiere un control del tamaño de partícula en la preparación de sorbentes para la captura de mercurio basados en la amalgamación con oro. En la siguiente sección, se van a revisar los métodos existentes para la preparación de oro nanoparticulado, que son la base de los sorbentes regenerables basados en este metal.

1.8. Desarrollo de sorbentes regenerables basados en oro

El interés por desarrollar nuevas metodologías de preparación de oro nanoparticulado surgió sobre todo gracias a sus aplicaciones en el campo de la catálisis [84]. El oro, considerado como químicamente inerte y un pobre catalizador, al encontrarse en estado nanoparticulado, se muestra muy activo. Dicha reactividad de las nanopartículas de oro viene dada por:

- El tamaño de la partícula.
- El soporte sobre el que se deposita.
- Plano cristalino de contacto.

El oro es, además, un metal único debido a sus específicas características, en particular, en comparación con la plata. El oro presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), su enlace interatómico es más fuerte que la plata, su temperatura de fusión y energía de vaporización es mayor que la de la plata y su radio metálico es más pequeño. Forma aleaciones y compuestos intermetálicos con diversos metales como Cu, Al y Sn.

La especial reactividad de las nanopartículas de oro viene dada por el número de átomos que tiene en su superficie; el número de átomos aumenta conforme más pequeñas son las nanopartículas. Para el caso de las partículas más pequeñas (unos 5 nm), el número de átomos en el exterior llega a ser de unos 300 átomos aumentando de esa manera la reactividad de las nanopartículas [85].

1.8.1. Preparación de nanopartículas de oro

La mayoría de procedimientos para preparar oro nanoparticulado están basados en la preparación de un coloide donde una sal de oro se encuentra en presencia de un reductor para obtener el Au(0) y un protector que impide que las partículas de oro elemental se aglomeren [86]; el protector y el reductor pueden ser distintos o puede ser el mismo compuesto.

Las metodologías actuales para preparar oro coloidal están basadas en la reducción del ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), con la inclusión de distintas variables que dan lugar a diversos tamaños de partícula.

Dentro de los agentes reductores y protectores, el más utilizado y conocido es el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), empleado por primera vez por Turkevich [86, 87]. A partir de este trabajo, han surgido variaciones como la de Muangnapoh [88] donde se modifica la relación oro/citrato, utilizando una concentración de oro más alta. En ambas preparaciones, el citrato actúa igualmente como agente reductor y como agente protector obteniendo, al final, un tamaño de partícula de aproximadamente unos 20-35 nm. Otros tipos de agentes protectores son el alcohol polivinílico (PVA) [89], obteniendo partículas de unos 10-15nm, y la polivinilpirrolidona (PVP), con tamaños de partícula de 1.9-5 nm.

A la hora de reducir la sal de oro, se encuentran varios tipos de agentes reductores como el borohidruro de sodio (NaBH_4) [90], dando partículas entre 2-38 nm; ácido tánico ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$) [91, 92], con un tamaño de partícula entre 5-15 nm; tiocianato de sodio (NaSCN), llegando a tamaños de partícula en torno a 2.5 nm; fósforo blanco (P4) [93, 94], con tamaños de hasta 5-12 nm; alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), obteniendo partículas de hasta 10 nm [95, 96] y, por último, ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), con un tamaño de partícula promedio de 12 nm [97].

1.8.2. Deposición de oro nanoparticulado sobre un soporte

Las partículas coloidales se han depositado en diferentes soportes con el fin de ser utilizadas para distintos fines [98]. Existen tres metodologías por las que se puede depositar oro sobre metales:

- Mezcla homogénea de los precursores de oro con el metal soporte, por co-precipitación, *co-sputtering*. Esta mezcla se calcina a unos 800 °C quedando las partículas de oro unidas al soporte metálico que puede ser Fe_2O_3 , Co_3O_4 o ZrO_2 .
- Deposición o adsorción de componentes de Au por deposición-precipitación.

- El uso de coloides monodispersados estabilizados por ligandos orgánicos o compuestos poliméricos en un medio líquido, donde se introduce el soporte (*dipping*).

Otros soportes sobre los que se ha depositado oro coloidal son los de naturaleza carbonosa, como nanotubos de carbono para uso como sensores [99] o el carbón activado para retener el mercurio [79]. Sin embargo, todos ellos se han llevado a cabo mediante la técnica del *dipping* o inmersión de los soportes en la disolución de oro.

Debido a que el uso de oro coloidal emplea diversas sustancias químicas que pueden resultar dañinas para el medio ambiente [89, 100], se han desarrollado nuevos procedimientos para depositar nanopartículas de oro sin necesidad de usar reactivos químicos. La reducción directa de la sal de oro sobre la superficie del soporte (usualmente material de carbono) puede ser una solución para evitar este tipo de reactivos.

Los escasos trabajos existentes que aplican la reducción directa como metodología para depositar oro nanoparticulado están enfocados en la deposición de oro para desarrollar sensores, sin tener en cuenta la cantidad de oro depositado o la distribución. Okatsu et al. aplicaron la reducción directa de la sal de oro HAuCl_4 , con el fin de obtener un catalizador soportado sobre carbón activado para la glucosa [101]. Li et al. desarrollaron un sensor para ADN utilizando nanotubos de carbono como soporte para las partículas de oro [102] y el grafito ha sido utilizado como sensor por Ding et al. [103] con el que, además, modificando las condiciones de trabajo, se podía controlar el área recubierta y el tamaño de partícula. Las fibras de carbón activo se han utilizado como soportes para la deposición de oro elemental para desarrollar un catalizador para la oxidación del CO a bajas temperaturas [104].

El desarrollo de sorbentes regenerables para la captura de mercurio basados en nanopartículas de oro se encuentra en sus estados iniciales. Sorbentes regenerables basados en la amalgamación del mercurio, a partir de carbonos granulares dopados con oro coloidal, han alcanzado altos niveles de captura, cercanos al 80% [105].

El desarrollo de un sorbente basado en oro para la retención de mercurio aporta unos beneficios ambientales claros en un proceso «verde», disminuyendo la generación de residuos y los costes, en particular cuando se compara con el carbón activado.

Este material, preparado por reducción directa de la sal de oro sobre soportes monolíticos de naturaleza carbonosa, es una técnica prometedora con posible aplicación industrial para paliar las emisiones de mercurio a la atmósfera, ya que ofrece la posibilidad de reutilización

tras su regeneración, prolongando su vida media. Además, en su preparación, no se utilizan reactivos perjudiciales para el medio ambiente, previniendo la generación de residuos peligrosos. La aplicación de estos materiales está ligada a la obtención de buenos rendimientos en la captura de mercurio con un gasto en la preparación mínimo y que permita la recuperación del oro cuando la capacidad de captura del mercurio disminuya después de numerosos ciclos de captura-regeneración.

1.9. Objetivos

En los apartados anteriores se han expuesto los problemas que ocasiona el mercurio, en sus diferentes estados de oxidación, al medio ambiente. Asimismo, se ha mostrado que la combustión de carbón es la principal fuente antropogénica de emisión de mercurio elemental en la UE.

Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la captura del mercurio elemental proveniente de los gases de combustión. Estos nuevos sistemas de captura deben evitar/minimizar la generación de residuos como consecuencia del proceso de captura, deben ser eficaces y, al mismo tiempo, ser respetuosos con el medio ambiente.

En este contexto, **el objetivo principal** de este trabajo es el desarrollo de un sorbente basado en oro nanoparticulado soportado sobre un soporte monolítico de naturaleza carbonosa, para la retención de mercurio elemental en fase gas mediante amalgamación. Este sorbente se desarrolla atendiendo a criterios de sostenibilidad ambiental:

- Utilización de una nueva metodología de preparación, basada en la reducción directa del oro sobre la superficie carbonosa del soporte. De esta forma no se utilizan reactivos protectores ni reductores en la obtención de las nanopartículas de oro, atendiendo a los principios de la química verde.
- Regenerabilidad del sorbente: capacidad para ser utilizado a lo largo de ciclos de captura de mercurio-regeneración, mientras que el mercurio recuperado después de la regeneración se pueda reutilizar o disponer.

A partir de este objetivo principal, se plantearon los siguientes **objetivos**:

- Conseguir un soporte de carácter carbonoso con las propiedades adecuadas para la deposición de oro por reducción directa, así como para deposición de oro coloidal.
- Desarrollar una metodología de deposición de oro de forma que se consiga una distribución de tamaño de partícula homogénea y reproducible tanto por el método de reducción directa como depositando oro coloidal, con fines comparativos.
- Determinar el comportamiento de los sorbentes preparados desde diferentes perspectivas.
 1. Evaluando la eficacia de los sorbentes en la captura de mercurio en fase gas, analizando la influencia de la temperatura de captura.
 2. Evaluando la regenerabilidad de los sorbentes: optimizar la temperatura apropiada para la regeneración y utilizar los sorbentes a lo largo de ciclos captura de mercurio-regeneración.
 3. Estudiando la posibilidad de recuperación del oro una vez que el sorbente ha agotado su capacidad de captura.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍAS

En este apartado se describen las metodologías que se han seguido en este trabajo para la preparación de los soportes, la preparación de sorbentes a partir de la deposición de oro sobre los soportes y las técnicas utilizadas en la caracterización. Posteriormente, se describen los experimentos de retención de mercurio y, finalmente, la recuperación del oro de los materiales preparados.

2.1. Soportes: materiales de partida y preparación

Los soportes son las estructuras seleccionadas para depositar el oro en la preparación de sorbentes. En este trabajo se seleccionaron unas estructuras monolíticas compactas en forma de panal de abeja (*honeycomb*).

Estas estructuras, debido a su configuración de canales paralelos, presentan una gran superficie de contacto [106, 107], buenas propiedades mecánicas, gran unidad de superficie por unidad de peso o volumen y una baja pérdida de carga cuando se trabaja a flujos altos. Estas propiedades permiten un paso uniforme de gas, presentando un comportamiento similar al de un sistema adiabático, lo que reduce las limitaciones que pueda haber debidas a la difusión interna [108].

Se seleccionaron dos tipos de materiales para preparar los soportes:

- Monolitos de carbono integrales, suministrados por MAST Carbon.
- Monolitos de cordierita, suministrados por Corning.

En la figura 2.1, se muestra un esquema del procedimiento seguido en la preparación de los soportes a partir de ambos materiales de partida, tal como fueron suministrados.

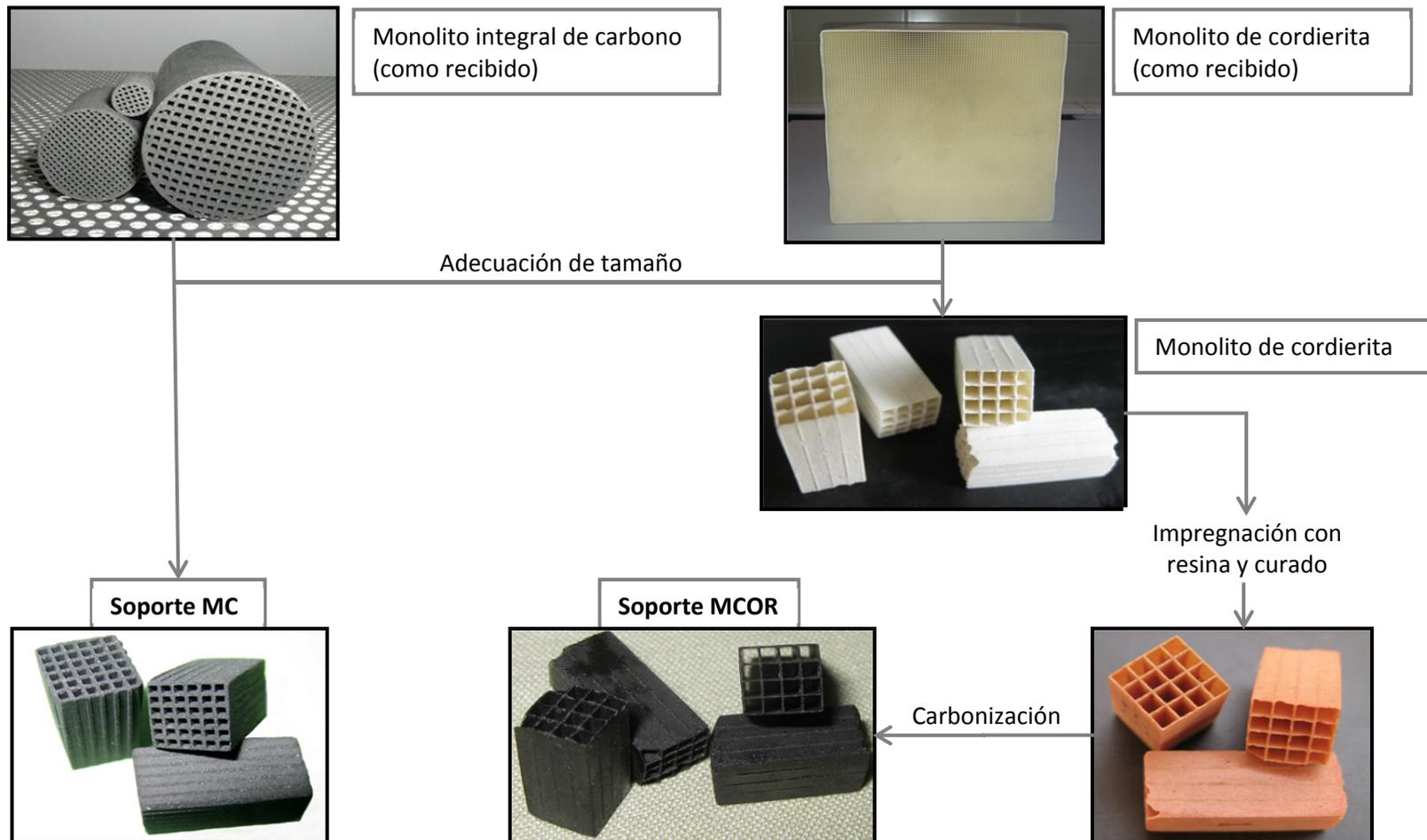


Figura 2.1. Esquema de la preparación de los soportes.

2.1.1. Monolitos de carbono integrales

Los monolitos de carbono integrales tienen como precursor la resina fenólica y están libres de aglomerantes. Debido a esto, en su preparación industrial, previamente a la extrusión, se lleva a cabo un proceso de curado ya que, si no, el material fundiría perdiendo su estructura original. Este material de partida se suministra en piezas de 20 cm de longitud y 5 cm de diámetro y tiene el aspecto que se muestra en la figura 2.1.

A partir del material original se prepararon los soportes MC con el tamaño adecuado para este trabajo mediante serrado transversal, corte y pulido, con el fin de dar al monolito una superficie externa lo más uniforme posible.

Los MC se conformaron como prismas rectangulares con aproximadamente 15 mm de longitud y aproximadamente 7x7 mm de sección, presentando una sección de 6x6 canales (0,8x0,8 mm para la sección del canal). El aspecto que presentan los soportes MC se muestran en la figura 2.1.

Estos soportes se caracterizaron con las técnicas que se describen en el apartado 2.3.1.

2.1.2. Monolitos de cordierita

Los monolitos de cordierita son los monolitos sintéticos de cerámica más comunes utilizados en la industria y presentan una relación superficie-volumen en torno a 2-4 m²/L. Su composición promedio en peso es 50% SiO₂, 36% Al₂O₃ y 14% MgO, pudiendo contener pequeñas cantidades de Na₂O, Fe₂O₃ y CaO. La preparación de estos monolitos ha sido ampliamente descrita en la bibliografía [106]. El proceso de fabricación es similar al de los monolitos de carbono. En este caso, la mezcla de los componentes de los monolitos de cordierita en forma de pasta es extruida y, posteriormente, secada y calcinada a 1500 °C. El material de partida (*Corning Celcor 230 cell thinwall*) se suministra en piezas de 15x15x30 cm, como se puede ver en la figura 2.1.

A partir del material de partida, los monolitos de cordierita se obtienen por serrado, cortado y, finalmente, son pulidos externamente para tener una superficie externa lo más lisa posible, como ya se ha indicado para los MC. Los monolitos de cordierita presentan la misma forma y similares dimensiones a las de los MC, presentando una sección de 4x4 canales (1,5x1,5 mm para la sección del canal). El aspecto que presentan los monolitos de cordierita se ha mostrado en la figura 2.1.

2.1.2.1. Impregnación de los monolitos de cordierita con material de carbón

Se utilizaron dos tipos de resina para depositar una capa carbonosa mediante el método de inmersión (*dip-coating*) y posterior curado y carbonización. Se han probado dos tipos de resina, una resina de base fenólica (tipo Novolac), sólida a temperatura ambiente y una resina furánica, líquida a temperatura ambiente, ambas suministradas por Ilarduya. Se compararán las características entre ambas y, finalmente, se seleccionará la más adecuada.

La metodología de impregnación de la resina fenólica incluye como etapa previa el calentamiento a 90 °C de una mezcla de la resina con 2-butanona (50% en peso) con agitación magnética hasta que forma una mezcla uniforme. Durante el proceso de *dip-coating* se debe ir controlando que la mezcla no pierda fluidez, para ello, se debe ir reponiendo el disolvente conforme se va evaporando.

Se sumergen los monolitos tres veces (30 s cada vez) con la ayuda de unas pinzas en el sentido de giro de la agitación, para que la resina se introduzca dentro de los canales del monolito. Para que no se produzcan acumulaciones de resina en el interior de los monolitos, se elimina la sobrante mediante un sistema de centrifugación durante 2 min y una velocidad de 4000 rpm. Dicho dispositivo se describe en el anexo 6.1.

Posteriormente, los monolitos son curados a 150 °C, durante 1 h con circulación forzada para permitir el paso del aire y favorecer la polimerización de la resina. Finalmente, son carbonizados a 700 °C con rampa de temperatura de 5 °C/min durante 1 h en una corriente gaseosa de N₂ con un flujo de 300 ml/min.

El proceso de impregnación, curado y carbonización se llevó a cabo dos veces.

Para la impregnación de los monolitos de cordierita con la resina furánica, se prepara una mezcla al 20% de acetona en peso y 1% (en peso) de ácido nítrico concentrado como catalizador de polimerización y el resto de resina furánica y se pone en agitación en un vaso de volumen adecuado.

El proceso de inmersión se lleva a cabo de la misma manera que con la resina fenólica durante 30 segundos. Se llevan a cabo tres inmersiones y, finalmente, se elimina la resina sobrante mediante un sistema centrífugo (anexo 6.1) en las mismas condiciones que con la impregnación con la resina fenólica.

Los procesos de curado y carbonización se llevan a cabo de igual manera que con la resina fenólica, con la única diferencia en la temperatura de carbonización que es de 600 °C.

En la figura 2.1, se muestra una imagen de los monolitos, una vez que han sido impregnados y curados y otra imagen correspondiente al soporte una vez carbonizado.

Una vez que se ha realizado el proceso de impregnación, curado y carbonización dos veces, se obtienen los soportes MCOR, como se muestra en la figura 2.1. Estos soportes se caracterizaron mediante las técnicas descritas en el apartado 2.3.1.

2.1.3. Tratamientos de los soportes

Para estudiar la influencia de las características físico-químicas del soporte en la deposición de oro coloidal, se ha modificado tanto la química superficial como las propiedades texturales de los soportes cuando se someten a diversos tratamientos.

2.1.3.1. Oxidación con ácido nítrico

Las oxidaciones con ácido nítrico se llevaron a cabo utilizando ácido nítrico concentrado (69%) en baño de ultrasonidos a 85 °C. Con el fin de determinar el tiempo de oxidación más adecuado para maximizar la cantidad de oxígeno introducido, se llevó a cabo una serie de experimentos en los que se sometía al soporte al tratamiento con ácido nítrico durante 1 a 5 h.

Posteriormente a la oxidación, los monolitos se sometieron a sucesivos lavados con agua desionizada en un baño de ultrasonidos con medida del pH en las aguas de lavado, hasta la eliminación de los restos de ácido (pH=6.5).

El seguimiento de la oxidación se ha realizado mediante las técnicas descritas en el apartado 2.3.1.

Los soportes oxidados con ácido nítrico se han denominado en este trabajo como MC-HNO₃ y MCOR-HNO₃, respectivamente.

2.1.3.2. Oxidación con aire

La oxidación de los soportes con una mezcla gaseosa equivalente a aire se llevó a cabo siguiendo la experiencia de otros trabajos [109]. Al igual que la oxidación con ácido nítrico, se preparó una serie de ensayos con tiempos de oxidación entre 1 y 5 h, con el objetivo de fijar el tiempo de oxidación más adecuado para maximizar la cantidad de oxígeno introducido. Las oxidaciones de los soportes se realizan en un reactor de cuarzo calentado mediante un horno eléctrico y con corriente gaseosa continua:

1. Inicialmente se calienta hasta 350 °C en atmósfera inerte (50 mlN Ar/min) hasta que se estabiliza la temperatura.

2. Una vez estabilizada la temperatura, se comienza a pasar una corriente gaseosa formada por 21% de oxígeno y 79% de argón con un flujo de 50 mlN/min y durante el tiempo fijado.
3. Transcurrida la etapa de oxidación, se deja de calentar el reactor y se enfría pasando un flujo de argón (50 mlN Ar/min).

El seguimiento de la oxidación se ha realizado mediante las técnicas descritas en el apartado 2.3.1.

Los soportes oxidados con aire se han denominado como MC-aire y MCOR-aire, respectivamente.

2.1.3.3. Activación con vapor de agua

Las condiciones de preparación de las muestras activadas con vapor de agua están basadas en trabajos previos [110]. Las activaciones de los soportes se realizan en un reactor de acero calentado mediante un horno eléctrico y con corriente gaseosa continua de vapor de agua:

1. Las activaciones se llevan a cabo calentando el reactor hasta 430 °C (± 10 °C) pasando corriente de nitrógeno. Cuando se alcanza esa temperatura, los soportes se introducen en el interior del reactor.
2. Se cambia a la corriente gaseosa de activación (vapor de agua al 100%) y se mantiene durante una hora.
3. Al final de ese tiempo, se corta el calentamiento y el monolito se va enfriando en el interior del reactor mientras sigue pasando el mismo gas de activación (vapor de agua al 100%).
4. El soporte se puede retirar del reactor una vez que la temperatura alcanza los 150 °C.

El seguimiento de la activación se ha realizado mediante las técnicas descritas en el apartado 2.3.1.

Los soportes oxidados con vapor de agua se han denominado en este trabajo como MC-vapor.

2.2. Deposición de oro sobre los soportes

La deposición de oro nanoparticulado sobre la superficie de los soportes se ha llevado a cabo a partir de la misma sal de oro, ácido tetracloroaurico tri-hidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mediante dos metodologías diferentes:

- Método coloidal: deposición de oro nanoparticulado a partir de una disolución de oro coloidal, preparado según metodologías ya existentes.
- Método de reducción directa: se ha desarrollado una nueva metodología basada en la reducción directa de una disolución de una sal de oro sobre la superficie carbonosa del soporte.

Aunque la preparación de disoluciones de oro coloidal está ampliamente descrita en la bibliografía [87, 91, 111], se ha incluido en este trabajo debido a que son metodologías con las que se alcanza un tamaño de partícula de 20-30 nm y cabe suponer que, cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, mayor eficacia se alcanza en la captura de mercurio [79, 112]. Por lo tanto, van a servir como referencia en cuanto al tamaño a alcanzar mediante la metodología de reducción directa.

2.2.1. Dispositivo para la deposición de oro

Las distintas disoluciones de oro que se han utilizado, tanto las que se usan para la reducción directa como las de oro coloidal, se hacen pasar por los canales del soporte.

El dispositivo utilizado en este trabajo se muestra en la figura 2.2. Consta de una bomba peristáltica (*GE Healthcare*), con la capacidad de trabajar a distintos flujos controlados en ambos sentidos, las piezas del dispositivo de sujeción del soporte del monolito, que están conectadas mediante tubos de silicona por donde circula la disolución de oro. El soporte se ajusta a dos piezas de vidrio mediante dos tapones de silicona troquelados para garantizar la estanqueidad del sistema (figura 2.3). Además, consta de una celda de conductividad con el fin de controlar el paso de la disolución de oro y los lavados con agua del interior del monolito, una vez terminado el proceso de deposición de oro y, finalmente, dos reservorios, uno con la disolución a pasar por el monolito en el soporte y otro con la disolución ya usada tras su paso por el mismo.

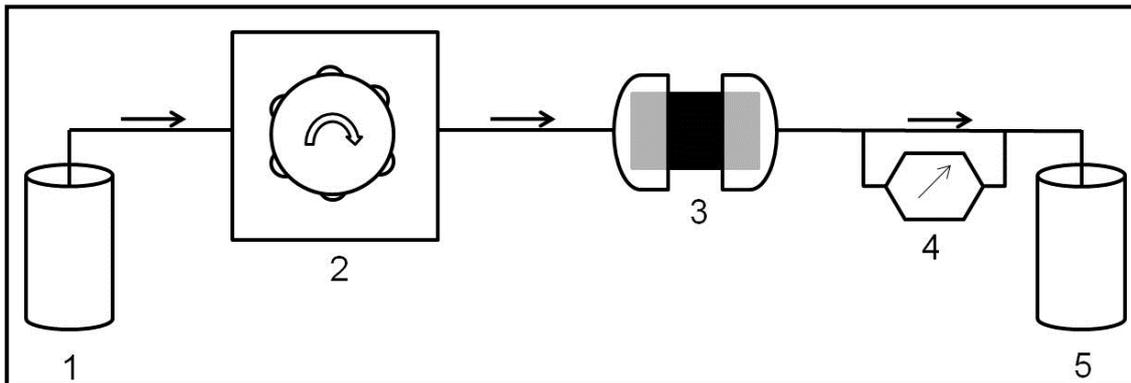


Figura 2.2. Esquema del dispositivo para la deposición de oro. Reservorios de disolución (1 y 5), bomba peristáltica (2), sujeción de soporte (3), celda de conductividad (4).

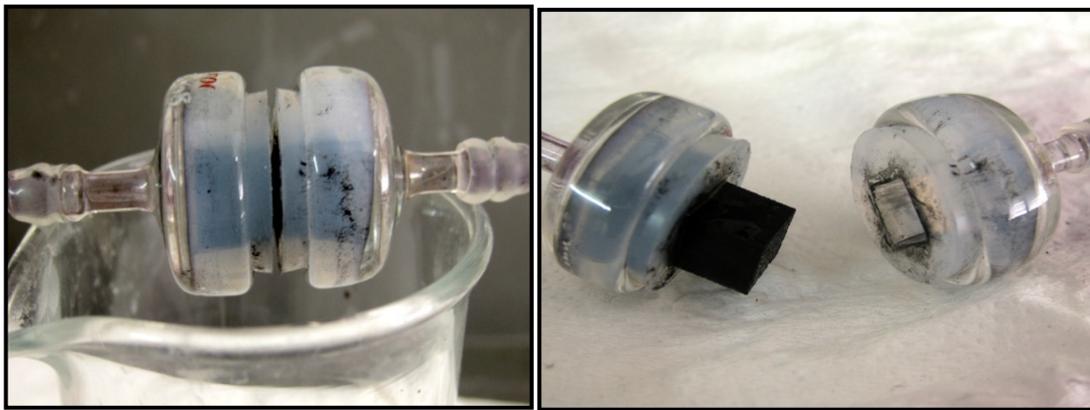


Figura 2.3. Dispositivo para la sujeción del soporte.

En la figura 2.4, se muestra una fotografía del dispositivo completo dispuesto para preparar un sorbente.

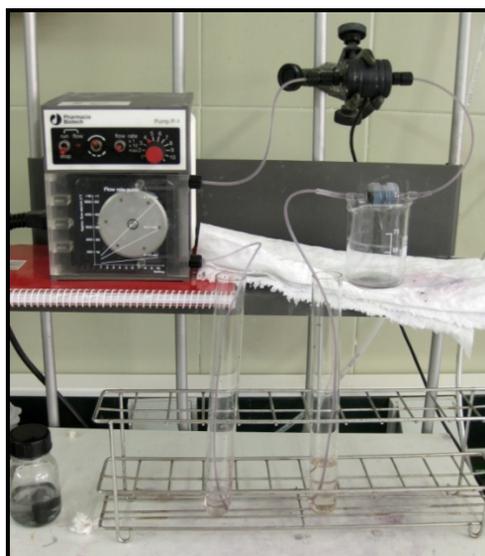


Figura 2.4. Dispositivo completo para la deposición de oro en los soportes.

2.2.2. Deposición de oro por el método coloidal

En la metodología de deposición por el oro coloidal, las nanopartículas no se forman sobre la superficie del soporte sino que se forman previamente al preparar la disolución de oro coloidal y se depositan sobre los soportes anteriormente tratados mediante oxidación o activación. Como ya se ha indicado, por trabajos previos, se ha observado que en el caso de que los soportes no hubiesen sido sometidos a tratamientos de modificación de la química superficial, la deposición de partículas no tiene lugar u ocurre de manera muy irregular, como se mostrará en el apartado de resultados.

Estas disoluciones se han preparado por la metodología descrita en la bibliografía que utiliza el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente protector y reductor [87, 88]. Las disoluciones coloidales, preparadas por el método citado, permiten obtener partículas de oro con tamaños medios de partícula entre 20-30 nm.

Las variables que se han manejado en la preparación de estos materiales han sido:

1. Tiempo de paso: teniendo en cuenta cualquiera de las dos formas en las que el dispositivo puede trabajar, mediante un flujo continuo o alternando pausas de distintos tiempos.
2. Velocidad de flujo: paso de la disolución a distintas velocidades de flujo.

2.2.2.1. Preparación de la disolución coloidal

Las disoluciones de oro coloidal se prepararon en medio acuoso. Esas disoluciones mojan perfectamente el soporte, al haber sido modificada previamente su superficie y hacerla más hidrofílica.

Para la preparación de una disolución de oro coloidal citrato, se siguen las siguientes etapas:

1. Preparar una disolución de 80 mg de sal de oro en 100 ml de agua miliQ.
2. Ajustar esta disolución a un pH=3.5 con hidróxido sódico 1M.
3. Poner a hervir a reflujo la disolución de sal de oro.
4. Una vez que la disolución está hirviendo, se adicionan 4 ml de una disolución de citrato sódico de 500mg en 10 ml de agua miliQ y se espera a que se forme el coloide.
5. Hervir durante 5 minutos y dejar enfriar.

6. Fijar el pH de la disolución final a 6-6.5, si no se ha alcanzado en los pasos anteriores.

Las variables en la metodología de deposición de oro coloidal han sido el tiempo de paso de 10 a 60 minutos y la velocidad de flujo en el intervalo de 48 ml/h a 225ml/h.

Una vez que se han preparado los materiales, estos se someten a un tratamiento térmico reductor (TTR) para, por un lado, asegurar que la especie depositada se encuentre como oro elemental Au(0) que es la forma útil para actuar en la amalgamación del mercurio y, por otro lado, someter al sorbente a temperaturas similares a las que posteriormente se alcanzarán en la evaluación de la capacidad de captura-regeneración del sorbente.

Posteriormente, se describe el estudio para determinar la temperatura de TTR más adecuada.

2.2.3. Deposición de oro por el método de reducción directa

El método de reducción directa se basa en la reducción del precursor de oro, el ácido tetracloroaurico (HAuCl_4), sobre la superficie carbonosa de los soportes, tanto los soportes MC como los MCOR.

2.2.3.1. Estudio cinético

Con el fin de comprender cuál es el comportamiento del oro cuando se deposita sobre los soportes mediante el método de reducción directa, previamente al desarrollo de diferentes metodologías de preparación de materiales, se llevaron a cabo dos estudios:

1. Determinación del tipo de cinética de la reacción de electrorreducción en dos medios diferentes (agua o agua/etanol 1:1). Calculando el orden de la reacción y la constante cinética del proceso.
2. Estudio de la evolución de la cantidad de oro y de los tamaños de las nanopartículas depositadas en función del tiempo.

En este estudio cinético se ha utilizado el dispositivo que se muestra en la figura 2.5. Dicho dispositivo consta de una pinza de teflón que mantiene sujeto el soporte que se encuentra inmerso en la disolución de sal de oro. Dentro del vaso de precipitados se encuentra un agitador magnético que mantiene la disolución en agitación con el fin de que la disolución pase por el interior del soporte.

La determinación de la cinética de la reducción directa se ha llevado a cabo mediante el seguimiento de la variación de la concentración de la disolución de sal de oro en el tiempo.

Dicho seguimiento se ha realizado mediante espectrofotometría UV (A_{\max} a 315 nm) en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC.

En estos ensayos se han utilizado los dos tipos de soportes descritos previamente, MC y MCOR, dos concentraciones distintas de sal de oro, $7 \times 10^{-4} \text{M}$ y $5 \times 10^{-4} \text{M}$, dos medios distintos agua y agua:etanol (1:1), manteniendo una agitación de 150 rpm.

Para llevar a cabo estos ensayos se siguió la siguiente metodología:

1. En un vaso de precipitados de 250 ml se vertían 150 ml de sal de oro.
2. Se introducía el soporte en la disolución.
3. Cada cinco minutos se tomaba una alícuota de 4 ml y se medía su absorbancia de la disolución en el espectrofotómetro.

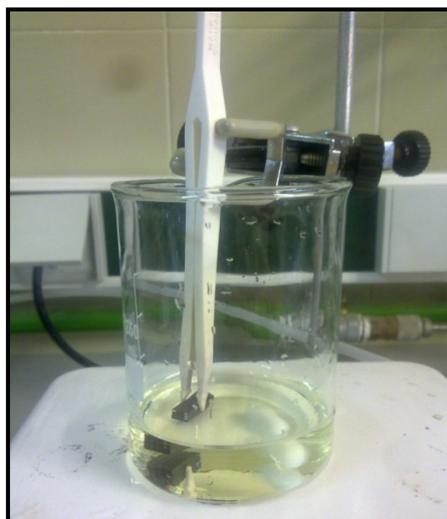


Figura 2.5. Montaje para ensayos de cinética.

A partir de los datos obtenidos, se aplicaba el método de integración, tal y como se describe en el anexo 6.2, para calcular el orden de reacción y la constante.

Una vez determinado tanto el orden de reacción como la constante de la misma, se ha estudiado la evolución del oro depositado con el tiempo. Para ello, se han preparado varios materiales a distintos tiempos de deposición, dichos materiales se han analizado por microscopía SEM-EDX, para estudiar la cantidad de oro depositado. Además, mediante microscopía FE-SEM, se estudió la variación de la distribución de tamaños de las nanopartículas depositadas a distintos tiempos.

Los materiales se han preparado utilizando el mismo dispositivo descrito en el apartado anterior con los soportes MC y MCOR. Los tiempos de análisis han sido 1.5, 3.5, 5, 15 y 45 minutos para MC y para MCOR 1.5, 5 y 15 minutos, dos medios distintos, agua y agua:etanol (1:1), y la concentración de la sal de oro utilizada ha sido de 7×10^{-4} M.

Para llevar a cabo estos ensayos, se ha seguido la siguiente metodología:

1. Los soportes son desgasificados en un medio de agua:etanol (1:1) durante 5 minutos en ultrasonidos para eliminar el aire acumulado en el soporte. Si el ensayo se va a realizar en agua, posteriormente se introducen en agua durante 5 minutos en ultrasonidos para eliminar el agua:etanol del soporte.
2. Se introduce el soporte tal y como se indica en la figura 2.5 durante el tiempo que dure el ensayo.
3. Los materiales así preparados se secan en estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora a vacío y, posteriormente, se someten a un tratamiento térmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TTR).

2.2.3.2. Metodología de la deposición de oro

Una vez determinados los parámetros cinéticos de la reacción se procedió a la preparación de distintos materiales mediante la deposición de oro por reducción directa.

El dispositivo utilizado para la preparación de estos materiales ha sido el descrito en la sección 2.2.1.

Las variables consideradas en la preparación de estos materiales han sido:

1. Modo de paso: flujo continuo o discontinuo.
2. Velocidad de flujo en el intervalo 48-225 ml/h.
3. Concentración de la disolución: 5.05×10^{-6} M, 1.01×10^{-5} M, 2.02×10^{-5} M, 4.04×10^{-5} M.

2.2.3.3. Etapas en la preparación

Una vez seleccionadas las condiciones de deposición de oro, el procedimiento para obtener el material con oro comprende varias etapas.

En primer lugar, el soporte se ajusta en los tapones de silicona tal y como aparece en la figura 2.3, se procede a extraer el aire del sistema mediante la introducción del medio de disolución (agua o agua/etanol), asegurando que se llena todo el sistema con el medio líquido

y que no hay fugas. Una vez hecho esto, se procede a la introducción en el sistema de la disolución de la sal de oro en las condiciones fijadas para preparar un material. Una vez finalizado el proceso de deposición de oro, se hace pasar agua para eliminar los restos de disolución que queden en el sistema.

Los materiales preparados se someten a un tratamiento térmico reductor (TTR) para, por un lado, asegurar que la especie depositada se encuentre como oro elemental Au(0) que es la forma útil para actuar en la amalgamación del mercurio y, por otro lado, someter al sorbente a temperaturas que posteriormente se alcanzarán en la evaluación de la capacidad de captura-regeneración del sorbente.

En este trabajo, durante la determinación de las metodologías de preparación de los materiales mediante reducción directa se ha aplicado una temperatura de TTR de 300 °C; esta temperatura era la aportada por la bibliografía para este tipo de materiales carbonosos. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio de la influencia de la temperatura de TTR en las características de los sorbentes.

2.2.4. Tratamiento térmico reductor

Una vez que se han preparado los distintos materiales, se someten a un tratamiento térmico reductor (TTR). Dicho tratamiento se realiza en una instalación descrita en el anexo 6.3 y consiste en calentar, a una temperatura determinada, los sorbentes durante una hora en una atmósfera de Hidrógeno (4% v/v) y Argón.

La aplicación del TTR, además de asegurar la reducción del oro a Au(0), puede modificar también la morfología y el tamaño de las partículas depositadas. En este apartado se describe la metodología seguida para determinar la temperatura más adecuada de TTR.

Las temperaturas que se han ensayado, comprenden desde los 100 °C hasta los 600 °C.

Una vez preparadas las diferentes muestras, se han analizado utilizando las siguientes técnicas instrumentales para su caracterización:

- Espectrofotometría XPS: permite estudiar el estado de oxidación del oro depositado, una vez que se ha sometido a un TTR a una determinada temperatura.
- Microscopía FE-SEM: permite estudiar la evolución del tamaño y de la forma de las partículas depositadas a las distintas temperaturas de ensayo.

- Difracción de rayos X: permite observar si la red cristalina del oro se ha visto modificada por la temperatura.

2.3. Caracterización de soportes y sorbentes

En este apartado se describen las técnicas instrumentales empleadas para la caracterización de los soportes y los sorbentes utilizados en este trabajo. Se describirán de manera sucinta sus fundamentos teóricos y operacionales y los equipos utilizados. Se ha subdividido en dos apartados, técnicas para caracterizar los soportes, técnicas para caracterizar los sorbentes y otras técnicas.

2.3.1. Técnicas para caracterizar soportes

2.3.1.1. Análisis elemental (AE)

El análisis elemental se ha llevado a cabo utilizando un analizador Thermo Flash 1112, donde la muestra se introduce en forma de polvo para su análisis, por lo que los soportes son previamente triturados.

Mediante este análisis se obtiene el contenido total de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (obteniéndose el Oxígeno por diferencia con respecto al total) presente en los soportes MC tratados y sin tratar. Los soportes MCOR no se han podido analizar, debido a que el material carbonoso representa un porcentaje muy bajo frente a la masa total de soporte, lo que daría lugar a unos resultados con mucha incertidumbre.

2.3.1.2. Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La muestra se prepara para su análisis FTIR mediante trituración, del mismo modo que para el análisis elemental, para posteriormente preparar un disco de KBr donde el porcentaje de muestra es del 1%. El disco se analiza en un espectrofotómetro Vertex 70 de Bruker para Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier que permite el registro de espectros FTIR de la muestra en el rango de infrarrojo medio y cercano. Para determinadas muestras, el espectro obtenido se trata con el *software* OPUS, que permite la integración del área de picos de interés, concretamente los asociados a grupos funcionales oxigenados.

2.3.1.3. Desorción térmica programada (TPD)

Mediante las curvas de desprendimiento de CO₂ y CO en función de la temperatura se determina el tipo de grupos funcionales oxigenados que se encuentran en los soportes MC y MCOR, tratados y sin tratar.

Para obtener las curvas de CO₂ y CO, se introducen los soportes en un tubo de cuarzo dentro de un horno, calentando con una rampa de 10 °C/min en corriente de 30 ml Ar/min hasta alcanzar una temperatura de 1100 °C. Del flujo de salida se toma una alícuota de la corriente gaseosa que se analiza en un espectrómetro de masas.

El espectrómetro de masas se ha calibrado previamente con dos patrones (10% CO/Ar y 5% CO₂/Ar). El seguimiento en línea de la concentración de CO y CO₂ liberados durante un experimento TPD permite evaluar los perfiles de evolución en función de la temperatura y, por integración del área bajo las curvas, la cantidad total de CO y CO₂ liberados.

De manera similar a lo expuesto para los grupos funcionales oxigenados, los grupos que contienen nitrógeno se pueden estudiar también mediante TPD, analizándose en este caso las cantidades de NO y NO₂ que se desprenden en la descomposición térmica de tales grupos. En estos experimentos, la calibración se ha llevado a cabo con dos patrones: 1000 ppm NO/Ar y 500 ppm NO₂/Ar.

2.3.1.4. Superficie específica

La caracterización textural de los soportes se ha llevado a cabo a partir de las isotermas de fisisorción de N₂ a 77K. De esta forma se han obtenido la superficie específica y el volumen total de poro.

Las isotermas se han obtenido en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras se desgasifican hasta una presión de 10⁻⁶ mm Hg. El equipo dispone del *software* DATA Master adecuado para el tratamiento de las isotermas obtenidas.

La superficie específica se obtiene aplicando el modelo Brunauer Emmett Teller (BET) al rango de presiones parciales de la isoterma de 0.1 a 0.35, rango apropiado para la determinación del volumen de la monocapa en este tipo de materiales. El volumen total de poro se ha obtenido a una presión relativa de 0.95.

2.3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se ha utilizado con el fin de obtener imágenes de la superficie de los soportes.

Para preparar la muestra, el soporte monolítico se corta longitudinalmente dejando a la vista el interior de los canales. Las paredes de los canales son adelgazadas o eliminadas para evitar impedimentos físicos en el camino de los electrones emitidos hacia los detectores del microscopio. Previamente a ser introducidas en la cámara de muestras del microscopio, las muestras son sopladas con aire comprimido para eliminar cualquier resto de polvo que haya podido quedarse en los canales durante el proceso de corte y adelgazamiento del soporte. El equipo utilizado en este trabajo es un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa.

2.3.2. Técnicas para caracterizar sorbentes

Una vez que los materiales con oro han sido preparados, se han caracterizado mediante las siguientes técnicas.

2.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)

Mediante esta técnica se puede hacer una estimación de la composición en superficie de los canales de los materiales. Para llevar a cabo este ensayo se ha utilizado un microscopio Hitachi S-3400 N equipado con un analizador EDX Röntec XFlash of Si (Li). Con este equipo se han llevado a cabo dos tipos de análisis para la caracterización del oro depositado a lo largo de un canal completo:

- Análisis de área: se analizaron siete áreas distribuidas equitativamente a lo largo de un canal del material, en las siguientes condiciones: tensión de aceleración de 15.0 kV, distancia de trabajo 11.4 mm y un aumento x35. La superficie considerada en cada una de las áreas es de 0.59 mm^2 ($0.7 \times 0.7 \text{ mm}$), con un tiempo de adquisición de 20 s.
- Análisis en línea: se llevó a cabo una sucesión de puntos a lo largo del material, con una separación entre puntos de $36 \text{ }\mu\text{m}$, con un número de puntos entre 380-424 y 0.9 s/punto como tiempo de medida.

En ambos métodos de medida, el haz de electrones penetra $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ en la superficie de la muestra, lo que representa la sección de material analizado, como se comentará en apartados posteriores. Con el fin de tener una determinación más representativa de la distribución de oro en los canales del material, los análisis se llevaron a cabo en dos canales, un canal interno (CI) y un canal externo (CE).

2.3.2.2. Espectroscopia óptica de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Mediante esta espectroscopia se ha determinado la cantidad total de oro presente en el material.

Se ha utilizado un espectrómetro Jobin Yvon 2000. Dependiendo del tipo de soporte utilizado en la preparación del sorbente, se han aplicado diferentes metodologías para preparar la muestra para el análisis:

- Soporte MC: El material a analizar se colocó en un crisol de cuarzo y se introdujo sin tapa en una mufla sin cerrar completamente para calcinar la muestra en presencia de aire, calentando hasta los 500 °C, en el caso de los sorbentes obtenidos por el método de reducción directa, y a 800 °C, en el caso de oro coloidal para eliminar térmicamente el citrato que pudiera permanecer en el sorbente, aplicando una rampa de temperaturas de 50 °C cada 15 min. Cuando se alcanza la temperatura deseada se mantiene durante una hora, para después enfriar el residuo resultante de la calcinación. Para poder realizar el análisis químico del oro en el ICP-OES, se arrastró cuantitativamente el residuo del crisol con 5 ml de agua regia (mezcla de HCl 37% y HNO₃ 65% en proporción 3:1 en volumen) vertiéndolo en un vaso de precipitados de 50 ml, al que se le añadieron 20 ml de agua miliQ. Se aplicó agitación durante 10 minutos y se filtró en un sistema de filtración Millipore. Utilizando 1 ml de agua miliQ se arrastraron los posibles restos del vaso de precipitados al sistema de filtración, proceso de arrastre que se realizó tres veces. Finalmente, se traspasó el líquido filtrado a un matraz de 50 ml y se añadió agua miliQ hasta enrasar. El contenido en oro de dicha disolución se analizó mediante ICP-OES.
- Soporte MCOR: los materiales se introducen en un vial con agua regia, asegurando que la muestra esté cubierta de líquido, para posteriormente introducirlo en baño de ultrasonidos durante diez minutos. Se retira el líquido a un matraz de 50 ml y se vuelve a introducir el soporte en el vial, esta vez con agua miliQ con el fin de lavar tanto el vial como el soporte. Se llevaron a cabo 3 lavados con la cantidad mínima de agua y los líquidos de lavado se trasvasan al matraz de 50 ml y se enrasa. El contenido en oro de dicha disolución se analizó mediante ICP-OES.

2.3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las partículas de oro depositadas en los soportes se ha estudiado mediante DRX con el fin de seguir las posibles modificaciones de la misma, tanto

durante el proceso final de tratamiento térmico al que se someten los sorbentes durante su preparación, como durante el proceso de captura de mercurio.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance equipado con una fuente de rayos X con ánodo de Cu, trabajando a 40 kV y 40 mA que puede operar en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. Dispone de un detector de centelleo. Los difractogramas se obtuvieron en el rango para 2θ de 35° a 80° con un tamaño de paso de 0.03° y un tiempo de paso de 4s.

2.3.2.4. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM)

La microscopía FE-SEM se ha utilizado para caracterizar con más detalle tanto la distribución de las partículas de oro depositadas como la forma y tamaño de las mismas.

Para la caracterización de los sorbentes mediante esta técnica se han utilizado dos equipos: para los materiales obtenidos a partir de los soportes MC, se ha utilizado un microscopio FEI INSPECT F y, para los materiales obtenidos a partir de los soportes MCOR, un microscopio Carl Zeiss MERLIN.

Las condiciones de trabajo varían de un microscopio a otro. Se utilizó un voltaje de 10kV, una distancia de trabajo de 10 mm y un detector Everhart-Thornley para los electrones secundarios en el primer equipo, mientras que para el segundo equipo lo que varía es la distancia de trabajo que es de 4 mm con un detector In-Lens para los electrones secundarios.

Una vez obtenidas las micrografías correspondientes por FE-SEM, se ha utilizado el *software* Image J para el estudio de dichas imágenes y hacer un análisis de las partículas depositadas. Este programa permite determinar, entre otros parámetros, el área del material que está recubierta por partículas de oro, la circularidad (CIRC) de las partículas que es un parámetro que nos da una idea de la esfericidad de las partículas depositadas y el tamaño promedio de esas partículas que en el programa se denomina diámetro Feret (DF).

Los análisis de imagen de las partículas se llevan a cabo a partir de seis imágenes tomadas en dos canales diferentes, uno interno y otro externo. En cada canal se toman imágenes en tres zonas diferentes, los extremos del canal y el centro. La circularidad se usa para caracterizar la forma de las partículas, asignando valores de 1.0 para el círculo perfecto y 0.0 para partículas alargadas o con un perímetro irregular. El diámetro Feret se define como la distancia más larga entre dos puntos cualesquiera a lo largo del límite de selección para cada partícula.

Previamente al análisis de partícula, se deben diferenciar las partículas «verdaderas», de las «falsas» partículas. Estas «falsas partículas» se pueden corresponder con artefactos electrónicos que pueden dar la impresión de ser partículas muy pequeñas, o grandes partículas provenientes de la coalescencia entre dos o más partículas. Para excluir estas «falsas partículas» en cada análisis de partículas se han asignado en cada análisis de partículas un DF y una CIRC a modo de filtro.

2.3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El equipo utilizado ha sido un JEOL-2000 FXII que trabaja a 200 kV. Mediante esta microscopía se han observado las partículas depositadas sobre la superficie carbonosa a una mayor magnificación que en la microscopía FE-SEM. Este estudio se llevó a cabo embutiendo el sorbente en resina y haciendo cortes con ultramicrotomo RMC MT-XI de 40 nm de espesor.

Por otro lado, para estudiar con más detalle mediante esta técnica la posible coalescencia de las partículas de oro, es necesario desprender las partículas de oro de la superficie del soporte donde están depositadas. Para ello se rascó con una fina aguja los monolitos en la superficie de cada canal con el fin de obtener un polvo fino donde está el oro depositado. A este polvo se le adiciona metanol y se somete a ultrasonidos durante 20 minutos.

Tanto los cortes de ultramicrotomo como el sobrenadante obtenido se disponen sobre una rejilla portamuestras de cobre para su posterior análisis.

Como la resolución que nos puede dar esta técnica no es suficiente para llevar a cabo un estudio de las posibles modificaciones de la red cristalina del oro, tanto en el proceso de curado como en el proceso de retención de mercurio, se utilizó el microscopio TEM de alta resolución.

2.3.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Se ha utilizado un equipo Tecnai F30 equipado con un cañón de emisión Schottky de emisión de campo con un potencial de trabajo de 300 kV, un voltaje de extracción de 4200 V y un tiempo de exposición de un segundo.

Para preparar la muestra se deben separar las partículas del soporte para lo cual se han usado dos procedimientos:

- Se introduce el material en un vial y se cubre de metanol como disolvente de fácil eliminación posterior. El vial se introduce en baño de ultrasonidos durante 20 minutos

a temperatura ambiente. El líquido con el material liberado en suspensión se analiza posteriormente.

- Mediante rascado como se ha descrito en la microscopía TEM.

Una vez preparadas ambas muestras, se dispusieron sobre una rejilla de cobre de la misma manera que las muestras preparadas en el punto anterior.

2.3.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se ha utilizado un equipo ESCAPPlus OMICROM equipado con un analizador hemisférico con detector multiplicador de electrones de 7 canales.

Se trabajó a 10 kV y 15 mA, utilizando una fuente de rayos X MgK α no monocromática ($h\nu=1253.6$ eV) y a vacío ($< 5 \times 10^{-9}$ Torr). Se ha utilizado un paso de energía de 50 eV para obtener el espectro completo entre 1100 y 0 eV y un paso de energía de 20 eV para el estudio de cada orbital. Se ha utilizado el orbital C1s a 284.5 eV para corregir el efecto de carga.

Se ha utilizado el *software* CASA para el tratamiento de los espectros obtenidos, que permite la deconvolución de los picos y la cuantificación.

2.3.3. Otras técnicas de caracterización utilizadas

Además de las técnicas utilizadas en la caracterización de soportes y sorbentes, se han utilizado otras técnicas durante el desarrollo de este trabajo.

2.3.3.1. Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)

A la hora de estudiar la cinética de la reacción de reducción del oro sobre un soporte carbonoso, se ha controlado la variación de la concentración de la disolución de oro mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC, tomando lecturas a 315 nm que es la longitud de onda en la que se da el máximo de absorbancia de la disolución de oro.

2.3.3.2. Analizador de mercurio AMA254

Una vez que los sorbentes han sido sometidos a una corriente gaseosa de mercurio, se ha determinado la cantidad de mercurio retenida mediante un analizador de mercurio AMA-254 LECO. Previamente a ser analizados, los sorbentes son triturados y se introduce una alícuota del mismo. Una vez introducidos la muestra pasa por diferentes etapas:

- Descomposición: en esta etapa la muestra se calienta hasta 750 °C en una corriente de oxígeno.

- Retención: el mercurio de la corriente gaseosa se retiene sobre una lámina de oro.
- Detección: la lámina de oro se calienta y el mercurio se libera, llevando la corriente hacia el detector, consistente en un espectrofotómetro de absorción atómica, provisto de una lámpara específica para el mercurio que emite a 257 nm.

2.4. Experimentos de retención de mercurio

En este apartado se describe la instalación experimental donde se han realizado los ensayos de captura de mercurio por parte de los sorbentes preparados y la capacidad de regeneración de los mismos. Además, se describen las condiciones de operación para la determinación de la capacidad y eficacia de retención de mercurio.

2.4.1. Instalación experimental

Para evaluar la retención de Hg(0) de los sorbentes preparados es necesario generar una corriente gaseosa que contenga una concentración conocida de Hg(0). Esta atmósfera es conducida hacia el sorbente, que se encuentra a una temperatura previamente determinada. La concentración de mercurio es analizada en línea con un analizador específico.

Un esquema de la instalación con todos los componentes se muestra en la figura 2.6.

La instalación consta de tres partes principales: un sistema de introducción de la corriente de gas, un reactor con control de temperatura y un sistema de análisis.

La línea de gas así como los rácores, uniones y válvulas son de Teflón en la parte en que está presente en contacto con el mercurio.

El gas de dilución ha sido siempre N₂. Este se introducía a través de dos controladores máxicos de flujo. Uno de ellos proporciona el caudal para el arrastre del mercurio y el otro sirve de dilución para conseguir la concentración de mercurio elemental deseada.

La corriente de mercurio se obtiene a partir de un tubo de permeación VA-130-0500030556U40 Merang 556-HE-SR con unas dimensiones de 8.5 cm de longitud y un diámetro de 0.98 cm. Viene calibrado de fábrica, resultando una permeación de 50 ng Hg/min a 40 °C.

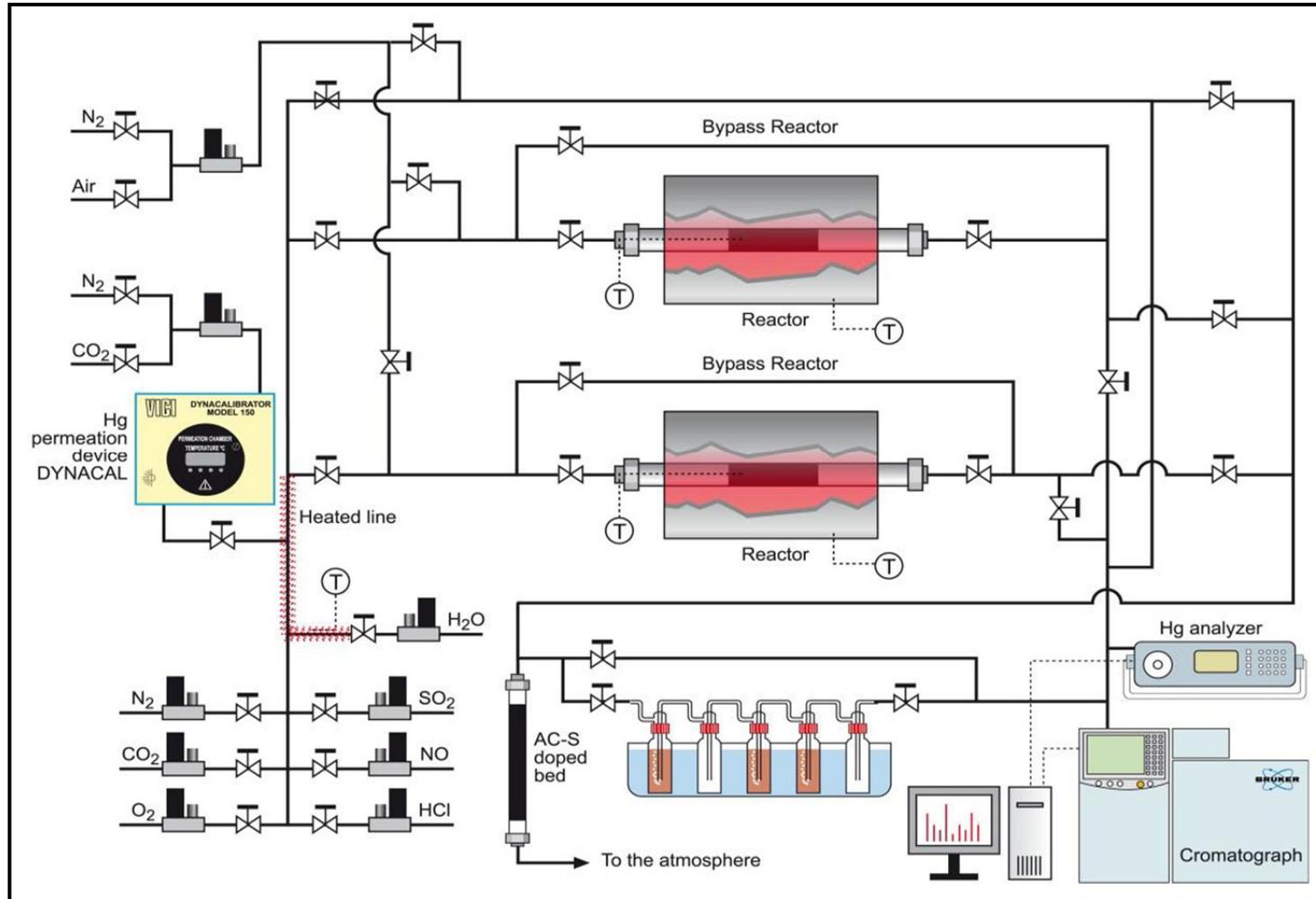


Figura 2.6. Instalación experimental para la evaluación de los sorbentes.

Para ajustar la cantidad de mercurio que permea, y obtener así la concentración de mercurio deseada para un caudal de gas determinado, se puede obtener la temperatura necesaria a la que se debe calentar el tubo de permeación mediante:

$$\text{Log}(P_1) = \text{Log}(P_0) + \alpha(T_1 - T_0) \quad (4)$$

Siendo T_1 la temperatura nueva en la que la permeabilidad es desconocida, T_0 la temperatura de calibrado (generalmente 40 °C). P_1 y P_0 la cantidad permeada a la temperatura T_1 y T_0 , respectivamente, siendo la incógnita P_1 . Además, α es una constante que viene especificada por la casa comercial y que, para el tubo de permeación utilizado, es 0.034.

Para conseguir una concentración conocida de mercurio a partir del tubo de permeación, se debe tener un control estricto de la temperatura, para lo cual se utiliza un sistema térmico de control, DYNACAL, donde va introducido el tubo de permeación, que permite un control de la temperatura de $\pm 0.05^\circ\text{C}$ del punto de consigna.

Se introduce el sorbente en el interior de un tubo de cuarzo dispuesto en el interior de un horno dotado de un sistema de control de temperatura. Dicha disposición se presenta por duplicado de tal manera que se disponen dos reactores en paralelo, pudiendo trabajar de forma independiente en operaciones de retención y regeneración.

Para introducir el sorbente en el interior del tubo de cuarzo, se debe ajustar el sorbente entre dos piezas cerámicas de tal manera que el sorbente quede parcialmente sujeto. Estas piezas cerámicas son inertes y no retienen mercurio. El conjunto de cerámica junto con el sorbente se introduce en el tubo de cuarzo de manera que el conjunto cerámica-sorbente esté en contacto con el termopar interno de tal manera que la lectura de temperatura sea realmente a la que se encuentre el sorbente evitando, además, el movimiento del sorbente en el interior del tubo por acción del gas circulante.

El tubo de cuarzo dispone de un *by-pass* que permite la medida de la concentración de mercurio antes de hacer pasar la mezcla de gas que contiene mercurio por el sorbente.

La concentración de mercurio se mide en continuo mediante un analizador en línea VM-3000. Su funcionamiento se basa en absorción UV de los átomos de mercurio, en la longitud de onda 257 nm. El gas entra al analizador a través de un filtro hasta la celda óptica, de cuarzo. Seguidamente una lámpara de mercurio genera una radiación, a la longitud de onda de absorción de los átomos de mercurio, que pasa a través de la celda, la cual se encuentra en línea con un detector de estado sólido, el cual está termostatzado para evitar la condensación de vapor de agua y sus posibles interferencias.

En algunos experimentos se colocó un tren de borboteadores a final de línea, donde se captura el mercurio con un estado de oxidación diferente al elemental, Hg(II). Aunque el mercurio alimentado está siempre en estado elemental, se evaluó si, en las condiciones de experimentación en presencia del sorbente, el mercurio podría oxidarse. Para ello se colocaron tres borboteadores que contenían 100 ml de KCl 1 M, el cual es capaz de retener el mercurio oxidado. Dichos borboteadores se encuentran en un baño termostatzado a una temperatura de 0 °C. La posible cantidad de mercurio oxidado retenido en los borboteadores se determinó en un equipo AMA-254, descrito en el apartado 2.3.3.2.

Para evitar que la corriente de gas que contiene mercurio se libere a la atmósfera, se colocó a final de línea un tubo que contiene 2 gramos de carbón activo dopado con azufre que retiene el mercurio que atraviesa toda la línea de gases.

2.4.2. Determinación de la capacidad de retención de mercurio

Los experimentos de evaluación de la capacidad de retención de mercurio de los sorbentes preparados se llevaron a cabo a temperaturas en el rango de 50-150 °C en una corriente de gas conteniendo mercurio elemental y nitrógeno. El caudal total de gas varió entre 234 y 500 ml/min (suma del gas de arrastre del tubo de permeación y el gas de dilución), dependiendo del tipo de experimento llevado a cabo. La concentración inicial de mercurio fue de 200 µg Hg/m³.

Antes de realizar la experimentación para evaluar la capacidad de retención de mercurio y la eficacia, se determinó el volumen muerto del tubo de cuarzo y se evaluó la posible retención de mercurio del soporte, de forma que se pudiesen restar estas dos contribuciones a la cantidad total de mercurio retenida por el sorbente. Para ello se utilizó la misma secuencia experimental que para los experimentos con los sorbentes.

Se utiliza una única pieza de sorbente, de peso aproximado 0.4 g, que se pesa antes de introducirla en el reactor de cuarzo. Se establece la temperatura del experimento y se hace pasar la corriente de gas conteniendo el mercurio a través del by-pass del tubo de cuarzo para medir la concentración de mercurio antes del comienzo del experimento.

Cuando la temperatura de consigna y la concentración de mercurio deseada se mantienen constantes, se pasa el gas a través del sorbente. El analizador de mercurio registra un descenso de la concentración y, pasado un período variable de tiempo, la concentración de mercurio vuelve a aumentar hasta alcanzar el valor inicial, momento en el que se detiene el experimento.

Mediante este proceso se obtienen las curvas de ruptura, que son tratadas matemáticamente, permitiendo obtener la cantidad de mercurio retenida mediante integración del área de la curva.

Algunos experimentos se realizaron por duplicado y triplicado para evaluar la reproducibilidad de la experimentación. Además, para algunos experimentos, se comprobó la cantidad retenida en el sorbente de forma directa. Para ello se molió el sorbente y se analizó el contenido en mercurio en el equipo AMA-254 descrito en el apartado 2.3.3.2.

2.4.3. Ciclos retención-regeneración

Para establecer la temperatura de regeneración, se llevaron a cabo experimentos de desorción térmica programada del mercurio previamente retenido en los sorbentes.

Una vez establecida la temperatura de regeneración en 220 °C y un tiempo de regeneración de 90 min, se procedió a simular ciclos de retención-regeneración.

Una vez alcanzada la saturación en los experimentos de captura de mercurio, se procedía a la regeneración en las condiciones previamente detalladas. Una vez regenerado, el sorbente vuelve a utilizarse en un nuevo experimento de retención de mercurio. Este proceso se repitió hasta un máximo de seis veces.

Se determinó la capacidad de retención de mercurio en cada ciclo, por integración de las sucesivas curvas de ruptura. En algunos experimentos, se caracterizó el sorbente regenerado mediante alguna de las técnicas descritas en el apartado 2.3.

El proceso completo de retención-regeneración conllevaría la recuperación del mercurio liberado del sorbente, que se encontraría en una elevada concentración a la salida del tubo de cuarzo. Sin embargo, esta etapa no se llevó a cabo en este trabajo, que está centrado en la preparación de los sorbentes y su evaluación inicial en la retención de mercurio.

2.5. Recuperación del oro

En este apartado se describe la metodología seguida para la recuperación del oro depositado en los sorbentes, una vez que estos hubieran agotado su capacidad de captura o ésta se hubiera reducido mucho.

La extracción del oro se ha utilizado con agua regia (mezcla de HCl 37% y HNO₃ 65 %, en proporción 3:1) en baño de ultrasonidos.

El procedimiento de extracción llevado a cabo en este trabajo consiste en:

- Introducir el sorbente en un vial de 10 ml y adicionar agua regia concentrada en cantidad suficiente para que cubra el sorbente.
- Introducir el vial en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 10 minutos.
- Pasados esos 10 minutos, se retira la disolución de agua regia y se vuelve a cubrir el monolito esta vez con agua milliQ, con el fin de retirar del monolito los restos de disolución de oro. Este lavado se hace tres veces, acumulando el agua de los sucesivos lavados junto con la disolución de agua regia inicial, diluyendo hasta un volumen de 25 ml.

El seguimiento de la cantidad de oro extraído se ha realizado mediante ICP-OES.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de soportes

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los soportes utilizados en este trabajo. En primer lugar, se mostrarán los resultados obtenidos para los soportes sin tratar y, posteriormente, los soportes tratados con ácido nítrico, aire y vapor de agua.

3.1.1. Caracterización de los soportes sin tratar (MC y MCOR)

El primer paso en la caracterización de los soportes es la determinación de la composición elemental mediante AE del material de carbono de ambos soportes sobre el que se depositará el oro. En el caso del soporte MC no hay ningún problema en la determinación de la composición ya que esta es uniforme en toda la masa del monolito. Sin embargo, en el caso de los soportes MCOR, se debe tener en cuenta que la cantidad de carbono depositada es muy pequeña en comparación con la masa total del soporte (12%). Por lo tanto, al llevar a cabo la determinación para el monolito global, daría lugar a unos resultados con mucha incertidumbre. Por lo tanto, en vez de analizar el monolito recubierto, se decidió analizar la resina utilizada en los recubrimientos, procesada de la misma manera que la utilizada para recubrir un soporte MCOR, según se describe en el apartado 2.1.2.1

Previamente, se tuvo que seleccionar la resina que mejores propiedades presenta. Para ello se realizó un análisis textural de las resinas furánica y fenólica una vez depositadas sobre los soportes de cordierita y carbonizadas. Los resultados obtenidos para la superficie BET y el volumen total de poro se muestran en la tabla 3.1. A la vista de los resultados obtenidos, se puede observar que la resina fenólica presenta una mayor superficie BET y un mayor volumen total de poro por lo que se eligió esa resina para preparar los soportes MCOR a lo largo de este trabajo.

Tabla 3.1. Caracterización textural de las resinas fenólica y furánica carbonizadas.

	Superficie BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)
Resina furánica	16	0.014
Resina fenólica	44	0.031

Los resultados obtenidos del AE para los dos materiales de carbono (soporte MC) y resina fenólica carbonizada (idéntica a la depositada sobre MCOR) se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Análisis elemental de MC y del carbonizado de la resina fenólica.

	%C	%H	%N	%S	%O
MC	93.9	0.8	0.2	0.0	5.1
Resina fenólica	91.7	1.7	0.0	0.0	6.6

Además de determinar en contenido en carbono, se ha estudiado mediante SEM-EDX la deposición de carbono a lo largo del soporte, tal y como se describe en el apartado 2.3.2.1, a partir del análisis de siete áreas en dos canales, uno interno y otro externo, para cada uno de los dos soportes. En la figura 3.1, se muestra la evolución del porcentaje de carbono de cuatro soportes MC y cuatro soportes MCOR a lo largo de esos canales.

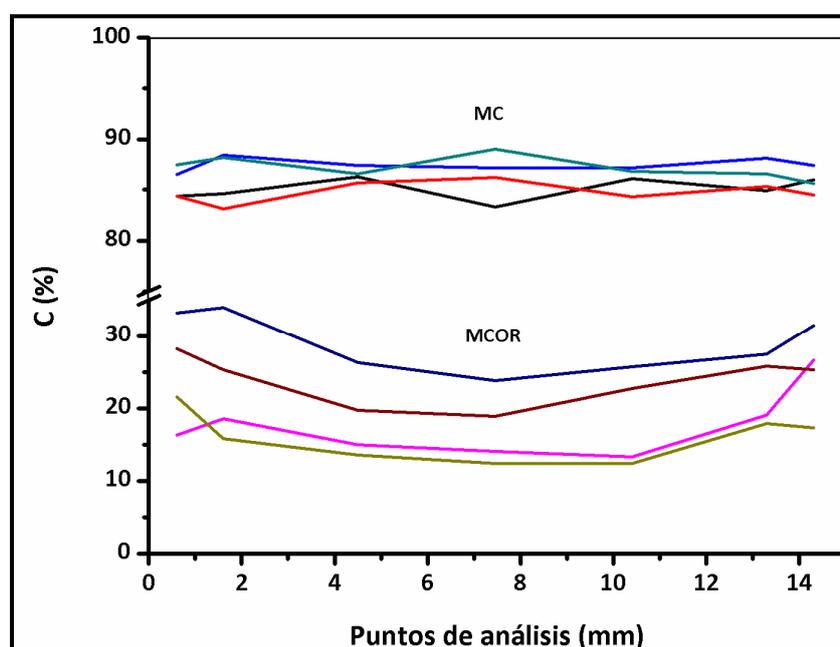


Figura 3.1. Medidas SEM-EDX (% C) para los soportes MC y MCOR a lo largo de los canales.

Lógicamente, el porcentaje de carbono para los soportes MC es constante, debido a su naturaleza carbonosa global, como ya se ha indicado. Sin embargo, en los soportes MCOR se aprecia una mayor cantidad de carbono en los extremos con respecto al centro de los canales. Este hecho está justificado por la metodología de impregnación de resina en los soportes MCOR, descrita en el apartado 2.1.2.1.

La diferencia en contenido de carbono total se debe a la naturaleza del análisis EDX, como se ha explicado en el apartado 2.3.2.1. En el caso de los soportes MCOR, la cantidad de carbono es más baja debido a que, además de analizar el contenido en carbono, también es analizado el material de cordierita del soporte cerámico, obteniendo el contenido de carbono como diferencia con respecto a los otros elementos analizados, mientras que en el caso de los soportes MC el total del material analizado es de naturaleza carbonosa.

En la figura 3.2, se muestran las imágenes SEM de los soportes MC y MCOR con el fin de visualizar la superficie en detalle de ambos soportes.

Las imágenes 3.2 (a) y (b) muestran la superficie del soporte MC, donde se puede apreciar el gran número de irregularidades y cavidades que presenta, lo que tiene una gran importancia a la hora de la deposición de oro, como se verá posteriormente.

En la imagen 3.2 (c), se muestra la superficie de la cordierita; en este caso no presenta tantas irregularidades ni cavidades como el soporte MC, sin embargo, una vez que se ha recubierto mediante la resina, como se muestra en la imagen 3.2 (d), se aprecia cómo se ha suavizado su superficie y una mayor parte de las cavidades se ha rellenado.

Finalmente, en las imágenes 3.2 (e) y (f) se muestran las imágenes del soporte MCOR, embutido en resina y cortado para ver en sección el recubrimiento carbonoso en dos zonas, un lado y una esquina. Se puede observar cómo la resina se ha acumulado en mayor cantidad en las esquinas del soporte debido a la rotación a 4000 rpm a la que se someten los soportes durante su preparación (sección 2.1.2.1).

En las imágenes 3.2 (g) y (h) se observa cómo se han rellenado las cavidades. Dependiendo de la profundidad de la cavidad o de la apertura, se han recubierto total o parcialmente. Además, se aprecia cómo, por efecto de la temperatura de carbonizado (700 °C), la superficie carbonosa llega a agrietarse, como se puede ver en la imagen 3.2 (f).

3.1.2. Caracterización de los soportes tratados

Se ha realizado un seguimiento de la evolución de los grupos funcionales oxigenados y de las características texturales de los soportes tratados para seleccionar las mejores condiciones para introducir oxígeno en la superficie de los soportes.

3.1.2.1. Oxidación con ácido nítrico

Con el fin de determinar las mejores condiciones de oxidación se llevó a cabo un estudio de la evolución de los grupos funcionales oxigenados con el tiempo de oxidación en ácido nítrico en ambos soportes (MC y MCOR).

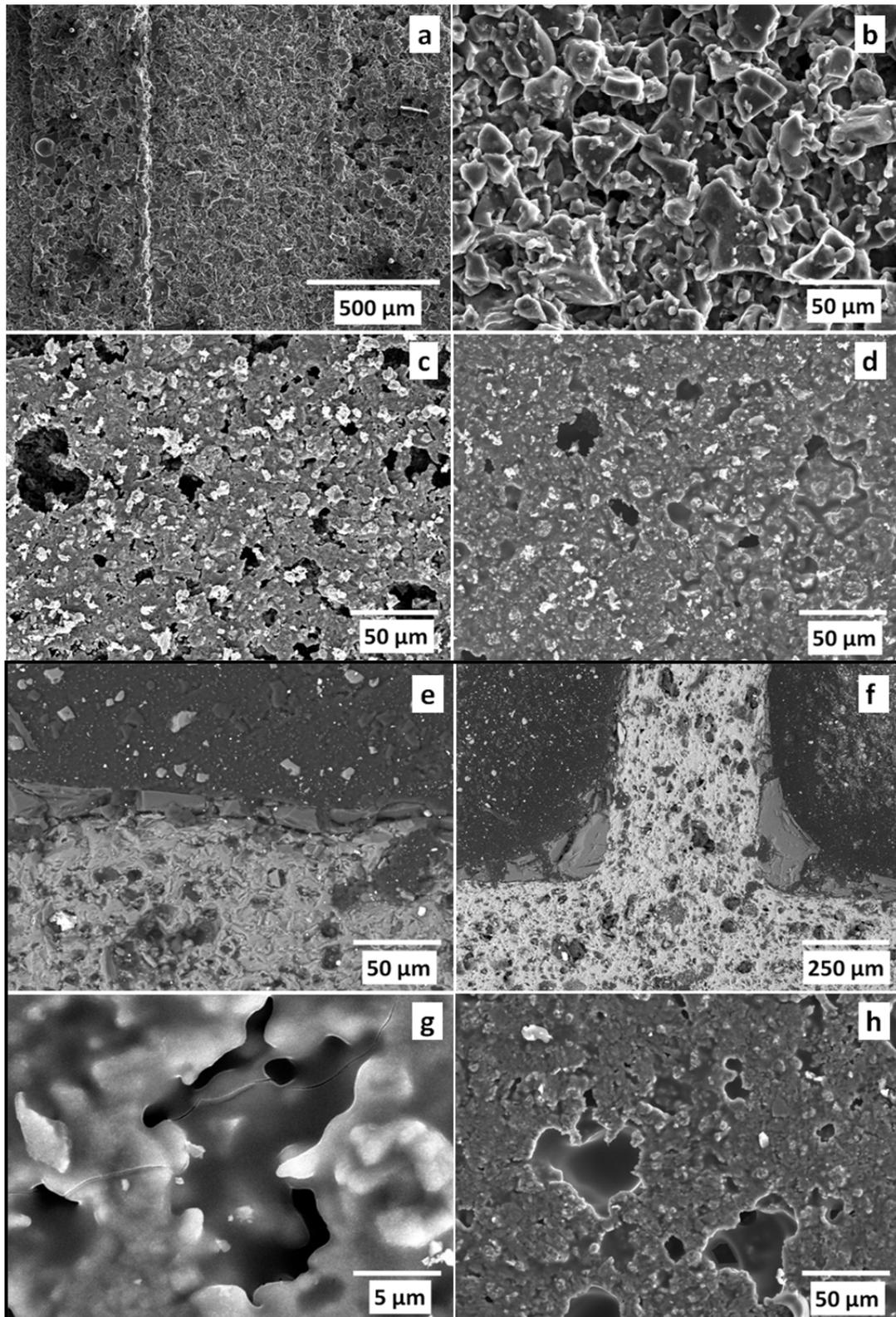


Figura 3.2. Imágenes SEM de los soportes MC (a) y (b), superficie de cordierita sin recubrir (c) y recubierta (d), detalle en sección del recubrimiento carbonoso del soporte MCOR embutido en resina en dos zonas (e) y (f) y detalle del recubrimiento de los agujeros por parte de la resina en los soportes MCOR (g) y (h).

En primer lugar, se realizó para los MC un seguimiento de la introducción de oxígeno mediante AE; este análisis no se realizó para los MCOR oxidados por las razones expuestas en el apartado anterior. En este caso, el porcentaje de oxígeno que se muestra, solo para algunas muestras, es el que se determinó mediante TPD. Se debe tener en cuenta que durante la TPD, el material carbonoso no se degrada completamente a la temperatura máxima alcanzada de 1100 °C, por lo tanto, es de esperar una cantidad de oxígeno menor que la que se pudiese determinar mediante AE.

En la tabla 3.3, se muestran los resultados obtenidos para ambos soportes. En el caso de los MCOR solo se muestran los datos para 2, 4 y 6 horas ya que, previamente, se había visto la evolución de la oxidación de los MC. Además, la cantidad de oxígeno obtenida es un dato orientativo puesto que la información referente a los grupos oxigenados originados por la oxidación vendrá dada por la espectroscopía FTIR.

Tabla 3.3. Análisis elemental de MC y de MCOR tras las oxidaciones con ácido nítrico.

Material	%C	%H	%N	%S	%O
MC	93.9	0.8	0.2	0.0	5.1
MC-HNO ₃ -1h	70.6	1.7	1.3	0.0	26.3
MC-HNO ₃ -2h	69.6	1.7	1.3	0.0	27.4
MC-HNO ₃ -3h	68.6	1.4	1.3	0.0	28.6
MC-HNO ₃ -4h	68.4	1.5	1.4	0.0	28.7
MC-HNO ₃ -5h	68.4	1.5	1.4	0.0	28.6
MCOR	-	-	-	-	0.4*
MCOR-HNO ₃ -2h	-	-	-	-	3.5*
MCOR-HNO ₃ -4h	-	-	-	-	3.9*
MCOR-HNO ₃ -6h	-	-	-	-	3.2*

*Calculados a partir de los experimentos TPD.

A la vista de estos resultados, se deduce que la cantidad de oxígeno introducido en los soportes MC se estabiliza en torno a un máximo a partir de 3 horas, no introduciéndose más oxígeno en sucesivas oxidaciones y manteniéndose oscilando entre valores muy similares. De acuerdo con esos resultados, no se consideró necesario realizar oxidaciones a tiempos mayores de 5 horas.

Para los soportes MCOR se observa que la cantidad de oxígeno introducido se estabiliza a las 4 horas de oxidación, no produciéndose un aumento significativo con el tiempo de oxidación.

Con el fin de tener una idea del tipo de grupos funcionales introducidos, en particular los oxigenados, en los soportes MC y tener una idea del progreso de la oxidación para los MCOR, se estudiaron estas muestras mediante espectroscopía FTIR.

Las zonas de los espectros IR que se estudiaron con detalle para los soportes MC fueron las de 1700 y 1100 cm^{-1} asociadas a los grupos funcionales oxigenados. Concretamente, la banda de absorción de 1700 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu\text{C}=\text{O}$, mientras que la banda centrada hacia 1100 cm^{-1} corresponde a $\nu\text{C}-\text{O}$. Para los MCOR, se estudiaron, además de las bandas a 1700 cm^{-1} , las que aparecen hacia 1600 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$, ya que también va aumentando con la oxidación; las bandas a 1100 cm^{-1} no son visibles debido a que aparecen solapadas por las bandas características de la cordierita en esa región del espectro IR.

Para comparar la evolución de la introducción de los grupos funcionales citados, se realizaron integraciones de las áreas de las bandas centradas a los números de onda citados (A_{1700} , A_{1600} y A_{1100}). A este fin, se realiza previamente una corrección de la línea base de los espectros IR. Puesto que la concentración de muestra es muy similar en todas las pastillas de KBr utilizadas para la obtención de los espectros y las correcciones en la línea base son del mismo orden en todos ellos, los resultados de las integraciones son comparables. No obstante, para minimizar las pequeñas diferencias en la concentración, las integraciones se corrigieron proporcionalmente a la concentración, de manera que todas las integraciones se refieren a la misma concentración de muestra en la pastilla de KBr. Los resultados de la integración de esas bandas se muestran en la tabla 3.4.

Como se puede ver, para ambos soportes la cantidad de grupos funcionales oxigenados va aumentando conforme aumenta el tiempo de oxidación en ambos soportes. Para los soportes MC el mayor aumento en esos grupos funcionales se da en la primera y segunda hora. Posteriormente, estos aumentos ya no son tan grandes, aunque la banda de 1700 cm^{-1} sigue aumentando hasta las 4 h. A partir de las cuatro horas se produce una estabilización, o incluso una disminución en la banda de $\nu\text{C}-\text{O}$, indicando una estabilización en la formación de grupos funcionales oxigenados asociada a la no introducción de oxígeno.

Tabla 3.4. Áreas correspondientes a las bandas asociadas a C=O y C-O.

Material	A_{1700}	A_{1100}	Material	A_{1700}	A_{1600}
MC	0.01	6.80	MCOR	0.00	0.36
MC-HNO ₃ -1h	0.51	12.80	MCOR-HNO ₃ -1h	0.43	1.52
MC-HNO ₃ -2h	0.71	13.75	MCOR-HNO ₃ -2h	0.89	2.31
MC-HNO ₃ -3h	0.77	14.93	MCOR-HNO ₃ -3h	1.19	2.53
MC-HNO ₃ -4h	0.88	15.85	MCOR-HNO ₃ -4h	1.51	3.12
MC-HNO ₃ -5h	0.91	13.49	MCOR-HNO ₃ -5h	1.54	2.86

La oxidación para los soportes MCOR no es tan continua como para los soportes MC. Se producen grandes incrementos en las cuatro primeras horas de oxidación para luego estabilizarse entre las cuatro y cinco horas.

En la figura 3.3, se muestra una representación gráfica de las absorbancias a 1700 cm^{-1} (A_{1700}) en función del tiempo, de acuerdo con los valores mostrados en la tabla 3.4.

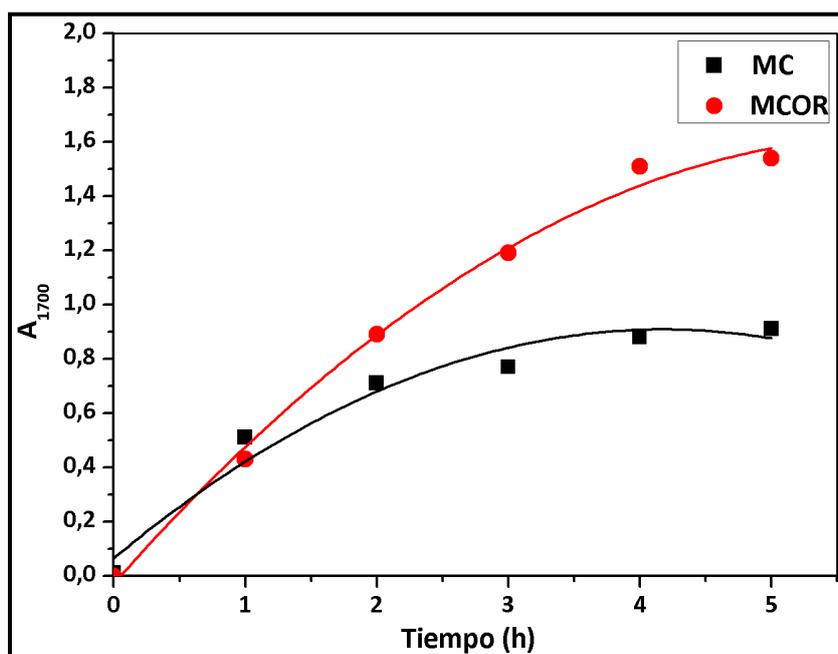


Figura 3.3. Evolución de A_{1700} vs tiempo de oxidación con ácido nítrico para MC y MCOR.

El hecho de que la cordierita presente una señal de absorbancia mayor puede ser debido a las diferentes características químicas de los soportes, lo que puede dar lugar a que al oxidarse se originen entornos químicos diferentes en ambos soportes que hagan que la banda de absorbancia a 1700 cm^{-1} sea más intensa para el soporte MCOR que para el MC.

A la vista de estos resultados y viendo que, en ambos casos, los valores obtenidos en la integración de la banda a 1700 cm^{-1} se estabilizaban entre la cuatro y cinco horas, se decidió no utilizar tiempos de oxidación mayores.

Se estudiaron en detalle las zonas particulares de los espectros IR con el fin especificar el tipo de grupos funcionales introducidos en el material de carbono durante la oxidación. En primer lugar, se comenzó analizando la zona donde aparecen las absorciones debidas a los grupos C=O y a los dobles enlaces C=C para los soportes MC que se muestra en la figura 3.4.

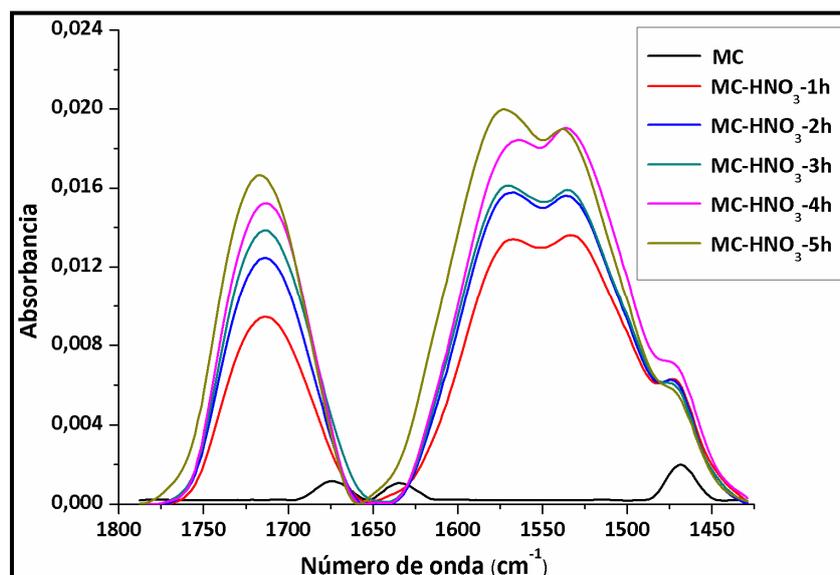


Figura 3.4. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C=O y C=C para MC.

Dentro del intervalo comprendido entre $1800\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aparecen dos bandas bien diferenciadas. Una de ellas, centrada hacia 1720 cm^{-1} , es debida, como se ha mencionado antes, a $\nu\text{C=O}$. La presencia de esta banda podría ser debida a la presencia de ácidos, esteres y lactonas; sin embargo, quedaría descartada la presencia de anhídridos ante la ausencia del doblete característico hacia 1820 y 1750 cm^{-1} .

En esta misma zona aparecen, para el MC original, dos bandas que se corresponden con los dobles enlaces C=C conjugados de anillos aromáticos ($1670\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$). Comparando con los espectros del material oxidado se puede ver cómo se ha desplazado el máximo de absorbancia hacia 1570 cm^{-1} , aumentando su intensidad conforme aumenta el tiempo de oxidación. Este aumento estaría relacionado con la formación de estructuras carboxilo-carbonato, consistentes en complejos- π formados entre los grupos carbonilo y los electrones π de los anillos aromáticos condensados [113], conformando una estructura muy estable térmicamente.

Unida a esta banda aparece otra solapada y que aumenta gradualmente centrada hacia 1540 cm^{-1} . Esta banda puede ser originada por el proceso de nitración simultáneo al de oxidación, y podría ser asignada a la vibración asimétrica $\nu\text{N-O}$ del grupo nitro (NO_2) [114] o a la vibración $\nu\text{N=O}$ del grupo nitroso (NO) de los derivados nitroso aromáticos [115]. La absorción del grupo NO_2 se debería corresponder con otra mucho más débil hacia 1340 cm^{-1} debida la vibración simétrica $\nu\text{N-O}$ de ese grupo, que no se observa en el espectro completo. Parece, pues, más probable la formación de grupos NO que la de grupos NO_2 .

En la figura 3.5, se muestra la misma zona del espectro para los soportes MCOR original y oxidados.

En esta zona del espectro, el pico correspondiente a $\nu\text{C}=\text{O}$ está centrado hacia 1720 cm^{-1} de igual manera que para los soportes MC. Por lo tanto, podría corresponder a los mismos grupos funcionales, es decir: ácidos, ésteres y lactonas.

En este caso, las bandas asociadas a la presencia de enlaces $\text{C}=\text{C}$ aromáticos aparecen en torno a $1625\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ y también aumentan conforme aumenta el tiempo de oxidación. De igual manera que para los soportes MC, este tipo de bandas se pueden atribuir a la presencia de estructuras tipo carboxilo-carbonato. Solapada a esta banda aparece, a 1540 cm^{-1} , la banda correspondiente a la nitración debida a la vibración asimétrica $\nu\text{N-O}$ y que, como se ha explicado previamente, es debido a la formación de grupos NO.

Además de la banda correspondiente al doble enlace del grupo $\text{C}=\text{O}$, aparece también la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace sencillo C-O ($\nu\text{C-O}$), en el intervalo $1350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y que se puede ver en la figura 3.6 correspondiente al soporte MC. Todas las estructuras que presentan enlaces C-O , como fenoles, éteres, ácidos, ésteres y anhídridos, pueden contribuir a la absorción en esta región. Este intervalo del espectro no se puede mostrar para MCOR debido a que se solapa con los picos característicos de la cordierita, como se ha comentado previamente.

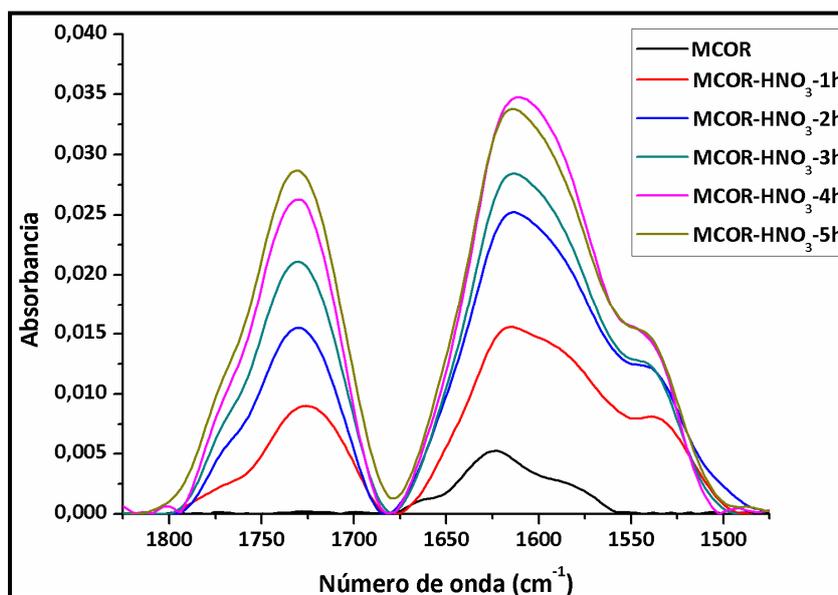


Figura 3.5. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ para MCOR.

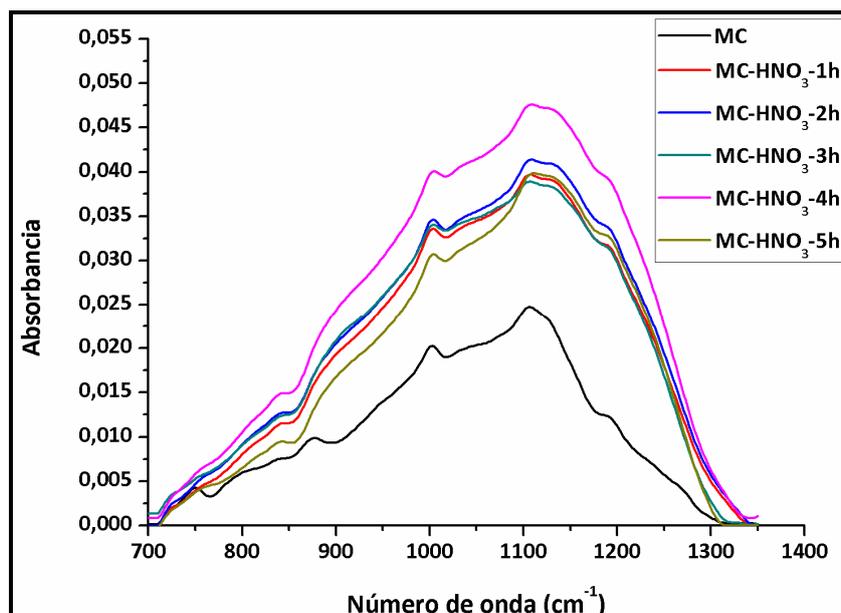


Figura 3.6. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C-O para MC.

El estudio de la evolución de los grupos funcionales oxigenados originados durante la oxidación se realizó también mediante TPD. La base de la desorción a temperatura programada es la descomposición térmica a diferentes temperaturas de los diferentes grupos funcionales oxigenados según su estabilidad térmica, produciéndose CO y/o CO₂, en función de qué grupo funcional oxigenado se descompone, como se puede ver en la figura 3.7.

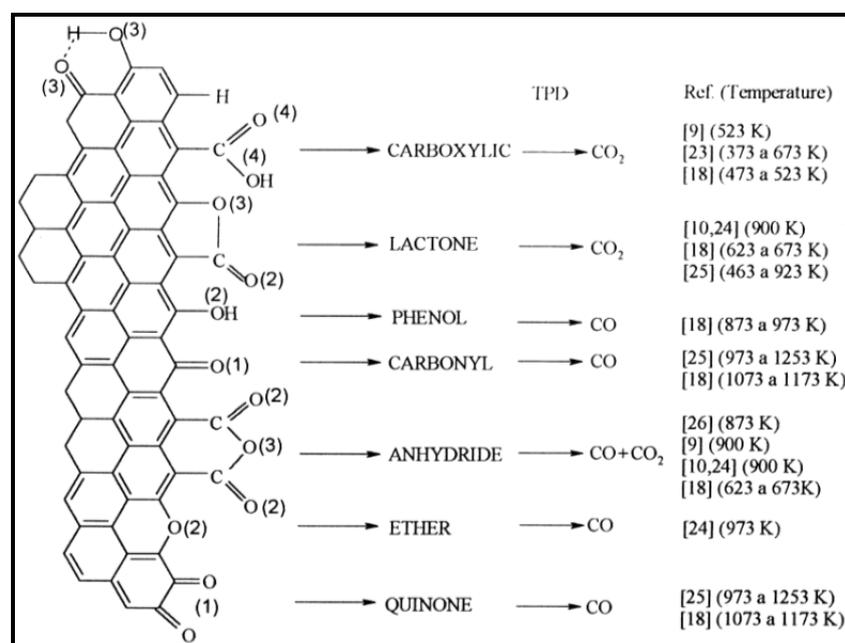


Figura 3.7. Grupos superficiales oxigenados en los materiales de carbón y temperaturas de evolución de CO y CO₂ [116]. Las referencias que se muestran en el esquema corresponden a las que aparecen en [116].

En la figura 3.8 se muestran la evolución de CO y CO₂ debidos a la descomposición térmica de los diferentes grupos oxigenados para los soportes MC.

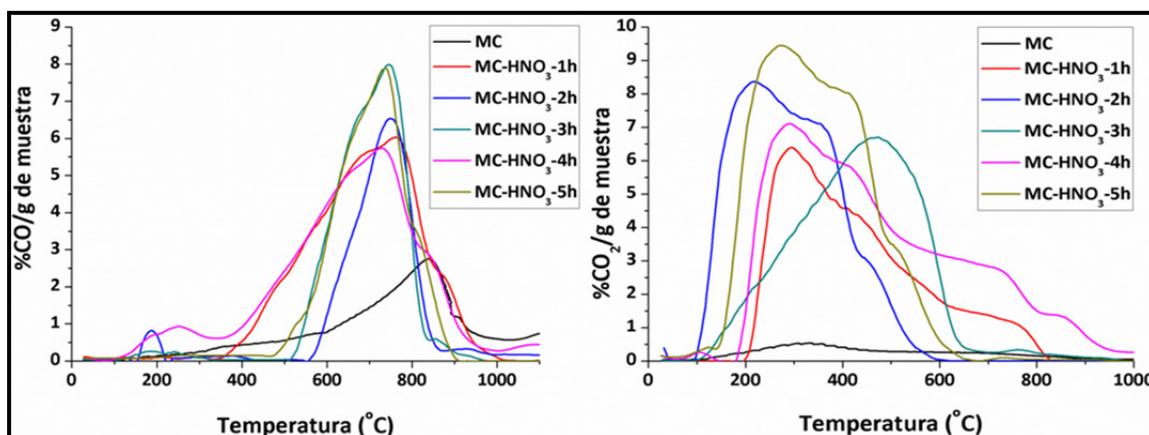


Figura 3.8. Evolución del CO y CO₂ liberado durante la TPD para los soportes MC tratados con ácido nítrico.

La evolución del perfil de CO muestra un pequeño desprendimiento en torno a 500 °C en las muestras oxidadas en el rango 1-4h, que podría corresponder con la presencia de anhídridos. Sin embargo, a partir de los espectros IR se descartó la presencia de anhídridos. Una explicación a la presencia de esos picos en los perfiles TPD es la formación de grupos anhídrido a partir de dos grupos carboxilos adyacentes durante los experimentos TPD [117]. Sin embargo, la mayor parte de CO desprendido corresponde al intervalo comprendido entre 650-750 °C asociado a la presencia de fenoles y quinonas [118].

En cuanto a la evolución de CO₂, se observa que el mayor desprendimiento se da a 250 °C, correspondiente a la descomposición de los grupos carboxilo [116, 119]. Solapado a este primer pico se encuentra otro centrado en torno a 400 °C que, siguiendo el razonamiento anteriormente descrito para la evolución de CO, puede atribuirse a la formación de anhídrido a partir de dos grupos carboxilos adyacentes durante los experimentos TPD. No cabe descartar la presencia de lactonas y lactoles [119]. Este hecho quedaría confirmado por los hombros que aparecen en torno a 600 °C, que pueden corresponder con los grupos γ -lactonas [119].

En la figura 3.9, se muestran los perfiles de TPD correspondientes a los soportes MCOR. Para este tipo de soportes se han determinado los espectros para los tratamientos a 2, 4 y 6 horas junto con el soporte original. En la figura correspondiente al perfil de CO, se observa que el pico mayoritario se encuentra en torno a 600 °C que, como se ha mencionado previamente, se corresponde con la presencia de fenoles y quinonas.

En cuanto al perfil de CO₂, el pico principal se sitúa en torno a 300 °C correspondiente a la presencia de grupos carboxílicos. En este caso no se aprecia presencia de grupos anhídridos pero sí la presencia de hombros entre 500 y 600 °C que pueden corresponder con los grupos γ -lactonas, como se ha indicado anteriormente.

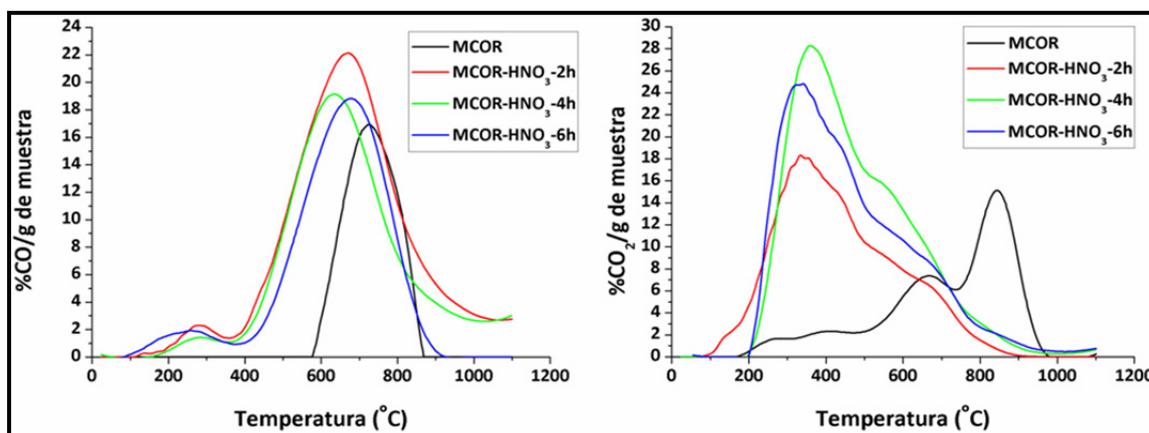


Figura 3.9. Evolución del CO y CO₂ liberado durante la TPD para los soportes MCOR tratados con ácido nítrico.

El tratamiento con ácido nítrico de ambos soportes conlleva una modificación de la superficie BET y del volumen de poro, como se deduce de los resultados mostrados en la tabla 3.5. Se observa una ligera disminución de la superficie BET debido al ataque ácido. En cuanto al volumen de poro, también disminuye ligeramente debido al ataque ácido.

Tabla 3.5. Análisis textural de los soportes oxidados con ácido nítrico.

	Superficie BET (m ² /g)	Volumen total de poro(cm ³ /g)
MC	430	0.251
MC-HNO₃-4h	343	0.204
MCOR	290*	0.204*
MCOR-HNO₃-4h	264*	0.198*

*Los datos que se presentan para MCOR están referidos a la masa de carbono depositado.

A la vista de todos los estudios realizados en la oxidación de los soportes MC y MCOR con ácido nítrico, los resultados obtenidos indicaron que el tiempo de oxidación más adecuado era de cuatro horas. La selección de este tiempo de oxidación se debe, en primer lugar, a la cantidad de oxígeno introducida. Para ambos soportes no se produce un aumento significativo de la cantidad de oxígeno introducida a partir de tiempos de oxidación superiores a las cuatro horas. Este dato se confirma con los datos de integración de las bandas de IR a 1700 cm⁻¹ donde no se aprecian aumentos significativos al aumentar el tiempo de oxidación a partir de 4h.

Estudiando la tipología de los grupos funcionales por IR, los posibles grupos introducidos son ácidos carboxílicos, ésteres y lactonas acompañadas de estructuras carboxilo-carboxilato aromáticas, quedando confirmada a partir de los perfiles TPD la presencia de ácidos carboxílicos, lactonas, quinonas y fenoles.

3.1.2.2. Oxidación con aire

De igual manera que se hizo con la oxidación con ácido nítrico, se realizó un seguimiento de la oxidación por aire con el tiempo. En primer lugar, se realizó un seguimiento de la introducción de oxígeno mediante AE para los soportes MC, que se muestra en la tabla 3.6. Para el soporte MCOR, debido a la problemática explicada en el apartado anterior, se muestra el porcentaje obtenido a partir de los experimentos TPD a las cuatro horas, ya que es el tiempo óptimo de oxidación que se ha determinado mediante espectroscopía IR como se mostrará a continuación.

Tabla 3.6. Análisis elemental de MC tras las oxidaciones con aire.

	%C	%H	%N	%S	%O
MC	93.9	0.8	0.2	0.0	5.1
MC-aire-1h	93.6	0.7	0.2	0.0	5.4
MC- aire -2h	87.5	0.7	0.2	0.0	11.6
MC- aire -3h	86.6	0.7	0.2	0.0	12.4
MC- aire -4h	84.6	1.3	0.2	0.0	13.9
MC- aire -5h	86.1	1.3	0.2	0.0	12.8
MCOR-aire-4h	-	-	-	-	0.8*

*Calculado a partir de los experimentos TPD.

En comparación con la oxidación con ácido nítrico, la introducción de oxígeno es menor, pero de igual manera se estabiliza en torno a un valor máximo para las cuatro horas de oxidación.

Se realizó también el seguimiento mediante espectroscopia FTIR de los grupos funcionales oxigenados introducidos. Los resultados obtenidos mediante la integración de las áreas correspondientes a las bandas centradas hacia 1700 y 1100 cm^{-1} en los espectros IR, y relacionadas con las vibraciones $\nu\text{C}=\text{O}$ y $\nu\text{C}-\text{O}$ para los soportes MC y las bandas correspondientes a 1700 y 1600 cm^{-1} , esta última correspondiente a la banda de vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ para MCOR, se muestran en la tabla 3.7. Como se puede observar, conforme aumenta el tiempo de oxidación también aumenta la absorción en ambas zonas, estabilizándose en torno a cuatro horas, similar a la introducción de oxígeno. A la vista de estos resultados y viendo que, en ambos casos, los valores obtenidos en la integración de la banda a 1700 cm^{-1} se estabilizaban entre la cuatro y cinco horas, se decidió no utilizar tiempos de oxidación mayores.

Tabla 3.7. Áreas correspondientes a las bandas de C=O y C-O para MC.

Material	A ₁₇₀₀	A ₁₁₀₀	Material	A ₁₇₀₀	A ₁₆₀₀
MC	0.01	6.80	MCOR	0.00	0.36
MC-aire-1h	0.21	9.43	MCOR-aire-1h	0.16	1.33
MC-aire-2h	0.39	8.73	MCOR-aire-2h	0.21	1.50
MC-aire-3h	0.38	10.53	MCOR-aire-3h	0.33	1.90
MC-aire-4h	0.49	14.66	MCOR-aire-4h	0.64	2.48
MC-aire-5h	0.47	15.74	MCOR-aire-5h	0.34	1.67

En la figura 3.10 se muestra una representación gráfica de las A₁₇₀₀ en función del tiempo, de acuerdo con los valores mostrados en la tabla 3.7.

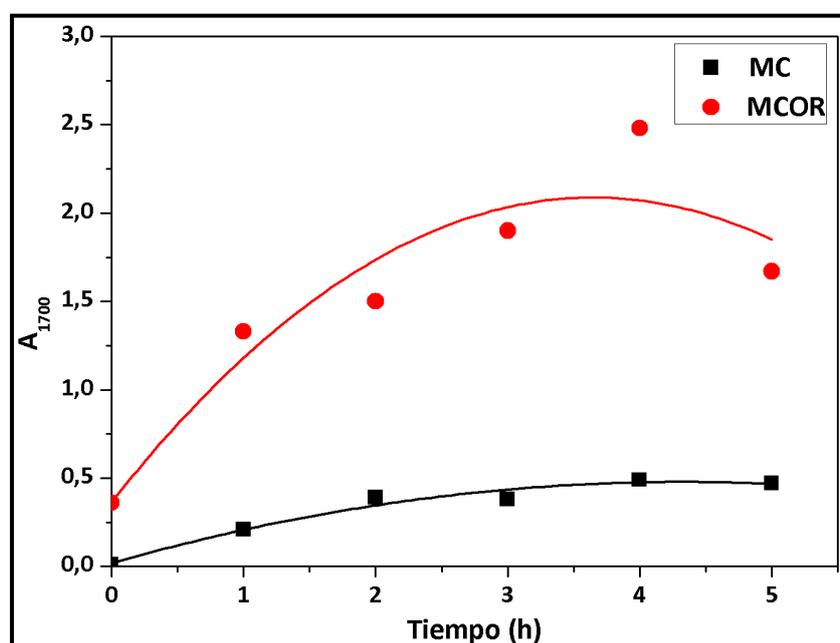


Figura 3.10. Evolución de A1700 vs tiempo de oxidación con aire para MC y MCOR.

Se han estudiado en detalle las zonas particulares de los espectros IR con el fin de especificar el tipo de grupos funcionales creados en el material de carbono durante la oxidación. En primer lugar, para determinar el impacto que tiene el tiempo de oxidación sobre el tipo de grupos funcionales introducidos, se analizó la zona donde aparecen las absorciones debidas a los grupos C=O y los dobles enlaces C=C. Esa zona de los espectros se muestra en las figuras 3.11 y 3.12.

La banda de absorción del grupo carbonilo está centrada en 1720 cm^{-1} , de igual manera que en la oxidación con ácido nítrico, para ambos soportes; por lo tanto, existe la posibilidad de que se hayan introducido grupos carboxílicos, ésteres, lactonas e incluso quinonas.

La banda correspondiente a los enlaces C=C aromáticos se desplaza con respecto al original en torno a 1575 cm^{-1} , análogamente a lo observado con la oxidación con ácido nítrico.

Este aumento estaría relacionado con la formación de estructuras carboxilo-carbonato, consistentes en complejos- π formados entre los grupos carbonilo y los electrones π de los anillos aromáticos condensados que ya se ha visto previamente [113].

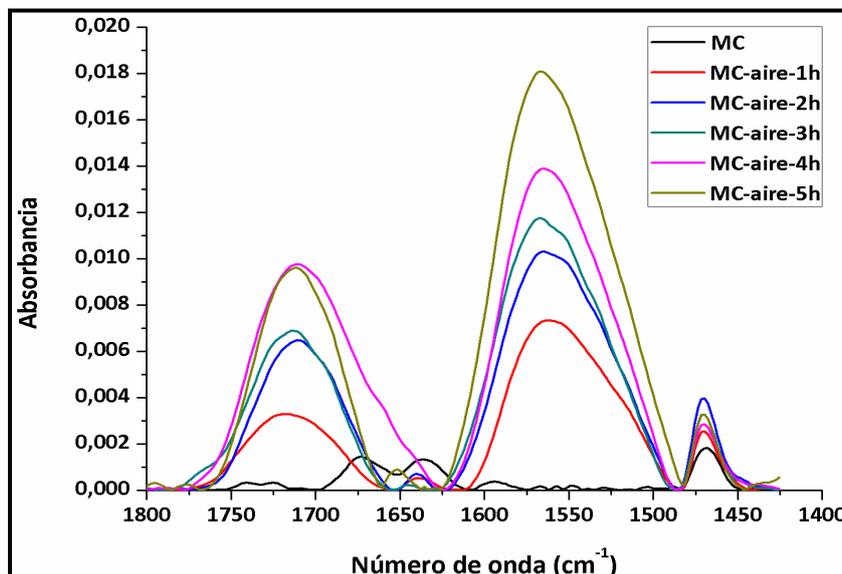


Figura 3.11. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C=O y C=C para los soportes MC.

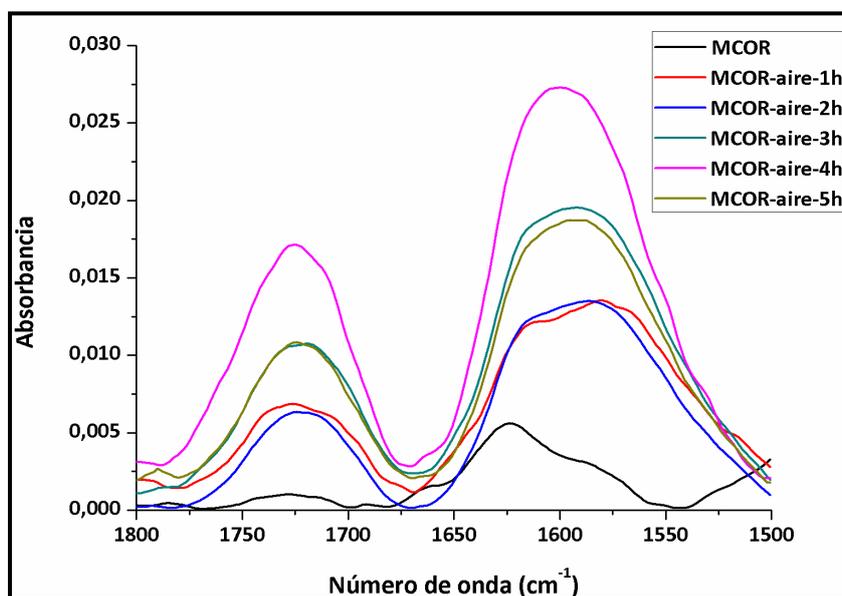


Figura 3.12. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C=O y C=C para MCOR.

En la figura 3.13 se puede observar que la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O (ν C-O) presenta el máximo de intensidad en torno a 1100 cm^{-1} pudiendo estar asociada a fenoles, éteres, ácidos y ésteres. Esta zona del espectro sólo se muestra para los soportes MC ya que en los MCOR queda solapada con la señal de la cordierita.

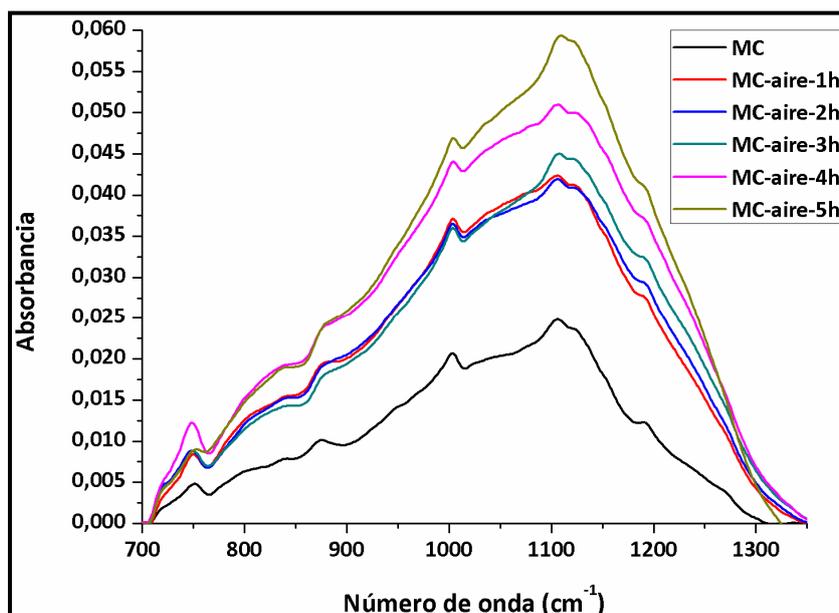


Figura 3.13. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C-O para los soportes MC.

Los perfiles de evolución de CO y CO₂, obtenidos a partir de TPD se muestran en la figura 3.14. Los perfiles de CO₂ sugieren que no se forman grupos carboxilo ya que solo están presentes en el soporte original (desprendimiento hacia 300 °C). La mayor parte del CO₂ desprendido se produce a 600 °C. Este pico podría estar formado por el solapamiento de dos, uno correspondiente a los grupos anhídrido, cuyo máximo se presenta hacia 550 °C, y otro correspondiente a grupos lactona, con su máximo en torno a 70 0 °C, sin embargo, la formación de los anhídridos ya hemos visto que se puede dar a partir de dos grupos carboxilos adyacentes durante los experimentos TPD [117]. La evolución del CO y CO₂ para MCOR a tiempo de cuatro horas se muestra en la figura 3.15. La mayor parte del desprendimiento de CO está formado por un pico ancho que puede ser contribución de fenoles y quinonas (con temperaturas de descomposición alrededor de 650 y 800 °C) [119].

En cuanto a la evolución del CO₂, la presencia de anhídridos está en contradicción con el infrarrojo ya que el doblete en torno a 1800 cm⁻¹ no está presente, pero, a diferencia de las oxidaciones con HNO₃, la cantidad de estos grupos sería muy pequeña y, por lo tanto, difícil de detectar mediante la espectroscopia FTIR. Además, al observar la evolución de CO en la figura 3.13 se observa un pequeño pico en la zona de 500-600 °C lo que podría confirmar la presencia de anhídridos; sin embargo ya hemos visto que la presencia de esos picos es debida la formación de grupos anhídrido a partir de dos grupos carboxilos adyacentes durante los experimentos TPD [117].

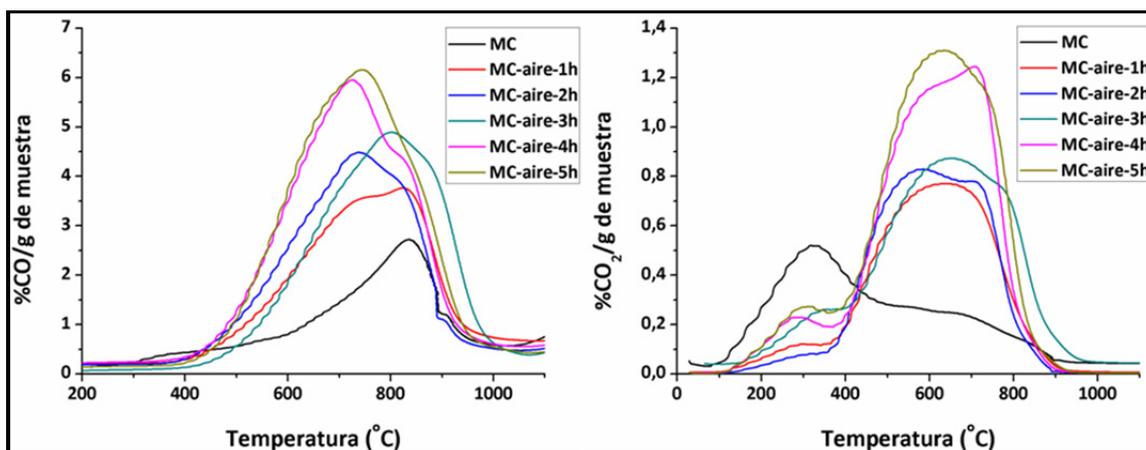


Figura 3.14. Evolución del CO y CO₂ liberado durante la TPD para los soportes MC tratados con aire.

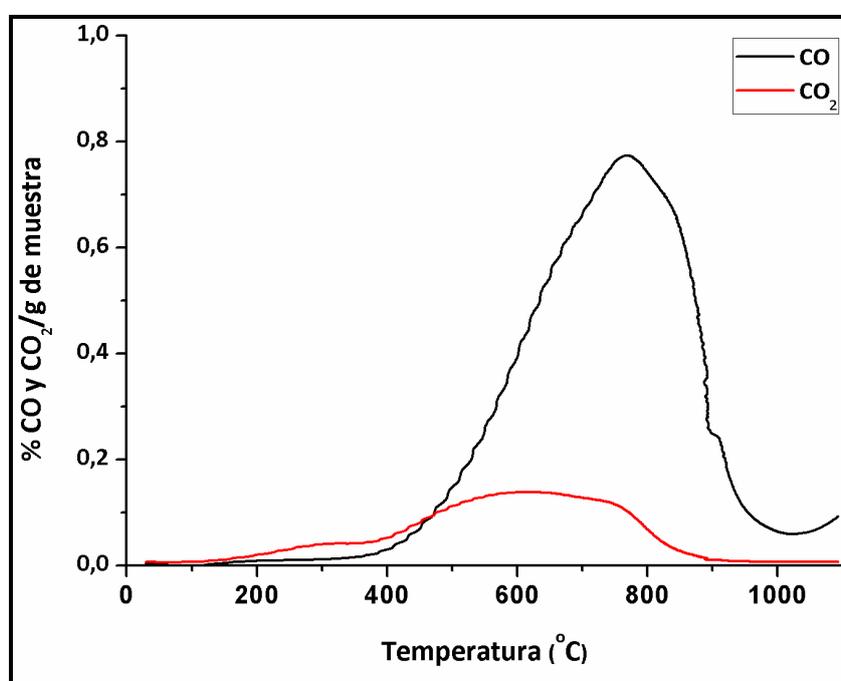


Figura 3.15. Evolución del CO y CO₂ liberado durante la TPD para el soporte MCOR tratado con aire (4 horas).

A la hora de determinar las condiciones óptimas de oxidación con aire, de igual manera que se ha hecho con la oxidación con ácido nítrico, se toma en consideración la cantidad de oxígeno introducida, junto con la integración de los picos a 1700 cm⁻¹. A partir de estos datos se observa que la cantidad de oxígeno introducida se estabiliza a partir de las cuatro horas de oxidación en ambos soportes y no se produce un aumento significativo del contenido en oxígeno con tiempo de oxidación mayor. Por lo tanto, el tiempo de oxidación con aire óptimo se fijó en cuatro horas.

Una vez fijado el tiempo de oxidación con aire, se estudió qué efecto tiene ese tratamiento sobre las propiedades texturales de los soportes. Los resultados se muestran en la tabla 3.8. Se puede observar que la oxidación con aire ha producido un aumento de la superficie BET pero no ha modificado significativamente el volumen total de poro.

Tabla 3.8. Análisis textural de las muestras oxidadas con aire.

	Superficie BET (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)
MC	430	0.251
MC-aire-4h	533	0.253
MCOR	290*	0.204*
MCOR-aire-4h	363*	0.204*

*Los datos que se presentan para MCOR están referidos a la masa de carbono depositado.

3.1.2.3. Activación con vapor

Como se ha mencionado en el apartado 2.1, la activación con vapor de los soportes MC se ha realizado de acuerdo con unas condiciones fijadas en trabajos previos [110]. De igual manera que se ha hecho para los tratamientos de oxidación con ácido nítrico o aire, el parámetro indicador de los cambios en la composición química es el oxígeno introducido en la muestra (tabla 3.9), mientras que los cambios en los grupos funcionales oxigenados se ha realizado mediante espectroscopía FTIR.

Tabla 3.9. Análisis elemental de MC tras la activación con vapor de agua.

	%C	%H	%N	%S	%O
MC	93.9	0.8	0.2	0.00	5.1
MC-vapor	74.6	1.4	0.2	0.00	24.2

A la vista de los resultados, se observa que la introducción de oxígeno en estas condiciones se aproxima a las condiciones de oxidación con ácido nítrico (MC-HNO₃-4h).

En los espectros IR de los soportes oxidados con vapor solo aparecen los picos de la región de 1700-1600 cm^{-1} , asociados a enlaces C=O de quinonas y a enlaces C=C, el pico del carbonilo ($\nu_{C=O}$) se encuentra a 1635 cm^{-1} , mientras que en las oxidaciones, dicho pico se encuentra a 1720 cm^{-1} . La banda correspondiente al enlace simple C-O sigue centrada en torno a 1100 cm^{-1} . Las integraciones de ambos picos se presentan en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Áreas correspondientes a las bandas de C=O y C-O para MC.

	A ₁₆₅₀	A ₁₁₀₀
MC	0.01	6.80
MC-vapor	0.54	10.33

Una vez cuantificadas las regiones de interés del espectro, se estudian, en particular, las zonas correspondientes al enlace C=O (figura. 3.16).

Dentro de esta zona del espectro, las bandas observadas se pueden identificar con la presencia de quinonas, principalmente. El doblete correspondiente a los C=C aromáticos sigue presente solapado con el pico de las quinonas.

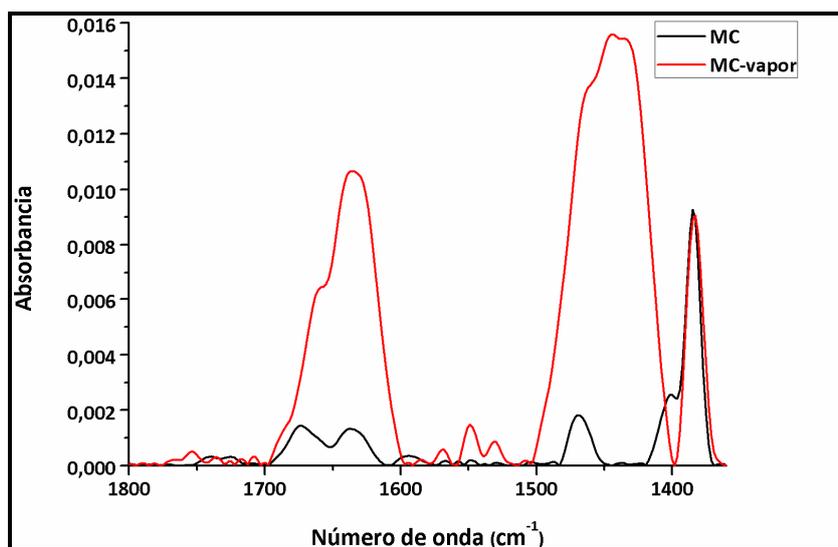


Figura.3.16. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C=O y C=C.

La banda correspondiente a los enlaces C-O se muestra en la figura 3.17. Se encuentra centrada en torno a 1100 cm⁻¹, pudiendo estar asociada a fenoles, éteres, ácidos y ésteres.

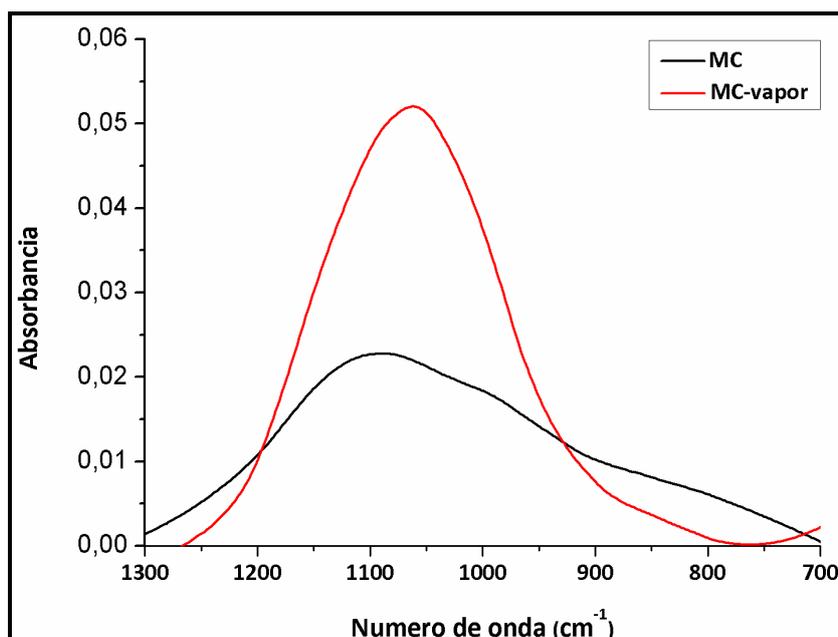


Figura 3.17. Zona de los espectros IR asociada a los enlaces C-O.

En la figura 3.18 se muestran los perfiles de evolución de CO y CO₂ de los experimentos TPD del soporte MC activado con vapor de agua. Se puede observar una evolución continua de CO₂ desde baja temperatura, pudiendo contribuir en pequeña cantidad la presencia de carboxilos a baja temperatura, y a temperaturas más altas la presencia de lactonas. Se podría descartar la presencia de grupos anhídrido ya que no hay evolución simultánea de CO₂ de CO a temperaturas alrededor de 450 °C. La evolución de CO correspondería con la presencia de grupos fenólicos, mientras que a más altas temperaturas se podría identificar con la presencia de quinonas/carbonilos.

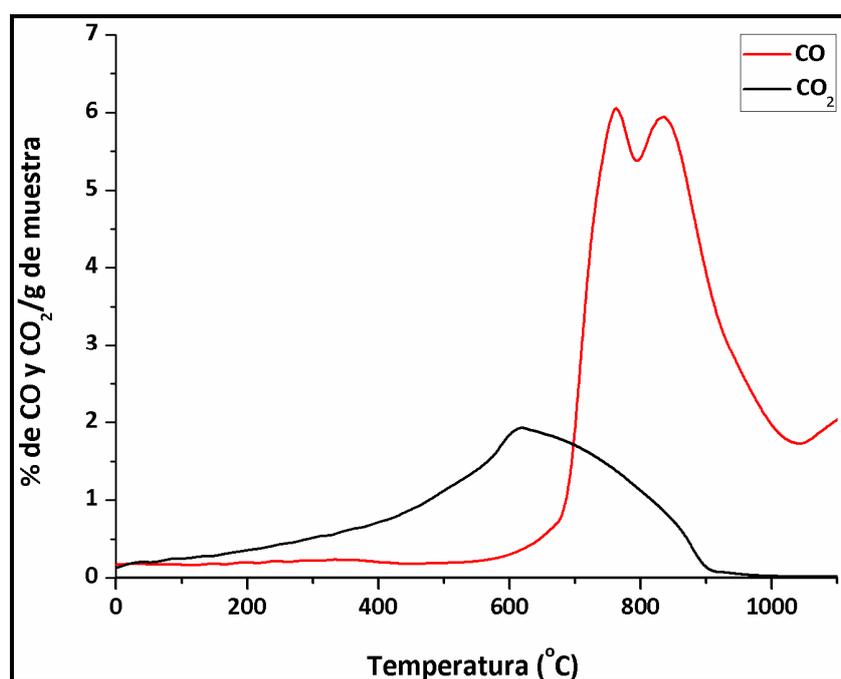


Figura 3.18. Evolución del CO y CO₂ liberado durante la TPD para el soporte MC tratado con vapor.

A diferencia de la oxidación con ácido nítrico, el estudio textural de los soportes activados con vapor muestra, además de un fuerte aumento en la superficie BET, un aumento también del volumen total de poro como se puede ver en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Análisis textural del soporte MC activado con vapor de agua.

	Superficie BET (m ² /g)	Volumen total de poro(cm ³ /g)
MC	430	0.251
MC-vapor	750	0.448

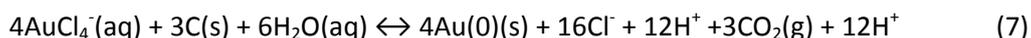
3.2. Estudio cinético de la deposición de oro por reducción directa

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en los estudios de la cinética de la reducción directa de la sal de oro sobre la superficie carbonosa de los soportes utilizados en este trabajo (MC y MCOR).

Como punto de partida se toman las semirreacciones de la de reducción del AuCl_4^- y se considera que la oxidación del carbono superficial es completa a CO_2 . Este hecho se ha comprobado mediante el ensayo descrito en el anexo 6.4.



A partir de estas dos reacciones obtenemos la ecuación global del proceso:



El potencial de la reducción de $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}(\text{O})$ es de 1.002 V y el potencial de oxidación del $\text{C}(\text{s})$ a CO_2 es de 0.206 V dando un potencial estándar global del proceso de 0.796 V, y una constante de equilibrio del proceso $K= 2.96 \times 10^{161}$ [120]. Una constante de equilibrio tan grande implica que la reducción de los iones de la sal de oro está muy favorecida por la acción de la superficie carbonosa. Sin embargo, dentro del proceso global de reducción hay dos etapas a tener en cuenta, ya que nos encontramos en una reacción heterogénea entre dos fases, sólida y líquida:

1. La reducción propiamente dicha de los iones AuCl_4^- a $\text{Au}(\text{O})$.
2. La difusión de los iones de AuCl_4^- desde el seno de la disolución hasta la superficie carbonosa donde se produce la reducción.

La espontaneidad del proceso de reducción de los iones AuCl_4^- parece clara con la constante mostrada. Sin embargo, en las reacciones heterogéneas como esta, donde un catión metálico es reducido a su estado elemental sobre una superficie, se ha comprobado que la difusión de los iones a la superficie carbonosa para ser reducidos es la etapa limitante del proceso al presentar un potencial mayor de 0.3 V [120].

Otros factores que pueden afectar al proceso en menor medida son: las concentraciones de los productos de partida (en este caso, la concentración de sal de oro), la velocidad de agitación durante el ensayo, la presión y la temperatura [121].

3.2.1. Determinación de la constante y orden de reacción

Estos ensayos se han llevado a cabo utilizando el dispositivo descrito en el apartado 2.2.3.1 a temperatura ambiente, con una velocidad de agitación de 150 rpm, dos concentraciones de $[\text{AuCl}_4^-]$ de partida $5 \times 10^{-4} \text{M}$ y $7 \times 10^{-4} \text{M}$, dos medios distintos agua y agua:etanol (1:1) y los dos soportes MC y MCOR.

El seguimiento de la reacción (disminución de la concentración de AuCl_4^-) se ha realizado mediante espectrofotometría UV (A_{max} a 315 nm) y obteniendo los valores de concentración mediante la ecuación de Lambert-Beer.

Los resultados de los ensayos se recogen en tablas como la 3.12. La totalidad de los resultados obtenidos se muestran en el anexo 6.5.

Tabla 3.12. Resultados obtenidos en los ensayos realizados en agua para una de las concentraciones ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) con el soporte MC.

Tiempo (min)	A_{315}	Concentración (M)
0	2.215	5.492×10^{-4}
5	2.170	5.381×10^{-4}
10	2.152	5.336×10^{-4}
15	2.110	5.321×10^{-4}
40	2.084	5.167×10^{-4}
50	2.071	5.135×10^{-4}
60	2.025	5.021×10^{-4}
75	1.996	4.950×10^{-4}
90	1.979	4.907×10^{-4}
110	1.959	4.857×10^{-4}
160	1.823	4.520×10^{-4}
190	1.716	4.255×10^{-4}
220	1.591	3.945×10^{-4}
240	1.469	3.642×10^{-4}

Una vez obtenidos los valores de la variación de la concentración de la sal de oro en función del tiempo, se determinó tanto el orden de reacción como la constante. Para calcular dichos valores se ha seguido el método integral que se describe en el anexo 6.2, a partir de las representaciones gráficas de las ecuaciones correspondientes a cada orden de reacción (0, 1 y 2). Se considerará que el proceso es de un determinado orden la representación gráfica que presente el mejor ajuste (valor de r^2).

Dentro de todos los trabajos existentes en bibliografía referentes a los estudios cinéticos de la reacción entre AuCl_4^- y materiales carbonosos [120, 121], los órdenes obtenidos son de orden 1. Sin embargo, estos estudios están basados en reacciones donde el material

carbonoso se encuentra en polvo que se puede someter a agitación, mientras que en este trabajo se han utilizado soportes monolíticos que permanecen estáticos.

A modo de ejemplo, se muestra la representación gráfica de los datos correspondientes a la tabla 3.12 en la figura 3.19. La totalidad de las representaciones gráficas se muestran en el anexo 6.6.

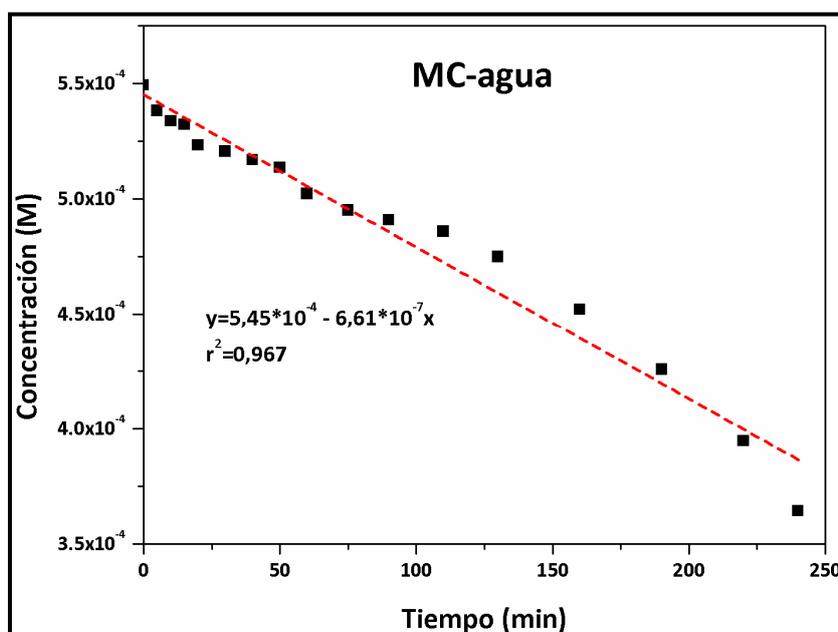


Figura 3.19. Representación de una cinética de orden cero para MC en agua.

Los datos correspondientes al coeficiente de correlación r^2 para los tres órdenes considerados a partir de los datos de concentración/tiempo se muestran en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Coeficientes de correlación para diferentes órdenes de reacción.

MC	Orden 0	Orden 1	Orden 2
7x10 ⁻⁴ (H ₂ O)	0.983	0.990	0.976
5x10 ⁻⁴ (H ₂ O)	0.967	0.983	0.921
7x10 ⁻⁴ (H ₂ O/EtOH)	0.987	0.997	0.994
5x10 ⁻⁴ (H ₂ O/EtOH)	0.987	0.998	0.991
MCOR			
7x10 ⁻⁴ (H ₂ O)	0.960	0.981	0.973
5x10 ⁻⁴ (H ₂ O)	0.925	0.961	0.910
7x10 ⁻⁴ (H ₂ O/EtOH)	0.943	0.993	0.976
5x10 ⁻⁴ (H ₂ O/EtOH)	0.978	0.992	0.898

A partir de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos de concentración frente a tiempo de las diferentes expresiones cinéticas, se determinó que la cinética de reacción que mejor se ajustaba tanto en agua como en agua/etanol, se correspondía con una reacción de orden 1. Este resultado es el mismo al que se llega en las publicaciones que han estudiado el

proceso de reducción de la sal de oro por material de carbono, con la diferencia de que en el presente estudio se trabaja con estructuras monolíticas en vez de material en polvo [120, 121].

Sin embargo, en este tipo de procesos, donde los iones de Au(III) se reducen a Au(0) (procesos de cementación) cuando el potencial combinado (0.796 V) entre ambos procesos es mayor que 0.3 V, se dice que están controlados por los procesos de difusión de los iones, en este caso AuCl_4^- , hacia la superficie carbonosa del soporte [122].

Este factor se debe tener en consideración en el estudio cinético en soportes de este tipo, ya que se tiene un material hidrofóbico de partida y, al llevar a cabo estas reacciones en agua, la difusión de los iones AuCl_4^- en la interfase soporte/disolución es más complicada que en el medio agua/etanol donde la interacción del disolvente con el soporte está más favorecida.

Otro de los factores relacionados con la difusión que puede influir en la deposición de oro y que diferencia a los soportes MC de los MCOR es la diferente textura superficial de los MC en comparación con los MCOR, ya que los MCOR presentan una superficie mucho más regular como se ha podido ver en la figura 3.2.

La agitación también es un factor que ha sido estudiado en la bibliografía [120, 121]. Sin embargo, en este ensayo se ha fijado manteniendo la agitación de la disolución a 150 rpm.

Por lo tanto, se ha considerado que la etapa limitante en la deposición de oro es la difusión de los iones AuCl_4^- hacia la superficie del soporte y se ha identificado con una cinética de orden uno. En la tabla 3.14 se muestran las constantes de reacción obtenidas a partir de la pendiente de las rectas de regresión al representar $\ln [\text{AuCl}_4^-]$ frente al tiempo.

Tabla 3.14. Constantes de reacción para cada ensayo considerando la cinética de orden uno.

MC	H_2O	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
		$7 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
		$7 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
MCOR	H_2O	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.34 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
		$7 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.22 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3.30 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
		$7 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Como se ha mencionado previamente, las constantes obtenidas se corresponden con la etapa limitante de la difusión. La identificación teórica de la constante global del proceso, con la constante de difusión, se muestra en el anexo 6.7.

Para el caso de los MC, a la vista de las constantes obtenidas, y en contra de lo que se podría esperar debido a la mayor permitividad relativa, o constante dieléctrica del agua (78.8 adimensional) frente al agua/etanol (24.4 etanol), si comparamos los valores obtenidos para ese soporte, se observa que la reacción es más del doble de rápida en medio de agua/etanol que en medio acuoso. Parece ser que la etapa de difusión es más lenta en agua que en agua-etanol, a pesar que, en los ensayos que utilizan medio acuoso, los soportes han sido tratados preliminarmente con agua/etanol previamente para extraer el aire y facilitar el contacto posterior con el medio acuoso. Sin embargo, con los datos obtenidos, parece ser que no se ha facilitado lo suficiente el contacto con la disolución, ya que es posible que todavía haya etanol en algunas zonas sobre la superficie carbonosa debido a la irregular textura superficial que presentan los soportes MC.

Los resultados obtenidos para MCOR, sin embargo, dan como resultado unas constantes alrededor de cuatro veces mayor en agua que las obtenidas en agua/etanol. En este caso, la etapa de difusión no debe de ser tan limitante en agua, debido a que estos soportes presentan una textura superficial mucho más regular, lo que hace que los restos de etanol superficiales puedan eliminarse más fácilmente haciendo que el contacto de la superficie con la disolución acuosa sea mucho mejor.

El distinto comportamiento de la reacción de electroreducción, dependiendo del soporte utilizado, se podría justificar en base a la diferente accesibilidad que tiene la disolución en los soportes MC con respecto a los MCOR, presentando los MC una superficie mucho más irregular que los MCOR. La diferente accesibilidad hace que el fenómeno de difusión sea mucho más marcado para los MC, obteniendo unos resultados que en contra de lo esperado dan una reacción más rápida cuando el medio es agua/etanol. Sin embargo, la mejor accesibilidad que presentan los MCOR da lugar a que el efecto de la difusión no sea tan limitante, lo que, unido a la mayor constante dieléctrica del medio acuoso, hace que la reacción sea notablemente más rápida en medio acuoso que en agua etanol, como era de esperar.

Además, se puede observar la similitud de las constantes obtenidas cuando el medio es agua/etanol, a diferencia de lo que ocurre cuando el medio es agua, lo que permitiría un control de la reacción con independencia del soporte utilizado.

3.2.2. Estudio de la deposición en función del tiempo

Una vez determinado el tipo de cinética y las constantes de la reducción del oro sobre el material de carbono, se ha estudiado la cantidad de oro depositada y las características de las nanopartículas depositadas en la superficie carbonosa a lo largo del tiempo.

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.2.3.1, se han realizado ensayos de deposición de oro para ambos soportes (MC y MCOR), a temperatura ambiente y agitación de 150 rpm. Los materiales resultantes de los ensayos descritos en el apartado anterior para la disolución de concentración $7 \times 10^{-4} \text{M}$ se han estudiado mediante dos técnicas microscópicas:

- La cantidad de oro depositada: se ha determinado el porcentaje en masa de oro mediante SEM-EDX, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.2.1.
- La distribución de tamaño de partícula y el tamaño medio de partícula descrita como diámetro Feret (DF) junto con la circularidad de las partículas depositadas: se calculan a partir del análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopía FE-SEM con el *software* Image J.

3.2.2.1. Cantidad de oro depositada

A la hora de estudiar la cantidad de oro depositada se eligieron tres tiempos de contacto con la disolución de oro para cada soporte. Para los soportes MC se analizaron los tiempos 1.5, 5 y 45 minutos. La selección de estos tiempos se realizó a la vista de los resultados obtenidos en la determinación de las constantes cinéticas, donde a tiempos por debajo de 5 minutos se observaron las mayores disminuciones de concentración. También se seleccionó el período de 45 minutos para estudiar un tiempo largo de reacción.

A partir de los resultados obtenidos en los MC se decidió que, para evaluar el efecto del tiempo de contacto con los soportes MCOR, era suficiente con analizar los tiempos de 1.5, 5 y 15 minutos, ya que a tiempos cortos sigue habiendo grandes variaciones de concentración. Sin embargo, al ser la reacción más rápida en estos soportes, se consideró que no era necesario llegar hasta 45 minutos para tener suficiente información de la evolución de la deposición de oro sobre MCOR.

Se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos en la determinación del porcentaje de oro para MC en agua (tabla 3.15). El resto de los resultados se muestra en el anexo 6.8.

En la tabla 3.16 se muestran los porcentajes de oro promedio para cada sorbente en ambos medios.

A partir de los datos obtenidos, se puede observar que las cantidades de oro depositado van en aumento conforme aumenta el tiempo de deposición. Dichas cantidades de oro están en consonancia con los resultados cinéticos obtenidos al comparar entre distintos medios.

Tabla 3.15. Medidas EDX de %Au depositado (disolución en agua) sobre los soportes MC en función del tiempo.

1.5 min		5 min		45 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE
1.6	2.1	5.8	5.9	8.8	8.6
1.2	1.6	5.7	5.1	8.6	1.0
1.2	1.5	6.5	5.5	6.0	6.4
0.3	0.4	5.4	4.9	4.7	4.8
0.2	0.3	4.0	3.9	3.8	3.5
0.1	0.1	3.6	3.4	3.7	3.4
0.1	0.0	2.9	3.0	3.7	3.8
0.7*	0.8*	4.8*	4.5*	5.7*	5.8*

*Promedio del contenido en oro a lo largo del canal.

Tabla 3.16. Medidas EDX de %Au promedio depositado sobre cada soporte (disolución en agua o agua/etanol).

Soporte y medio	Tiempo (min)			
	1.5	5	15	45
MC agua	0.8	4.7	-	5.7
MC agua/etanol	2.7	6.7	-	12.4
MCOR agua	7.2	12.2	20.7	-
MCOR agua/etanol	2.8	7.1	8.0	-

Se puede observar la falta de homogeneidad de la deposición del oro a lo largo del soporte a partir de los valores de porcentaje de oro a lo largo de los canales mostrados en la tabla 3.15. En todos los materiales estudiados se puede ver cómo el porcentaje de oro va disminuyendo a lo largo del canal del soporte y que estos valores son muy similares en las distintas zonas del soporte estudiado, sugiriendo una buena repetición de la deposición de oro para los distintos canales de un mismo soporte.

La disminución de oro a lo largo del material es debida a que la disolución de oro se introduce por el interior del soporte por uno de los extremos, siendo ese punto donde se alcanza la mayor cantidad de oro y, debido a la rapidez de la reacción de reducción del oro, conforme se avanza a lo largo del soporte, este porcentaje va bajando debido a que la concentración que va llegando es más baja. Este hecho se tomará en consideración posteriormente en el apartado de metodologías de deposición de oro.

3.2.2.2. Estudio de las partículas depositadas

Una vez estudiada la cantidad de oro depositada, se ha procedido al estudio de la evolución del diámetro (DF) promedio de partícula a lo largo del tiempo. Se muestran también los resultados del estudio de la distribución del DF de las partículas, con los porcentajes del número de partículas correspondiente, para cada intervalo de DF considerado.

En primer lugar, se muestran los resultados para el soporte MC en ambos medios utilizados en la deposición. Los resultados en medio acuoso se muestran en las figuras 3.20 y 3.21 y en la tabla 3.17.

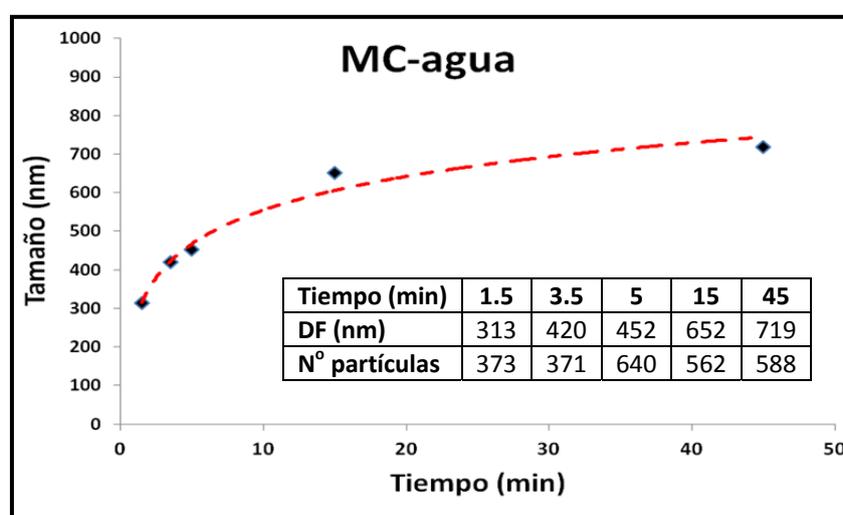


Figura 3.20. Evolución del diámetro Feret de las partículas de oro en función del tiempo de contacto sobre el soporte MC (en agua).

A la vista de los datos obtenidos se observa un crecimiento rápido del DF hasta los 15 minutos, a partir de este punto el crecimiento es mucho más lento. Ya se ha descrito en el apartado anterior que la cantidad de oro depositada es la menor de todos los soportes, por lo tanto, cabría pensar que se ha depositado un menor número de partículas. Así pues, las partículas formadas ya a tiempos cortos crecen rápidamente hasta los 15 minutos, debido a que deben ser puntos que estén favorecidos para la deposición de partículas. La presencia de dichas zonas puede ser debida a la presencia de determinados grupos funcionales. Como ya se ha indicado en la caracterización de soportes, grupos que facilitan las interacciones π podrían favorecer la reacción de electrodeposición.

Debido a las condiciones de análisis de las partículas, y considerando que el DF mostrado es un promedio de todas las partículas estudiadas, se debe tener en cuenta que el crecimiento rápido hasta 15 minutos puede ser debido a que para los tiempos muy cortos no se estén considerando las partículas más pequeñas que no son visibles por las condiciones de análisis. A

tiempos más largos (5 min), estas partículas son ya «visibles» y, por lo tanto, se consideran en el análisis (aumenta el número de partículas, figura 3.20), y esto hace que el crecimiento sea más lento.

A modo de ejemplo, en la figura 3.21 se muestra una de las imágenes utilizadas en el análisis de imagen.

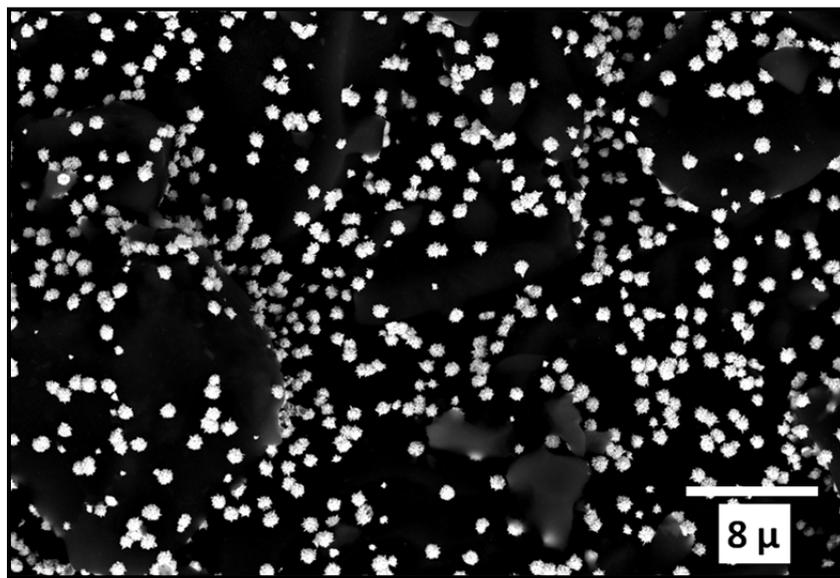


Figura 3.21. Imagen FE-SEM correspondiente a la deposición de oro sobre el soporte MC para un tiempo de contacto de 15 minutos (en agua).

Cuando se consideran diferentes intervalos del diámetro Feret se obtiene una distribución de los porcentajes de partículas como los mostrados en la tabla 3.17.

Para apreciar mejor cómo varía la distribución de DF de las partículas con el tiempo, se han representado gráficamente algunos de los datos de la tabla 3.17 en la figura 3.22.

La evolución de los máximos de la figura 3.22 está relacionada con el DF promedio y, como se puede observar, éste aumenta hasta los 15 minutos, en concordancia con los datos obtenidos en el análisis de partícula (fig. 3.20).

Inicialmente, la mayor parte de las partículas depositadas se encuentran por debajo de 400 nm. Al aumentar el tiempo, las partículas de menor tamaño, por debajo de 200 nm sufren un descenso, al mismo tiempo que la mayor parte de las partículas aumentan su tamaño, esto se manifiesta por el desplazamiento del máximo a 3.5 min. Al seguir aumentando el tiempo de contacto, las partículas siguen creciendo y el máximo se sigue desplazando hacia tamaños de partículas mayores. A su vez, se observa que aparecen partículas nuevamente de pequeño

tamaño a 15 minutos, probablemente debido al crecimiento de las que eran muy pequeñas y que no eran detectadas en las condiciones de análisis de partícula.

Tabla 3.17. Distribución del tamaño de partículas (DF) de oro sobre los soportes MC (en agua).

Intervalos de DF (nm)	% de partículas en cada intervalo				
	1.5 minutos	3.5 minutos	5 minutos	15 minutos	45 minutos
<100 *	15.3	7.5	5.9	6.5	9.0
100-200	15.3	9.4	11.2	8.5	7.3
200-300	14.1	12.2	19.6	9.5	4.8
300-400	18.7	15.5	16.5	8.8	6.8
400-500	24.7	20.4	2.7	8.6	5.7
500-600	9.3	24.4	2.6	11.6	7.4
600-700	2.5	8.4	17.8	19.3	8.0
700-800	0.1	1.5	17.7	7.2	7.6
800-900	0.0	0.8	5.4	2.9	7.4
900-1000	0.0	0.0	0.7	3.3	8.0
1000-1100	0.0	0.0	0.0	4.4	7.8
1100-1200	0.0	0.0	0.0	4.1	6.6
1200-1300	0.0	0.0	0.0	3.2	5.6
1300-1400	0.0	0.0	0.0	1.9	2.9
1400-1500	0.0	0.0	0.0	0.4	2.2
1500-1600	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2
1600-1700	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
1700-1800	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
1800-1900	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
1900-2000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
2000-20100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*En este primer intervalo se consideran las partículas entre 40 y 100 nm.

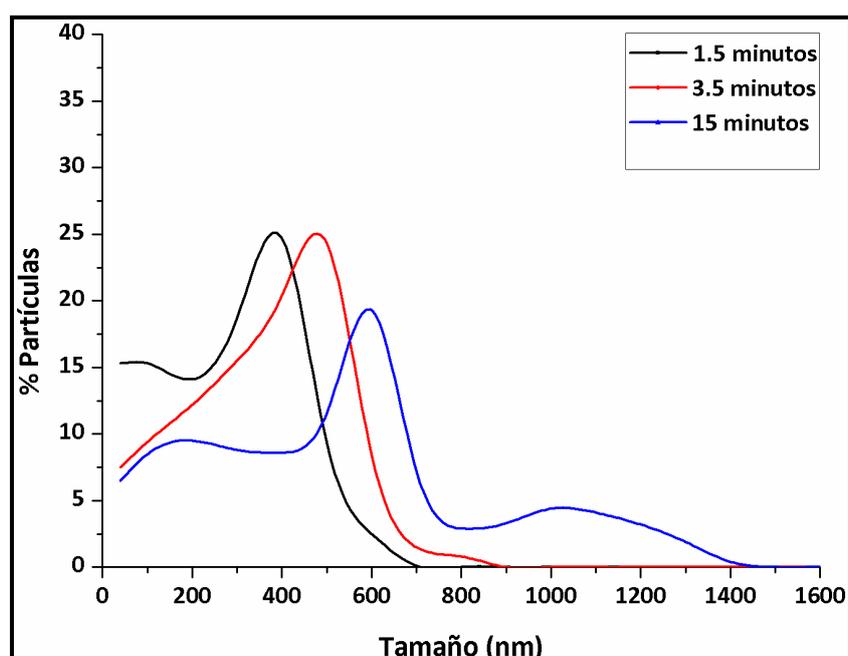


Figura 3.22. Distribución del porcentaje de partículas frente al tamaño de partícula (DF) sobre el soporte MC (en agua).

Los resultados para el soporte MC en medio agua/etanol se muestran en las figuras 3.23 y 3.24 y en la tabla 3.18.

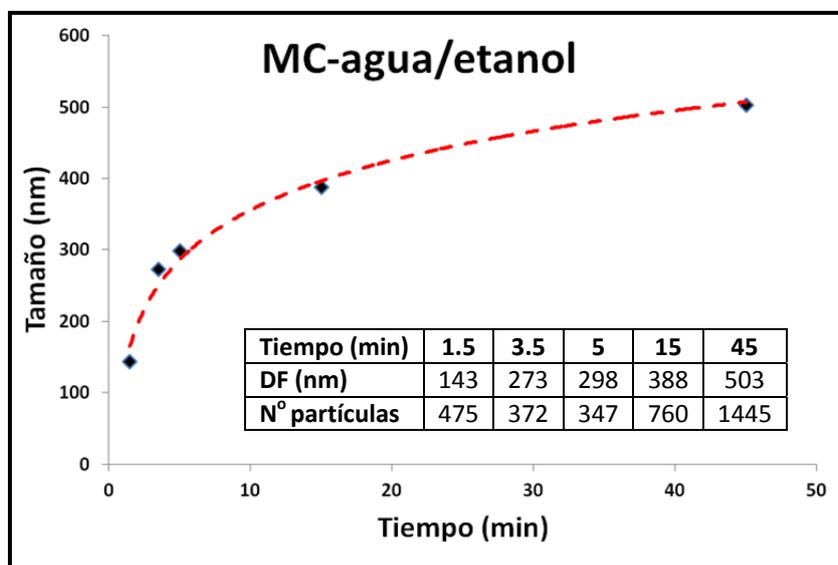


Figura 3.23. Evolución del tamaño de partícula (DF) de las partículas de oro en función del tiempo de contacto sobre el soporte MC (en agua/etanol).

Cuando el medio de reacción es agua/etanol el crecimiento de las partículas es más gradual, si se compara con el medio acuoso. En el apartado anterior se ha descrito que en este medio se ha depositado más cantidad de oro en comparación con medio acuoso, esto implica más puntos favorecidos, donde se depositan más partículas. Dichas partículas hacen que el tamaño promedio no crezca tanto al haber más diversidad de partículas. Por otro lado, un aumento gradual del número de partículas a partir de 15 minutos implica que a menores tiempos habría partículas que no eran detectables en las condiciones de análisis pero que con el aumento del tiempo se van haciendo más «visibles», haciendo que aumente el número de partículas.

A modo de ejemplo, en la figura 3.24 se muestra una de las imágenes utilizadas en el análisis de imagen.

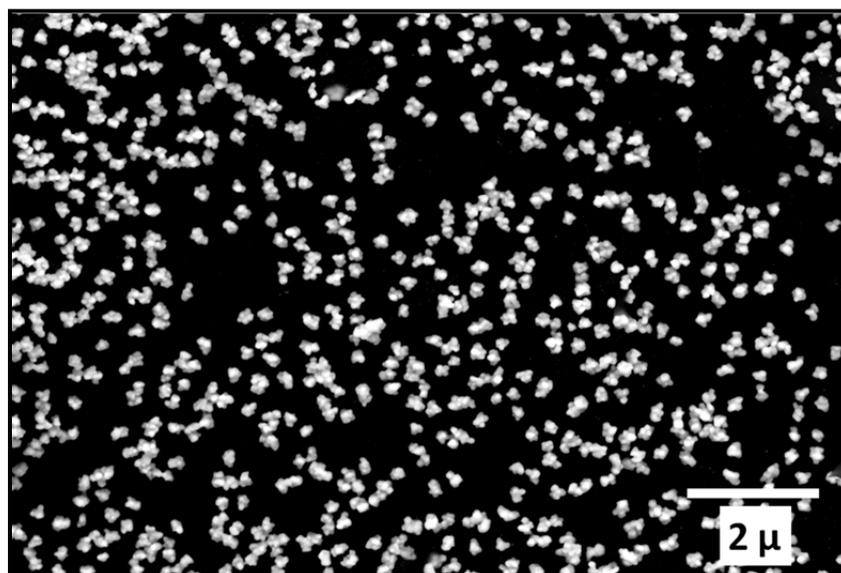


Figura 3.24. Imagen FE-SEM correspondiente al oro depositado sobre el soporte MC para un tiempo de contacto de 15 minutos (en agua/etanol).

Tabla 3.18. Distribución del tamaño de partículas (DF) de oro sobre los soportes MC (en agua/etanol).

Intervalos de DF (nm)	% de partículas en cada intervalo				
	1,5 minutos	3,5 minutos	5 minutos	15 minutos	45 minutos
<100 *	30.7	15.3	9.6	2.8	4.1
100-200	58.9	25.7	13.9	6.7	8.3
200-300	9.0	21.7	19.0	23.5	8.7
300-400	0.4	12.8	40.0	28.9	8.0
400-500	0.1	15.0	12.8	33.7	12.7
500-600	0.0	2.5	2.2	3.2	13.0
600-700	0.2	2.8	2.3	1.0	12.4
700-800	0.2	2.1	0.2	0.1	13.2
800-900	0.1	1.0	0.0	0.0	9.1
900-1000	0.3	0.3	0.0	0.0	9.5
1000-1100	0.1	0.6	0.0	0.0	0.8
1100-1200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
1200-1300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*En este primer intervalo se consideran las partículas entre 40 y 100 nm.

Cuando se consideran diferentes intervalos de tamaños de partícula se obtiene una distribución de los porcentajes de partículas como los mostrados en la tabla 3.18. Al igual que se ha hecho para los resultados en medio acuoso, se han representado gráficamente algunos de los datos de la tabla 3.18 como se puede ver en la figura 3.25.

En comparación con el medio acuoso, cuando el medio es agua/etanol la evolución del DF es más lenta y con partículas de menor tamaño. Sin embargo, al igual que en medio acuoso, los cambios más sustanciales en el tamaño se dan en los tiempos iniciales (1.5 y 3.5 min). A 1.5 minutos tenemos un máximo, donde se concentra la mayor parte de las partículas, al aumentar el tiempo a 3.5 minutos, se observa que ese pico disminuye y que, al mismo tiempo,

aparece otro pico más pequeño, con el máximo centrado en torno a 400 nm, originado por partículas más pequeñas que han crecido al aumentar el tiempo. Finalmente a 15 minutos no nos quedan partículas pequeñas, concentrándose la mayoría de las partículas en torno a DF de 400 nm.

El crecimiento mayor de las partículas en medio acuoso es debido a que las partículas que se forman lo hacen solo en los puntos más favorecidos, mientras que en agua/etanol lo hacen en forma de un mayor número de partículas que hacen bajar ese tamaño promedio, pero que se traduce en que se deposita una mayor cantidad de oro, como se ha visto en el análisis EDX.

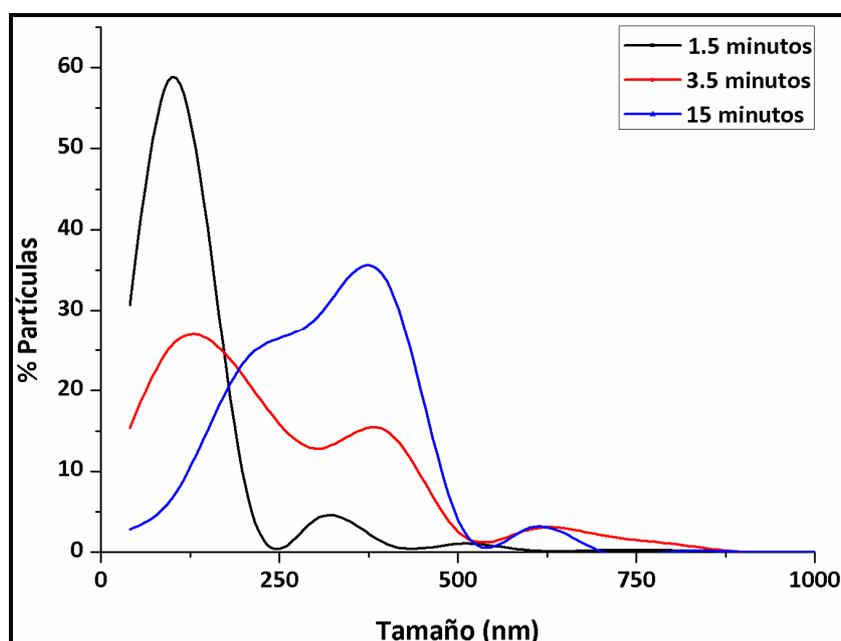


Figura 3.25. Distribución del porcentaje de partículas frente al tamaño de partícula (DF) sobre el soporte MC (en agua/etanol).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el soporte MCOR en los dos medios utilizados, agua y agua/etanol. Para estos soportes los análisis se han realizado solo para tres de los tiempos como ya se ha indicado en el apartado 2.2.3.1.

Los resultados obtenidos para MCOR en medio acuoso se muestran en las figuras 3.26 y 3.27 y en la tabla 3.19.

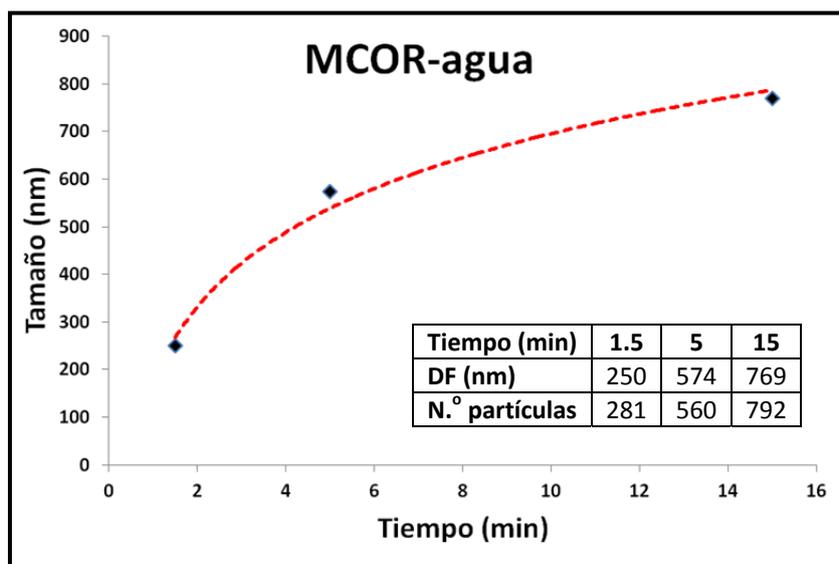


Figura 3.26. Evolución del tamaño de partícula (DF) de las partículas de oro en función del tiempo de contacto sobre el soporte MCOR (en agua).

De igual manera que para los soportes MC, los soportes MCOR en medio acuoso presentan un crecimiento bastante rápido en los tiempos considerados. Se debe tener en cuenta que, en este caso, es donde se ha alcanzado el mayor porcentaje de oro depositado. Un crecimiento de este modo puede ser debido a que las partículas depositadas van creciendo uniformemente conforme se hace pasar la disolución de oro y, paralelamente, se van haciendo «visibles» partículas más pequeñas que no eran detectables.

A modo de ejemplo, en la figura 3.27 se muestra una de las imágenes utilizadas en el análisis de imagen.

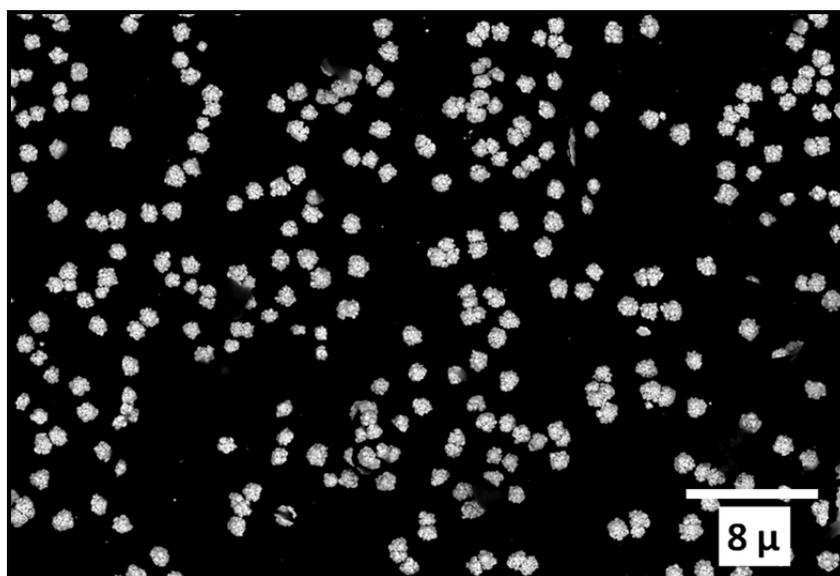


Figura 3.27. Imagen FE-SEM correspondiente al oro depositado sobre el soporte MCOR para un tiempo de contacto de 15 minutos (en agua).

Tabla 3.19. Distribución del tamaño de partículas (DF) de oro sobre los soportes MCOR (en agua)

Intervalos de tamaños (nm)	% de partículas en cada intervalo		
	1,5 minutos	5 minutos	15 minutos
<100 *	7.3	4.4	3.8
100-200	9.1	5.5	4.4
200-300	83.4	7.7	7.0
300-400	0.1	10.1	8.2
400-500	0.0	10.0	9.4
500-600	0.0	59.0	10.5
600-700	0.0	3.3	11.4
700-800	0.0	0.0	40.4
800-900	0.0	0.0	4.9
900-1000	0.0	0.0	0.0

*En este primer intervalo se consideran las partículas entre 40 y 100 nm.

Cuando se consideran diferentes intervalos de tamaños de partícula se obtiene una distribución de los porcentajes de partículas como los mostrados en la tabla 3.19. Para apreciar mejor cómo varía la distribución de tamaños de partículas con el tiempo, se han representado gráficamente los datos de la tabla 3.19 en la figura 3.28.

Las distribuciones obtenidas del porcentaje de oro de partículas y la evolución de sus máximos concuerdan con lo apuntado previamente acerca del crecimiento uniforme de las partículas depositadas, sobre todo a 1.5 y 5 minutos. Se observa que a 15 min las partículas que eran más pequeñas a 1.5 y 5 minutos y que no eran «visibles» han crecido aunque la mayor parte de las partículas se sitúan en el máximo a 700 nm.

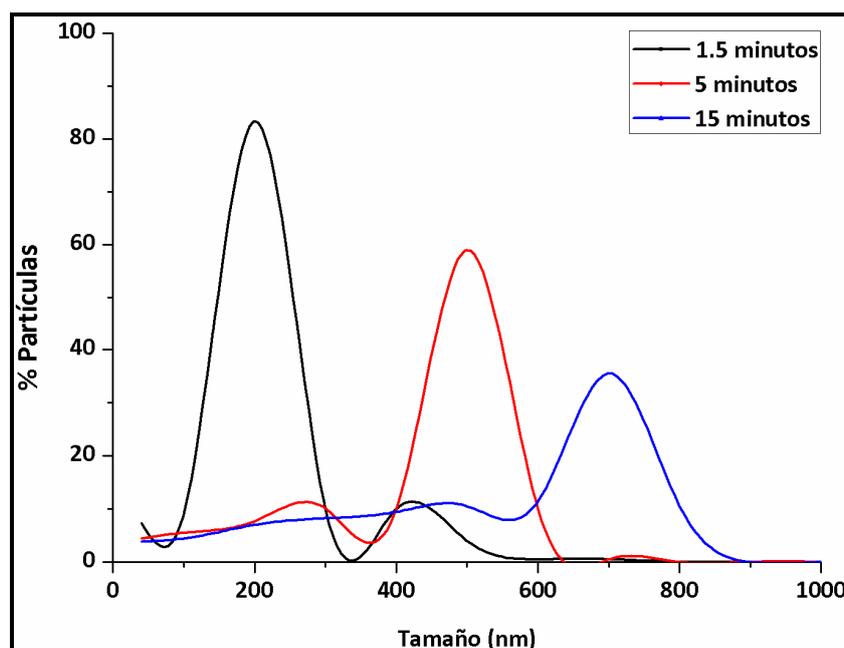


Figura 3.28. Distribución del porcentaje de partículas frente al DF sobre el soporte MCOR (en agua).

Los resultados obtenidos para el soporte MCOR en medio agua/etanol se muestran en las figuras 3.29 y 3.30 y en la tabla 3.20.

A partir de la figura 3.29 se puede apreciar un crecimiento de partícula mucho más lento que en medio acuoso, tal y como indicaba tanto la constante obtenida en el estudio cinético como el porcentaje de oro, obteniendo partículas el doble de grandes en agua que en agua/etanol.

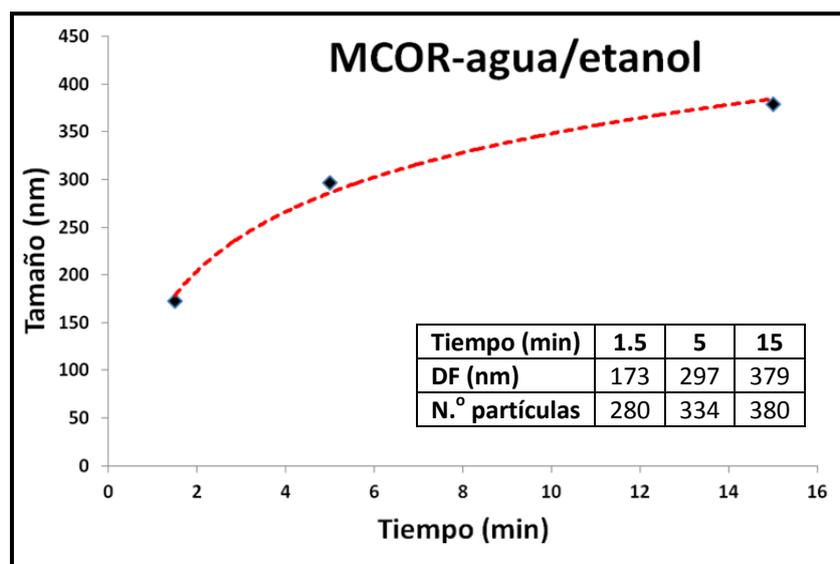


Figura 3.29. Evolución del tamaño de partícula (DF) de las partículas de oro en función del tiempo de contacto sobre el soporte MCOR (en agua/etanol).

Como se ha visto para los MC, en el medio agua/etanol el número de puntos favorecidos era mayor en agua/etanol que en agua; sin embargo, la cantidad de oro depositada era mucho mayor cuando el medio era agua. En este caso parece ser que, aunque se formen más puntos en agua/etanol, el crecimiento de las partículas es mucho más lento para los soportes MCOR debido a que la reacción de reducción se lleva a cabo mejor que en agua/etanol y a que la accesibilidad de la disolución no es un factor tan limitante.

A modo de ejemplo, en la figura 3.30 se muestra una de las imágenes utilizadas en el análisis de imagen.

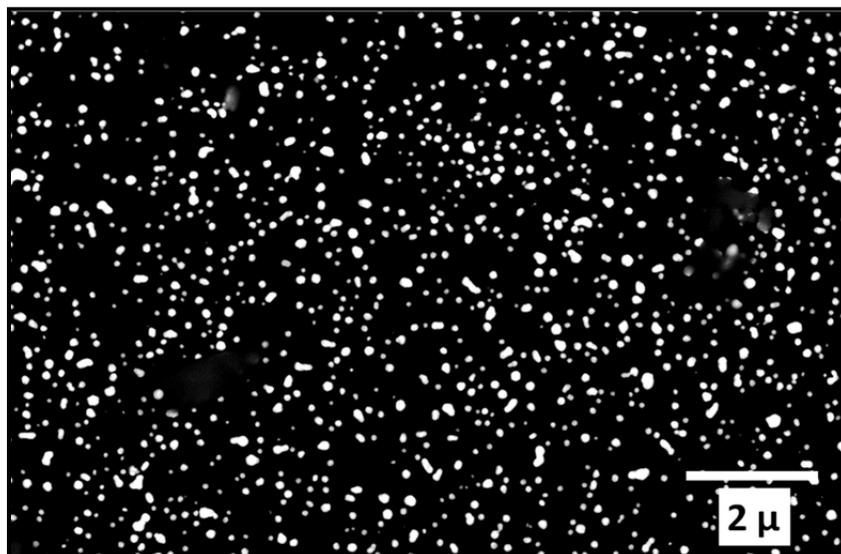


Figura 3.30. Imagen FE-SEM correspondiente al oro depositado sobre el soporte MCOR para un tiempo de contacto de 15 minutos (en agua/etanol).

Cuando se consideran diferentes intervalos de tamaños de partícula, se obtiene una distribución de los porcentajes de partículas como los mostrados en la tabla 3.20.

Tabla 3.20. Distribución del tamaño de partículas (DF) de oro sobre los soportes MCOR en agua/etanol

Intervalos de tamaños (nm)	% de partículas en cada intervalo		
	1,5 minutos	5 minutos	15 minutos
<100 *	4.1	1.2	0.8
100-200	79.5	8.5	0.7
200-300	16.2	60.5	19.1
300-400	0.1	25.3	14.7
400-500	0.0	4.5	46.8
500-600	0.0	0.0	13.7
600-700	0.0	0.0	3.2
700-800	0.0	0.0	1.0
800-900	0.0	0.0	0.0
900-1000	0.0	0.0	0.0

*En este primer intervalo se consideran las partículas entre 40 y 100 nm.

Para apreciar mejor cómo varía la distribución de tamaños de partículas con el tiempo, se han representado gráficamente algunos datos de la tabla 3.20 en la figura 3.31.

En este caso, se observa cómo, al pasar de 1.5 minutos a 5 minutos, el pico principal se desplaza a la derecha como consecuencia del crecimiento de las partículas, siguiendo esa tendencia hasta los 15 minutos donde se ve un pico en torno a los 200 nm proveniente de partículas que han crecido (se han hecho «visibles») y que ya estaban presentes.

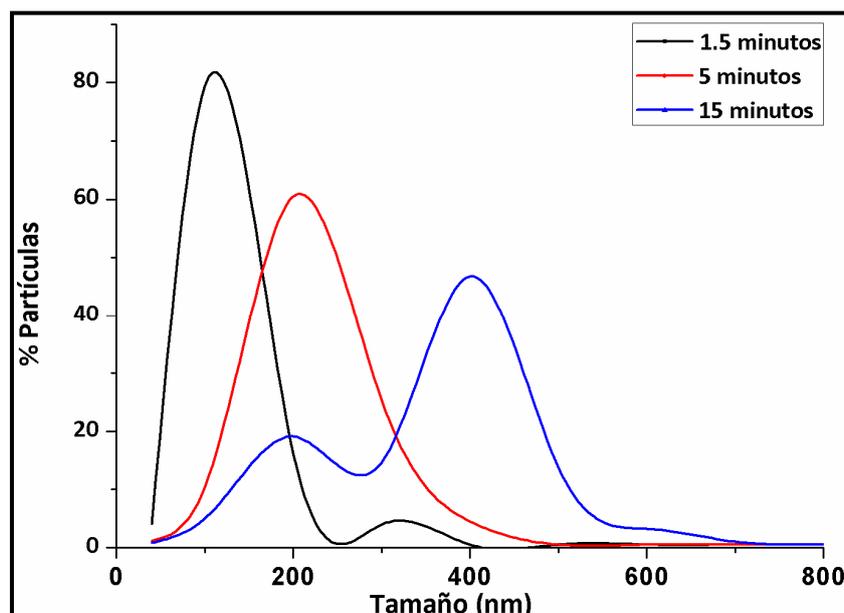


Figura 3.31. Distribución del porcentaje de partículas frente al tamaño de partícula (DF) sobre el soporte MCOR (en agua/etanol).

Si se observan las constantes cinéticas obtenidas en el apartado anterior, las constantes obtenidas en agua para MCOR son un orden de magnitud superior a las obtenidas en agua/etanol. Este hecho se puede relacionar con que en el caso de los soportes MCOR, el proceso no está tan controlado por los procesos de difusión.

En efecto, los MCOR presentan una superficie de los canales mucho más regular que la de los MC, lo que también aumenta la accesibilidad de la disolución a la superficie del soporte. Al tener el factor de difusión menor efecto sobre la reacción, la mayor constante dieléctrica del agua hace que la reacción de reducción se lleve a cabo mejor en agua que en agua/etanol, dando lugar a tamaños de partícula mayores y mayor número de partículas depositadas.

Por otro lado, a la vista de las distribuciones, se confirma que las partículas formadas en agua van creciendo uniformemente, más rápidamente en los primeros minutos, conforme transcurre el tiempo de reacción. Sin embargo, en agua/etanol el crecimiento de las partículas, al igual que en los MC, es más lento, lo que permitirá un mejor control del proceso.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se decidió utilizar agua:etanol (1:1) como medio para todas las metodologías de deposición de oro por reducción directa.

3.3. Preparación y caracterización de sorbentes

En este apartado, se muestra el proceso seguido en la determinación de unas condiciones de preparación de los sorbentes tanto por la deposición de oro por reducción directa como mediante la deposición de oro a partir de una disolución de oro coloidal.

Los objetivos a cumplir en la deposición de oro son los siguientes:

- Obtener dos tamaños de partícula (DF) diferentes para cada soporte (MC y MCOR) mediante la metodología de reducción directa (con el fin de poder evaluar posteriormente la influencia del tamaño en la captura de mercurio) y una distribución mediante la metodología de oro coloidal para cada soporte.
- Obtener una distribución de partículas de oro homogénea a lo largo de los canales, recubriendo el máximo de superficie del soporte.

3.3.1. Deposición de oro mediante reducción directa de sal de oro (AuCl_4^-)

Dentro de las condiciones de preparación se han contemplado diferentes variables: concentración de la sal de oro, tiempo de contacto de la disolución al paso por los canales del monolito, velocidad de flujo.

Además de las mencionadas, otra de las variables que afecta a las partículas de oro depositadas, como se verá posteriormente, es el tratamiento térmico reductor (TTR) que se ha aplicado a los sorbentes una vez preparados, tal y como se describe en el apartado 2.2.4. La influencia de las condiciones del TTR se mostrará en apartados posteriores.

3.3.1.1. Concentración de la disolución

En este trabajo se probaron distintas concentraciones de oro, hasta alcanzar un rango de concentraciones que nos permitiese controlar la deposición de oro mediante reducción directa.

La concentración de partida es una *disolución madre* de 40 mg de la sal de oro, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (0.101 mM), disuelta en agua MilliQ. A partir de esta disolución, se trabajó con diferentes diluciones: $D_{2.5}$ (disolución madre diluida 2.5 veces), D_5 (disolución madre diluida 5 veces) y D_{10} (disolución madre diluida 10 veces) manteniendo siempre un medio final de agua/etanol (1:1).

3.3.1.2. Modos de paso de la disolución de oro

En este trabajo se han aplicado dos metodologías a la hora de hacer pasar la disolución de oro por los canales del monolito:

- Mediante el paso constante de disolución fresca por el interior del soporte durante un tiempo determinado. De ese modo se consigue depositar una mayor cantidad de oro y será la metodología utilizada para preparar materiales con una mayor cantidad de oro.
- Mediante la alternancia de pausas (flujo cero) de un tiempo determinado con renovaciones de un minuto a una velocidad determinada. El objetivo de hacer estas pausas es buscar un aprovechamiento mayor de la disolución de oro, haciendo que la concentración de la disolución de oro vaya disminuyendo en el interior del soporte conforme tiene lugar la reducción durante el tiempo de parada. De este modo se pueden obtener partículas de menor tamaño.

Un ejemplo de ambas metodologías se puede ver en la figura 3.32 donde a igualdad de tiempo de contacto y dependiendo de la metodología se obtienen distintos tamaños de partículas sobre soportes MC.

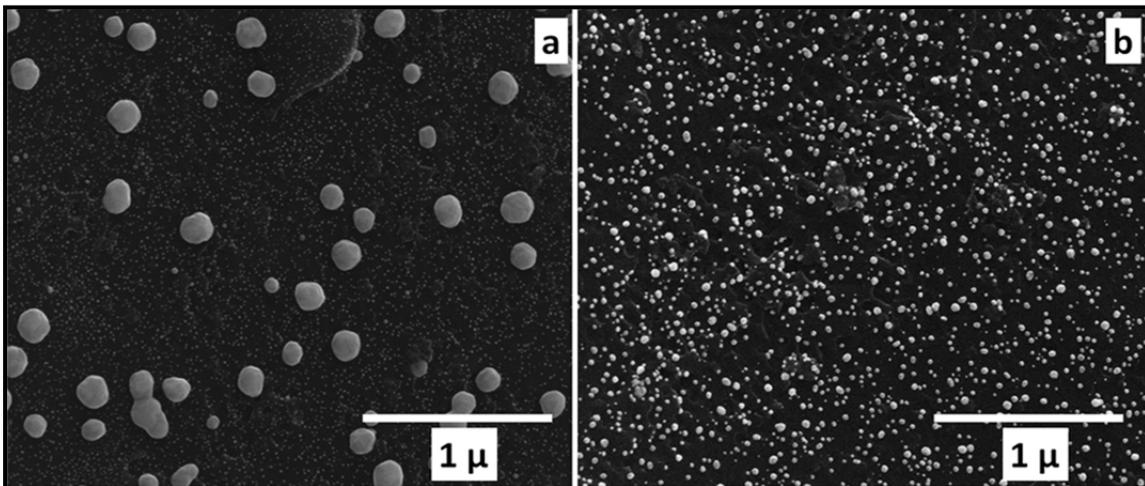


Figura 3.32. Imágenes FE-SEM del recubrimiento con la metodología 6 minutos en continuo (a) y con 6 pausas de 3 minutos (b) sobre soportes MC.

3.3.1.3. Selección modo de flujo

En la preparación de los sorbentes, uno de los requisitos principales es que el oro se deposite de una manera regular sin que haya grandes variaciones en la cantidad de oro a lo largo de los canales del material sorbente.

Como se vio en la descripción de la metodología para pasar la disolución de oro a través de los canales de los monolitos (sección 2.2.1), existía la posibilidad de hacer pasar la disolución siempre en el mismo sentido de flujo o hacer pasar la disolución en ambos sentidos de flujo.

Para determinar si el modo de paso con dos sentidos de flujo proporcionaba mayor homogeneidad y mejor recubrimiento de las paredes de los canales, se realizó un estudio utilizando los soportes MC, comparando los dos procedimientos de paso a tiempo de contacto iguales, diferenciándose solo en que mientras en uno de los procedimientos la disolución pasa todo el tiempo en el mismo sentido, en el otro, la mitad del tiempo la disolución fluye en un sentido y la otra mitad en el inverso. En ambos procedimientos se bombea siempre disolución fresca.

Se probó una concentración D_5 , para los dos modos de aplicación descritos (continuo y con pausas) y sin/con cambio del sentido del flujo, utilizando un flujo de paso para ambos procedimientos de 48 ml/h y pausas de 5 min. Estas condiciones de concentración y flujo están basadas en trabajos anteriores con soportes de carbono con morfología algo diferente, como se ha explicado en la sección 2.2. El seguimiento de la cantidad de oro depositada (% Au en superficie) y su distribución para este estudio se realizó mediante análisis de área de SEM-EDX, descrito en el apartado 2.3.2.1, realizando la determinación del contenido de oro en siete áreas en un canal interior (CI) y otro exterior (CE). Los resultados se muestran en la tabla 3.21.

Tabla 3.21. Estudio de la distribución del oro sobre soportes MC en función del modo de flujo.

% Au en superficie							
Flujo continuo		Flujo continuo en dos sentidos		6 pausas		3 pausas en cada sentido	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
1.4	1.4	1.8	1.8	0.8	1	1.1	1.2
1.2	0.7	1.2	1.6	0.8	0.9	0.8	0.8
0.8	0.6	1.2	0.8	1.0	0.7	0.7	0.8
0.6	0.3	1.0	0.6	0.7	0.4	0.5	0.6
0.6	0.6	0.8	1.0	0.3	0.4	0.5	1.3
0.7	0.9	0.8	1.2	0.4	0.5	0.8	1.1
0.6	0.5	1.0	1.4	0.4	0.4	0.9	1.2
0.8*	0.6*	1.1*	1.2*	0.6*	0.6*	0.8*	1.0*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Los resultados muestran que, con independencia de la metodología aplicada en la deposición (continuo o con pausas), cuando el flujo se realiza en un solo sentido, siempre hay un extremo del canal donde se deposita más oro, como ya se había comprobado anteriormente (3.2.2.1), mientras que la deposición presenta una mayor homogeneidad a lo

largo del soporte cuando se realiza en ambos sentidos, especialmente cuando se utiliza flujo continuo.

El siguiente paso es buscar las condiciones de preparación para los diferentes materiales con las mejores distribuciones y homogeneidades para diferentes tamaños de partículas de oro. En función de la cantidad de oro, asociado a un mayor tamaño de partículas, presente en los materiales, denominaremos a los materiales preparados mediante reducción directa que tienen mayor cantidad de oro como MC-Au-1, MCOR-Au-1, y a los materiales preparados mediante reducción directa pero con una menor cantidad de oro como MC-Au-2 y MCOR-Au-2.

3.3.2. Preparación de sorbentes MC-Au-1 y MCOR-Au-1

La preparación de estos materiales está basada en el paso continuo de la disolución de oro en ambos sentidos, siendo la microscopía SEM-EDX la metodología de seguimiento del oro depositado, como se ha visto en el apartado anterior. Se ha buscado una deposición homogénea a lo largo de los canales y tamaños de las partículas de oro superiores a las del oro coloidal (20 nm) que se traducirá en una mayor cantidad de oro. Una vez preparados, todos los materiales se han sometido a un tratamiento TTR y a los estudios de análisis de partículas.

Los primeros ensayos se realizaron sobre los MC, partiendo de condiciones basadas en experimentos previos. Las condiciones de los primeros materiales fueron: 3 minutos en continuo en ambos sentidos a un flujo de 48 ml/h. Los resultados se muestran en la tabla 3.22.

Tabla 3.22. Medidas EDX (%Au) de la distribución de oro para 6 minutos de contacto.

CI	CE
1.8	1.8
1.2	1.6
1.2	0.8
1.0	0.6
0.8	1.0
0.8	1.2
1.0	1.4
1.1*	1.2*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Tomando como punto de partida este ensayo, se buscó alcanzar una mayor cantidad de oro, no solo en promedio sino en las zonas centrales del monolito. Para ello, las opciones son: aumentar la concentración de la disolución de oro, o hacer pasar la disolución de oro más tiempo.

Manteniendo la concentración de trabajo D_5 , manteniendo el flujo de 48 ml/h y aumentando el tiempo de paso a 10 y 15 minutos se han obtenido los resultados que se muestran en la tabla 3.23.

Tabla 3.23. Medidas EDX (%Au) de la distribución de oro para 20 y 30 minutos de contacto.

20 minutos		30 minutos	
CI	CE	CI	CE
2.9	3.2	6.0	4.9
3.0	3.6	5.3	3.8
3.0	2.7	7.2	4.3
3.7	2.7	3.6	3.2
3.3	3.7	3.5	3.5
2.9	4.0	3.0	4.3
3.7	3.7	6.1	5.3
3.2*	3.4*	4.9*	4.2*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

El resultado obtenido al aumentar el tiempo de contacto ha sido la obtención de aproximadamente tres y cuatro veces más oro con respecto al ensayo de 6 minutos de contacto.

A partir de estos ensayos, para seguir el efecto de la concentración, se realizaron ensayos con una concentración (D_{10}) con el objetivo de intentar alcanzar las mismas cantidades de oro con una disolución más diluida, minimizando el consumo de reactivo. Al utilizar una disolución más diluida se aumentó el tiempo de paso en ambos sentidos a 6 minutos y se aumentó el flujo a 225 ml/h para compensar el uso de una disolución más diluida. Los resultados se muestran en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Medidas EDX (%Au) de la distribución de oro utilizando disolución D_{10} y 12 minutos de contacto.

CI	CE
4.4	3.7
3.3	3.9
2.7	3.9
3.2	2.3
4.3	3.5
4.7	3.7
3.6	3.6
3.7*	3.5*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Utilizando una disolución más diluida y tiempo de contacto relativamente corto se han alcanzado valores promedio intermedios de las condiciones anteriores. A partir de estos ensayos se realizaron ensayos aumentando el tiempo de paso de la disolución a 12 minutos y

15 minutos en ambos sentidos. Los resultados se muestran en la tabla 3.25 y las imágenes de FE-SEM en la figura 3.32.

Tabla 3.25. Medidas EDX (%Au) de la distribución de oro utilizando disolución D₁₀ con 24 y 30 minutos de contacto.

24 min		30 min	
CI	CE	CI	CE
10.1	9.8	12.6	10.7
7.2	7.6	7.3	8.1
7.3	7.5	8.0	7.7
7.2	5.5	7.2	5.8
6.9	6.5	7.9	9.4
7.1	7.4	7.8	8.9
9.8	10.4	11.8	11.8
7.9*	6.8*	8.9*	8.9*

*Promedio del contenido en oro a lo largo del canal.

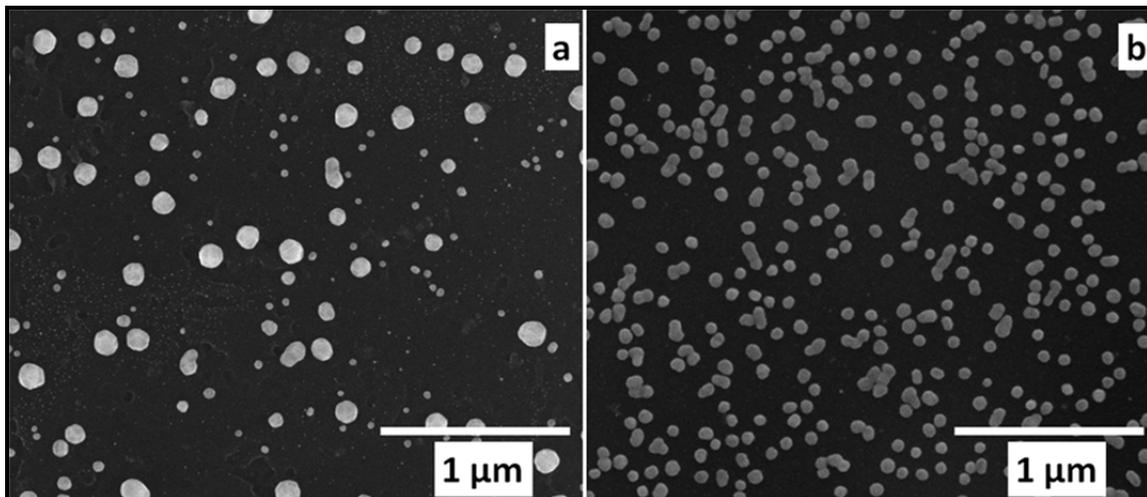


Figura 3.33. Imágenes FE-SEM del recubrimiento con la metodología 12 minutos en continuo (a) y con 15 minutos en continuo (b).

Aumentando el tiempo de contacto se ha conseguido aumentar la cantidad de oro depositada y mejorar la distribución, con respecto a la metodología de 12 minutos de contacto. A partir de estos ensayos se decidió no seguir aumentando el tiempo de deposición, debido a que a 15 minutos se empieza a observar el fenómeno de coalescencia entre partículas. Este fenómeno es debido a que partículas que se encuentran muy próximas se fusionan debido al posterior tratamiento térmico a 300 °C. Este fenómeno hace que las partículas pierdan su individualidad, llegando a producirse acumulaciones de oro, que es lo que se pretende evitar en este trabajo.

Con la cantidad de oro obtenida a partir de las dos metodologías, se realizó un análisis de partículas a partir de imágenes tomadas mediante la técnica FE-SEM utilizando el programa Image J, como se describe en el apartado 2.3.2.4. A partir de este análisis se determina el

porcentaje de área recubierta y el DF promedio de las partículas como se puede ver en la tabla 3.26.

Tabla 3.26. Análisis de partículas depositadas a dos tiempos de contacto.

	N.º partículas	% Área cubierta	DF (nm)
24 minutos	194	17.4	123.6
30 minutos	286	22.2	173.0

Comparando los dos tiempos de contacto, las **condiciones seleccionadas para MC-Au-1** fueron: **concentración D₁₀, velocidad de flujo 225 ml/h y 15 minutos de paso continuo en ambos sentidos**, debido a que se ha conseguido depositar una mayor cantidad de oro con un mayor porcentaje de área recubierta.

Para determinar el procedimiento de preparación del material con más alta concentración de oro en los MCOR (MCOR-Au-1), se comenzó aplicando el mismo procedimiento que, finalmente, se había decidido para los MC. Los resultados se muestran en la tabla 3.27.

Tabla 3.27. Medidas EDX (%Au) de la distribución de oro para soportes MCOR (condiciones de preparación de MC-Au-1).

CI	CE
2.3	2.5
3.0	2.7
2.3	3.1
2.0	2.6
1.5	2.1
2.7	2.4
3.2	3.7
2.4*	2.7*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Como puede verse, aplicando las mismas condiciones de deposición utilizadas para preparar MC-Au-1 no se han conseguido las cantidades equivalentes a las alcanzadas para ese material, que eran próximas al 9%. A la vista de estos datos se podría decir que el material de carbono que recubre los MCOR no tiene la misma capacidad para reducir el Au(III) que el soporte MC. Es por eso que, en los siguientes ensayos, manteniendo la concentración de oro (D₁₀), se modificaron las condiciones de tiempo de paso y flujo. Se aumentó el tiempo de paso en 30 minutos en cada sentido y se utilizó el mismo flujo que para MC (225 ml/h) y otro flujo más lento (113 ml/h). Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 3.28.

A la vista de los resultados obtenidos, con el mismo tiempo de contacto, doblar el flujo no ha supuesto un aumento significativo en la cantidad de oro depositada. Parece ser que con este tiempo de contacto la capacidad reductora del soporte haya alcanzado un máximo, y por

más disolución de oro que se haga pasar por el soporte, no se traduce en un aumento significativo en la cantidad de oro.

Tabla 3.28. Medidas EDX (%Au) para MCOR con 60 min de contacto y dos flujos diferentes.

113 ml/h		226 ml/h	
CI	CE	CI	CE
5.4	6.1	9.4	7.5
5.2	5.2	7.2	6.4
4.2	3.8	5.4	5.6
3.8	4.2	3.8	5.3
4.3	4.0	4.3	5.1
4.3	4.7	5.7	8.3
8.4	6.8	7.8	6.0
5.1*	5.0*	6.2*	6.3*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Sin embargo, a pesar de haber aumentado la cantidad de oro, todavía se encuentra por debajo de la alcanzada para MC, así que hay que buscar las condiciones de deposición para que esa cantidad sea mayor.

Además de modificar el flujo, otra variable que puede modificarse para conseguir aumentar la cantidad de oro depositado es la concentración de la disolución de oro, por lo que se diseñaron dos experimentos con concentración D_5 para intentar llegar a las cantidades de oro alcanzadas para MC. Se utilizó la metodología de MC pero duplicando la concentración de la fuente de oro y haciéndola pasar a 113 ml/h durante 30 minutos en cada sentido. Los resultados se muestran en la tabla 3.29.

Tabla 3.29. Medidas EDX (%Au) para comprobar el efecto de la concentración D_5 .

CI	CE
10.7	7.5
7.2	5.4
7.0	3.7
3.5	2.2
4.8	4.3
4.6	6.2
5.4	5.6
6.2*	5.0*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Aumentando la concentración no se ha producido un aumento significativo de la cantidad de oro depositado, utilizando una mayor cantidad de oro. Por lo tanto, se aumenta el tiempo de contacto de la disolución (con flujo 115 ml/h) a una hora y una hora y media, en los dos sentidos del flujo, con la concentración D_{10} como se puede ver en la tabla 3.30.

Tabla 3.30. Medidas EDX (%Au) para comprobar el efecto de mayores tiempos de contacto.

120 minutos		180 minutos	
CI	CE	CI	CE
13.4	11.5	13.6	11.7
8.4	10.2	10.5	9.0
5.6	8.7	5.3	7.2
4.6	7.2	5.6	5.5
4.1	5.5	6.4	7.0
10.8	8.0	10.1	10.2
12.0	10.1	12.9	12.5
8.4*	8.7*	9.2*	9.0*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

El paso de 120 a 180 minutos solo implica un ligero aumento en la cantidad de oro depositada. Se podría pensar que, en las condiciones de trabajo, al final del proceso de deposición, la capacidad reductora del soporte está ya muy limitada y no se podría aumentar mucho más la cantidad de oro. Por lo tanto se seleccionó, en principio, el tiempo de una hora en cada sentido y para tratar de fijar definitivamente las condiciones de deposición para preparar MCOR, se realizaron ensayos en condiciones equivalentes en cuanto al tiempo de contacto de la disolución con el soporte: 30 minutos en ambos sentidos a 225 ml/h y 45 minutos a 170 ml/min. Los resultados se muestran en la tabla 3.31.

Tabla 3.31. Medidas EDX (%Au) para las condiciones equivalentes a 60 minutos a 115 ml/h.

225 ml/h 60 minutos		170ml/h 90 minutos	
CI	CE	CI	CE
7.4	8.4	13.5	19.1
7.4	7.3	10.1	10.4
6.1	6.6	9.4	9.1
5.3	5.5	8.3	9.4
7.3	6.4	9.2	8.0
10.2	8.5	9.8	11.9
8.8	10.5	11.9	12.5
7.5*	7.6*	10.3*	11.5*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

A la vista de las imágenes de la figura 3.34, se descartan las condiciones de 170 ml/h y 45 minutos, ya que la proximidad de las partículas de oro depositado es tal que, tras el TTR, se apreció un elevado grado de coalescencia.

Para seleccionar una de las dos condiciones que más se asemejan a las elegidas para MC-Au-1, se utilizó el análisis de imagen igual modo que se hizo para determinar las condiciones de MC-Au-1 comparando las condiciones de 60 minutos de contacto a 225 ml/h y 120 minutos de contacto 115 ml/h. Los resultados se muestran en la tabla 3.32.

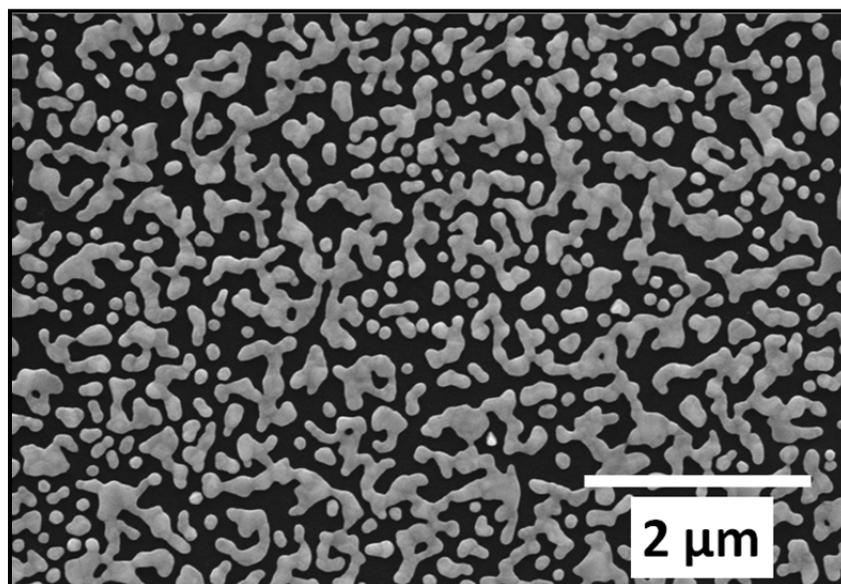


Figura 3.34. Imagen FE-SEM mostrando el alto grado de coalescencia de las partículas de oro.

Tabla 3.32. Análisis de partículas para MCOR correspondiente a 60 y 120 minutos de contacto.

	Número de partículas	% Área recubierta	DF (nm)
60 minutos, 225 ml/h	1187	8.5	410
120 minutos, 115 ml/h	2591	14.5	280

Estos resultados muestran que, aunque las partículas depositadas con una hora en ambos sentidos son de menor tamaño, su número es mayor y además se obtiene un área recubierta mayor. Por lo tanto, **las condiciones seleccionadas para MCOR-Au-1 fueron: concentración D_{10} , velocidad de flujo 115 ml/h y una hora de paso en continuo en ambos sentidos.**

3.3.3. Preparación de sorbentes MC-Au-2 y MCOR-Au-2

El objetivo para la preparación de estos materiales era encontrar las condiciones para depositar una menor cantidad de oro en comparación con la depositada en los materiales Au-1 y obtener un tamaño de partícula menor, sin perder la homogeneidad a lo largo del soporte.

Como se ha explicado en el apartado 3.3.1.2, la metodología aplicada será la alternancia de pausas de diferentes tiempos con renovaciones de un minuto, ya que esta metodología era la que mejor se adaptaba para depositar partículas de menor tamaño, lo que se traduce, lógicamente, en una menor cantidad de oro depositado.

Se realizaron sobre los MC, partiendo de unas condiciones fijadas en ensayos previos, con concentraciones iniciales de $D_{2.5}$ y D_5 , utilizando 3 paradas de 10 minutos y 6 paradas de 5 minutos en ambos sentidos, realizando renovaciones de un minuto con un flujo de 48 ml/h. Los resultados de SEM-EDX se muestran en la tabla 3.33.

Los resultados obtenidos muestran la influencia tanto del número de paradas como de la concentración, de forma que al doblar la concentración se consigue doblar la cantidad de oro depositado y al doblar el número de pausas, se consigue doblar también la cantidad de oro.

Tabla 3.33. Medidas EDX (%Au) en función del número de paradas y de la concentración.

3 paradas de 10 minutos				6 paradas de 5 minutos			
D _{2.5}		D ₅		D _{2.5}		D ₅	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
4.0	4.0	2.5	2.6	9.7	9.5	4.3	5.6
2.4	2.3	1.6	1.5	9.1	7.0	3.5	4.1
2.0	1.7	1.1	1.2	6.8	6.4	2.5	3.3
1.8	2.1	1.3	1.2	5.2	5.8	2.5	2.8
1.8	1.9	1.9	1.1	5.7	5.5	2.9	3.1
2.7	3.0	2.0	1.8	7.0	7.5	3.7	4.2
3.7	3.6	2.2	2.3	8.4	9.0	4.1	5.6
2.6*	2.7*	1.8*	1.7*	7.5*	7.2*	3.4*	4.1*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Sin embargo, como se puede ver en las imágenes SEM (fig. 3.35), el tamaño de las partículas depositadas es, en general, análogo al de los materiales Au-1 (170 nm).

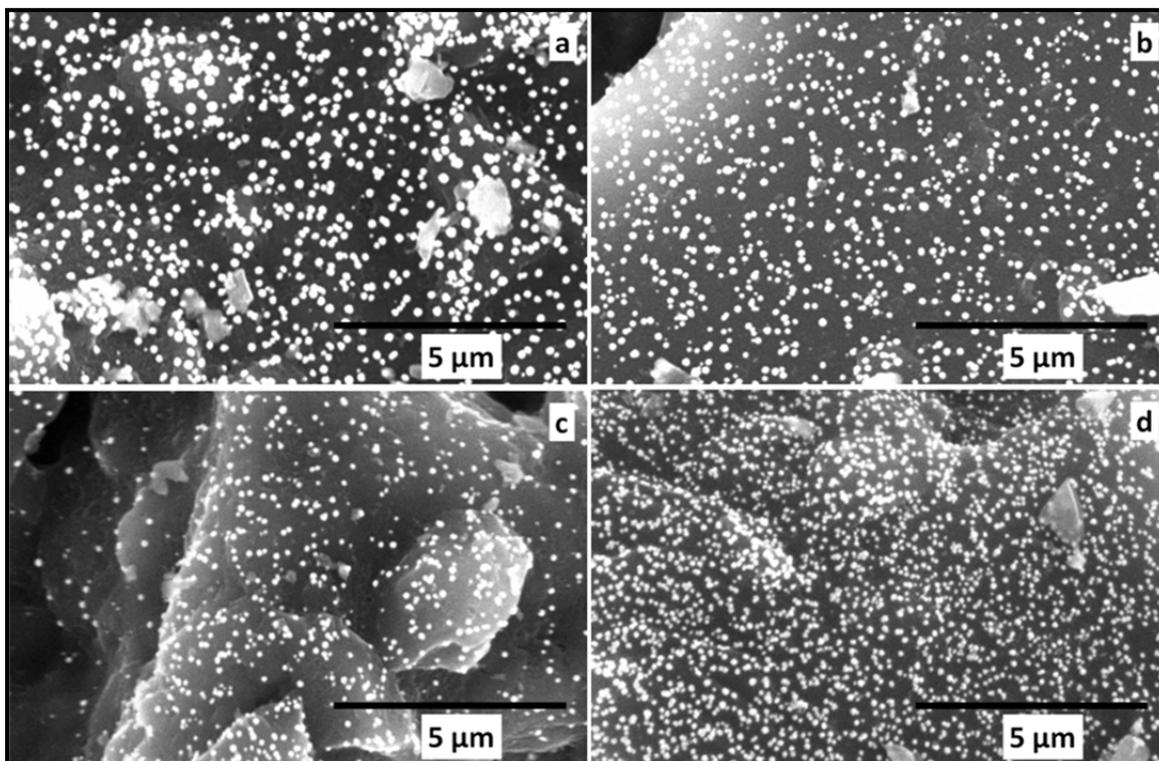


Figura 3.35. Imágenes SEM correspondientes a las condiciones mostradas en la tabla 3.31 paradas de 10 minutos en ambos sentidos a concentración D_{2.5} (a), 3 paradas de 10 minutos en ambos sentidos a concentración D₅ (b), 6 paradas de 5 minutos en ambos sentidos a concentración D_{2.5} (c) y 6 paradas de 5 minutos en ambos sentidos a concentración D₅ (d).

A la vista de las imágenes obtenidas se puede apreciar cómo las partículas más grandes se han obtenido a concentraciones más altas ($D_{2.5}$) lo que da lugar a una mayor cantidad de oro, como se deduce de la tabla 3.33.

Otro de los factores a considerar es el flujo de paso de la disolución, aunque es de esperar que en esta metodología de alternar pausas con renovaciones no tenga tanta influencia como en los materiales Au-1. Para estudiar su influencia, se repitieron los dos experimentos anteriores (3 paradas de 5 minutos y 6 paradas de cinco minutos en ambos sentidos) a concentración $D_{2.5}$ y un flujo de 105ml/h. Los resultados se muestran en la tabla 3.34.

Tabla 3.34. Medidas EDX (%Au) para experimentos de la tabla 3.13 con flujo 105ml/h.

3 paradas de 10 minutos		6 paradas de 5 minutos	
CI	CE	CI	CE
3.0	3.3	5.1	5.1
1.7	1.2	3.2	3.1
1.1	1.6	2.7	3.1
1.7	1.1	3.4	3.8
2.1	2.0	4.7	4.7
2.8	2.8	4.9	4.7
2.8	3.8	5.0	4.9
2.1*	2.2*	4.1*	4.2*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Los resultados obtenidos muestran que, a menor número de pausas, no ha habido un aumento significativo de la cantidad de oro depositado como se preveía, a pesar de que se hace pasar una mayor cantidad de oro por el soporte. Sin embargo, cuando el número de pausas es mayor se ha obtenido una cantidad de oro promedio menor. Parece ser que modificar el flujo, en esta metodología, no tiene un efecto significativo a la hora de aumentar la cantidad de oro, en comparación con el efecto que tiene el número de paradas.

De igual manera que para los soportes Au-1, se probó utilizar una concentración todavía más diluida que las que se han utilizado en esta metodología, la concentración D_{10} . En este caso, probar una concentración más diluida adquiere todavía más sentido, no solo por el ahorro de reactivo que supone sino también porque pretendemos formar partículas de oro más pequeñas. Es lógico pensar que concentraciones más diluidas contribuirán a que las partículas depositadas no se vean favorecidas en su crecimiento.

Para seguir el efecto de la concentración, se diseñaron unos ensayos a concentración D_{10} , con un número de paradas mayor para garantizar la presencia de oro, 5 paradas de 3 minutos en ambos sentidos. Además se probaron los dos flujos (48 ml/h y 105 ml/h) aplicados en

anteriores ensayos para comprobar si tenían algún efecto a esta concentración. Los resultados se muestran en la tabla 3.35.

Tabla 3.35. Medidas EDX (%Au) de ensayos con concentración D_{10} y dos flujos de renovación.

48 ml/h		105 ml/h	
CI	CE	CI	CE
1.8	1.6	2.6	4.1
1.7	1.4	2.8	4.0
1.2	1.1	2.4	2.1
0.9	1.0	2.5	2.7
0.8	0.8	2.7	2.4
1.4	1.3	3.2	3.7
1.6	1.6	3.6	3.8
1.3*	1.3*	2.8*	3.3*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Utilizando esta concentración y esta metodología, para el flujo mayor (105 ml/h) se han conseguido cantidades de oro análogas a las obtenidas con concentraciones mayores; sin embargo, las partículas depositadas siguen resultando muy grandes como se puede ver en la figura 3.36.

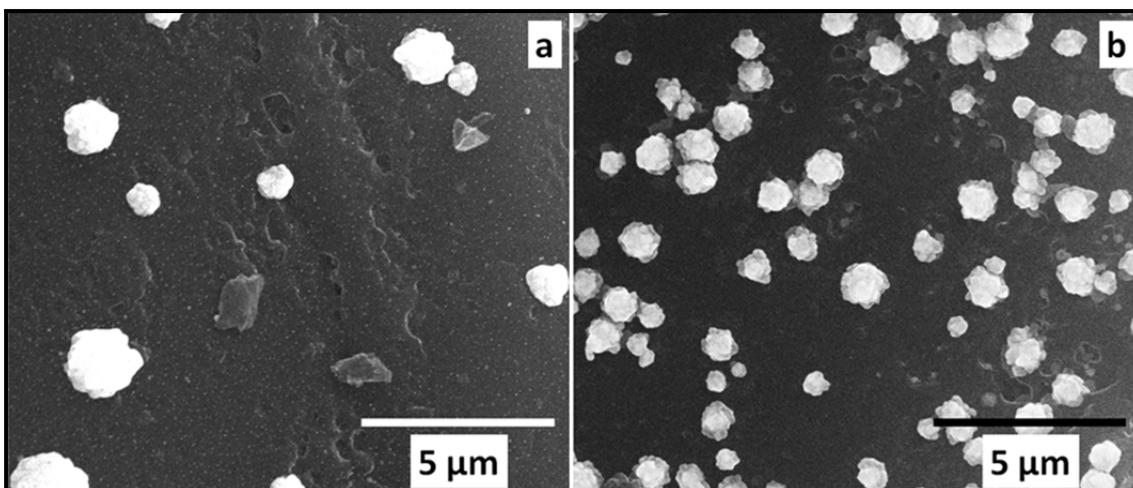


Figura 3.36. Imágenes FE-SEM de la metodología 5 paradas de 3 minutos a 48 ml/h (a) y 105 ml/h (b).

Debido a que con las metodologías descritas se han obtenido partículas muy grandes, se modificaron las condiciones, en particular el flujo, con el fin de disminuir el aporte de oro en las renovaciones. Para ello se prepararon diferentes ensayos a 48 ml/h y diferentes intervalos de paradas: 3 paradas de tres minutos, 6 paradas de tres minutos, 3 paradas de 5 minutos y 6 paradas de 5 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 3.36.

Tabla 3.36. Medidas EDX (%Au) de ensayos a 48 ml/h y diferentes intervalos de paradas.

3 paradas de 3 minutos		6 paradas de 3 minutos		3 paradas de 5 minutos		6 paradas de 5 minutos	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
0.7	1.3	2.0	1.8	1.4	0.8	2.5	2.4
0.6	0.6	0.6	2.4	1.0	0.7	2.6	2.0
0.3	0.4	1.8	1.5	0.3	0.4	1.8	1.5
0.6	0.3	1.5	1.9	0.4	0.1	0.9	1.1
0.6	0.3	1.6	2.6	0.5	1.8	2.1	2.2
0.5	0.5	2.2	2.3	0.5	0.8	2.6	2.2
0.6	0.5	1.9	2.3	1.1	0.8	2.5	2.5
0.6*	0.6*	1.7*	2.1*	0.7*	0.8*	2.1*	2.0*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

A la vista de los contenidos de oro relativamente bajos, hay que pensar si el tamaño de las partículas formadas es menor que en todos los ensayos anteriores de este apartado. Para comprobarlo, se obtuvieron imágenes FE-SEM de los materiales preparados en cada una de las condiciones (fig. 3.37).

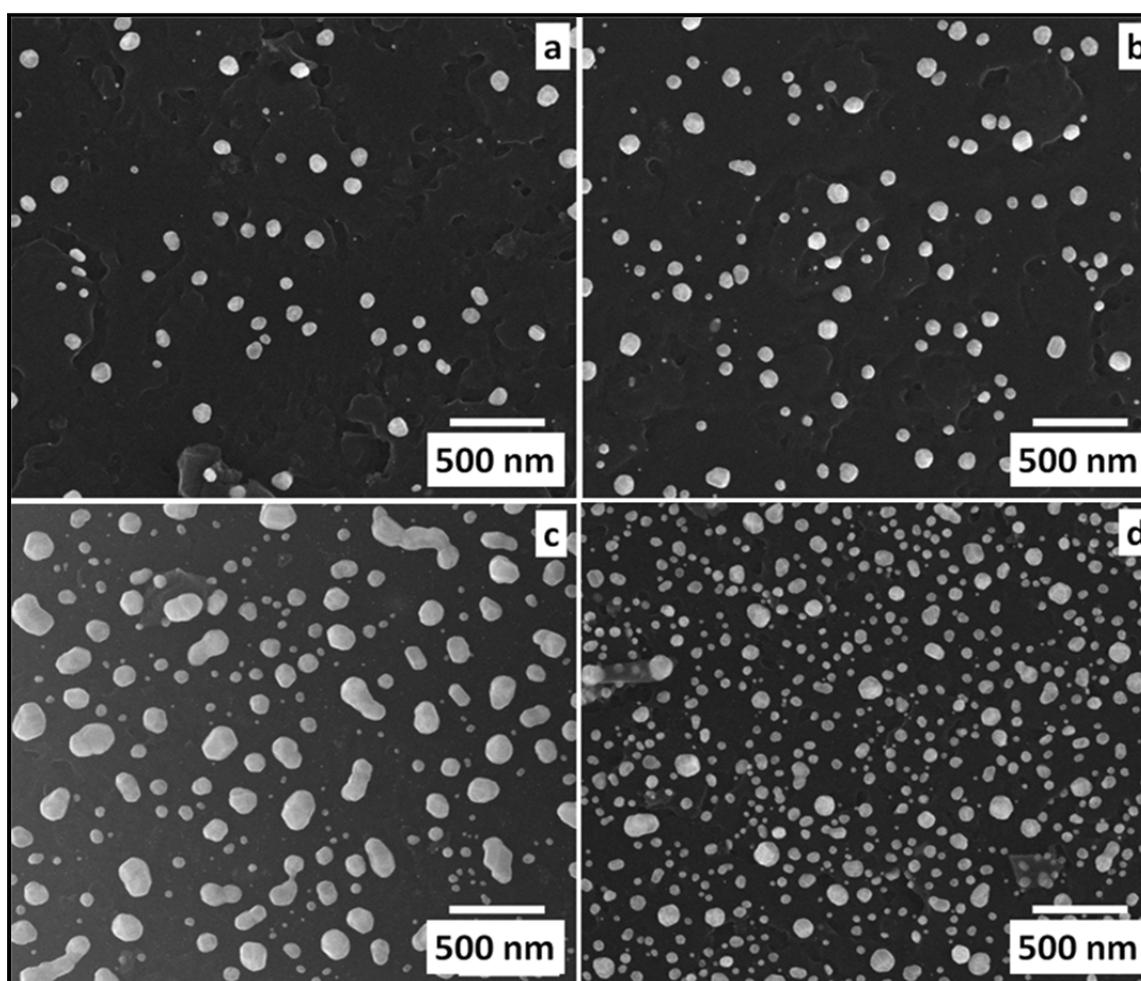


Figura 3.37. Imágenes FE-SEM de las partículas depositadas para las diferentes metodologías: 3 paradas de 3 minutos (a), 3 paradas de 5 minutos (b) 6 paradas de 3 minutos (c) y 6 paradas de 5 minutos (d).

Comparando las cuatro condiciones se observa que para las condiciones de 6 paradas de 3 minutos y 6 paradas de 5 minutos se ha depositado más oro, obteniendo valores muy próximos. Sin embargo, a la vista de las imágenes de FE-SEM y el análisis de partículas (tabla 3.37) para la preparación del material MC-Au-2 se seleccionaron las condiciones: 6 paradas de 5 minutos en concentración D_{10} y un flujo de 48 ml/h.

Tabla 3.37. Análisis de partículas correspondiente a paradas de 3 y 5 minutos.

	Número de partículas	% Área recubierta	DF (nm)
6 paradas de 3 minutos	342	15.0	53
6 paradas de 5 minutos	702	19.6	46

Una vez fijadas las condiciones de preparación de los MC-Au-2, se aplicaron esas mismas condiciones para los MCOR. La tabla 3.38 muestra los resultados del contenido en oro.

De igual manera que se vio para los sorbentes MCOR-Au-1, la aplicación de las metodologías de deposición de oro a los soportes MC a los soportes MCOR da una concentración de oro menor, siendo en este caso aproximadamente la mitad de lo conseguido con MC. Además, las partículas de oro depositadas son mayores de lo buscado, como se puede ver en la figura 3.38.

Tabla 3.38. Concentración de oro medida (SEM-EDX) para las condiciones de preparación de MC-Au-2 para MCOR.

CI	CE
1.7	2.0
1.7	1.0
0.9	0.6
0.7	0.6
0.5	0.6
0.6	1.2
2.2	2.1
1.2*	1.1*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Para aumentar la cantidad de oro, se aumentó el número de pausas que, como ya se había comprobado anteriormente, aumentaba la cantidad de oro depositada. En particular, se dobló el número de pausas en ambos sentidos. Otra opción es aumentar el tiempo de las pausas con el fin de dar más tiempo a la reacción de electroreducción, y en este sentido, el tiempo de las pausas se aumentó hasta 10 minutos. En ambas metodologías el flujo de inyección se mantuvo en 48 ml/h. Los resultados de ambos ensayos se muestran en la tabla 3.39.

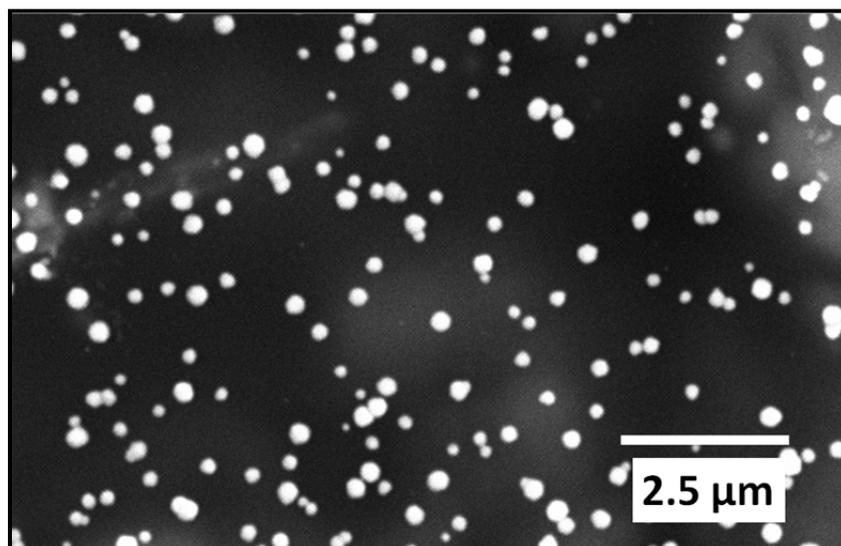


Figura 3.38. Imagen SEM correspondiente a las condiciones de preparación de MC-Au-2 aplicadas al soporte MCOR.

Tabla 3.39. Concentración de oro medida (SEM-EDX) para las condiciones con más paradas y mayor tiempo de parada.

12 paradas de 5 minutos		6 paradas de 10 minutos	
CI	CE	CI	CE
3.7	2.1	1.0	1.0
3.2	1.9	0.9	0.7
1.6	1.9	1.0	0.7
1.6	1.8	1.1	0.9
1.9	1.6	1.0	1.1
2.2	1.5	1.3	1.3
2.3	2.1	1.4	1.5
2.3*	1.8*	1.1*	1.0*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Como ya se había observado, un aumento del número de paradas ha dado lugar a un aumento en la cantidad de oro depositado; sin embargo, al observar esta muestra por microscopía SEM (fig. 3.39) se aprecia que las partículas son muy grandes, con lo que se descartó esta metodología.

En cuanto al aumento del tiempo de paradas, no ha supuesto un aumento en la cantidad de oro depositado; sin embargo, el tipo de partículas de oro es muy diferente, como se puede ver en la figura 3.39, dando lugar a partículas grandes pero acompañadas de partículas mucho más pequeñas.

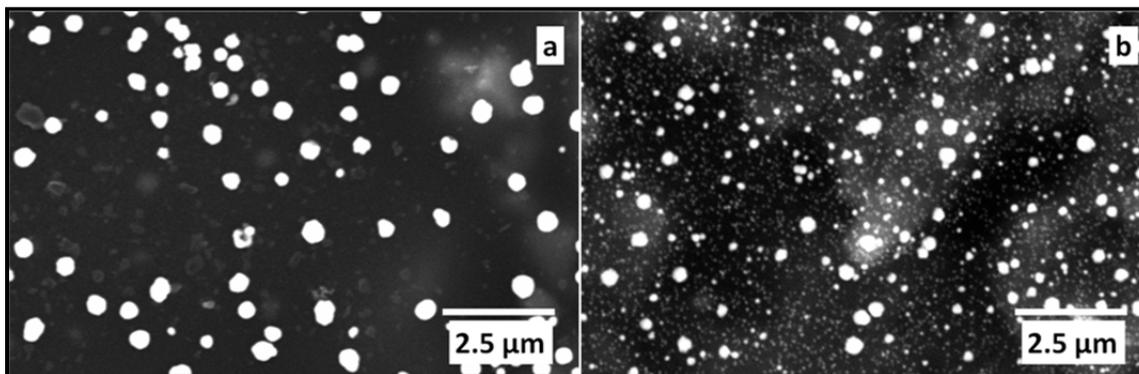


Figura 3.39. Imágenes SEM correspondientes a las condiciones 12 paradas de 5 minutos (a) y 6 paradas de 10 minutos (b).

A la vista de las imágenes obtenidas se puede ver el efecto de aumentar el número de paradas y de dar un tiempo mayor en las pausas. Las partículas son de tamaño algo mayor cuando se aumenta el número de pausas (fig. 3.39-a); sin embargo, cuando se utilizan tiempos largos de pausa aparecen partículas más pequeñas acompañando a las más grandes (fig. 3.39-b). Se podría pensar que conforme va bajando la concentración de la disolución de oro, según va teniendo lugar la reacción de reducción-deposición, aparecen partículas más pequeñas, acompañando a esas partículas más grandes.

Este efecto, como se ha visto en estudio de partículas en el apartado de cinética, puede ser debido a que, inicialmente, la disolución fresca está pasando por el soporte, la deposición del oro tiene lugar en los puntos más favorecidos de la superficie del soporte. Sin embargo, esto no quiere decir que la deposición no tenga lugar en otros puntos sino que, en los puntos menos favorecidos, la velocidad de crecimiento es mucho menor, dando lugar a tamaños de partícula que no son visibles en las condiciones de estudio de tamaño de partícula.

Por otro lado, ya se ha visto en el apartado de cinética que el fenómeno limitante del proceso es la difusión de los iones de oro hacia la superficie del soporte, por lo tanto se está dando más tiempo a que se dé el proceso de difusión y que llegue más oro a toda la superficie del soporte.

El oro que va llegando a la superficie del soporte durante la pausa lo hace cada vez con una concentración más baja. Al ir disminuyendo la concentración de la disolución, el potencial correspondiente a la reducción del oro va disminuyendo, como se puede ver en el anexo 6.9, haciendo que la constante del proceso disminuya y la reacción no sea tan espontánea como lo es en las condiciones iniciales.

En resumen, al dar mayor tiempo de pausa se consigue que la deposición del oro no sólo tenga lugar en los puntos más favorecidos sino que se fomenta el crecimiento de los menos favorecidos. Lógicamente los que estaban más favorecidos siguen creciendo pero, al bajar la concentración de oro, la constante del proceso no es tan alta con lo que no crecen tanto.

En las imágenes FE-SEM de la figura 3.40 se puede apreciar el efecto del crecimiento de las partículas al aumentar el tiempo de la pausa de 1 a 5 minutos.

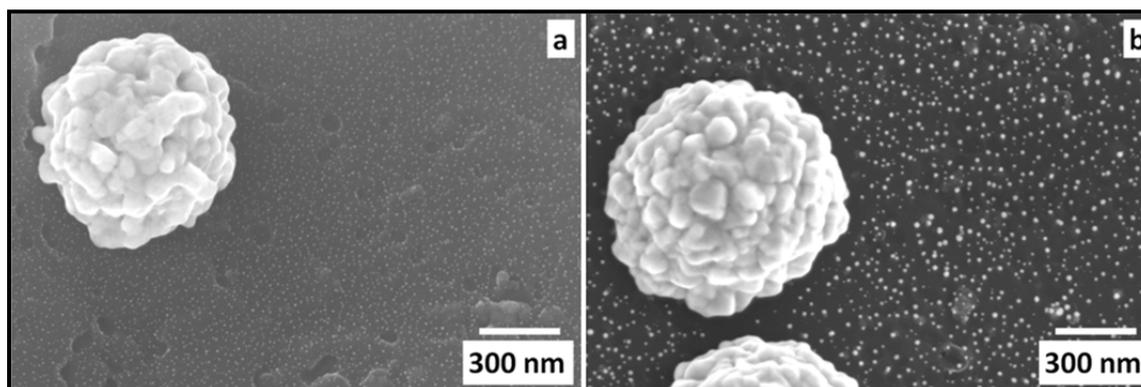


Figura 3.40. Imágenes FE-SEM correspondientes a ensayos con 1 min de pausa (a) y 5 minutos de pausa (b) a concentración $7 \times 10^{-4} \text{M}$.

Se puede observar que las partículas más grandes no ven modificado su diámetro (850 nm) al pasar de 1 a 5 minutos de pausa. Sin embargo, las partículas más pequeñas pasan de encontrarse en su mayoría entre 5-10 nm para pasar a situarse la mayoría de las partículas entre 10 y 20 nm.

Por lo tanto, los cambios en los siguientes ensayos se orientaron a mejorar la distribución de las partículas depositadas y que éstas no crecieran tanto en tamaño. El siguiente ensayo consistió en aprovechar el efecto visto en la figura 3.40, donde a tiempos largos de parada (concentración más baja de la disolución de oro) se ha obtenido una distribución con un número adecuado de partículas más pequeñas. Sin embargo, para evitar la formación de partículas tan grandes de disminuyó la concentración de oro, utilizando la D_{20} ($5 \times 10^{-6} \text{M}$) en vez de la D_{10} ($1 \times 10^{-5} \text{M}$). El resultado de este ensayo se puede ver en la imagen de la figura 3.41.

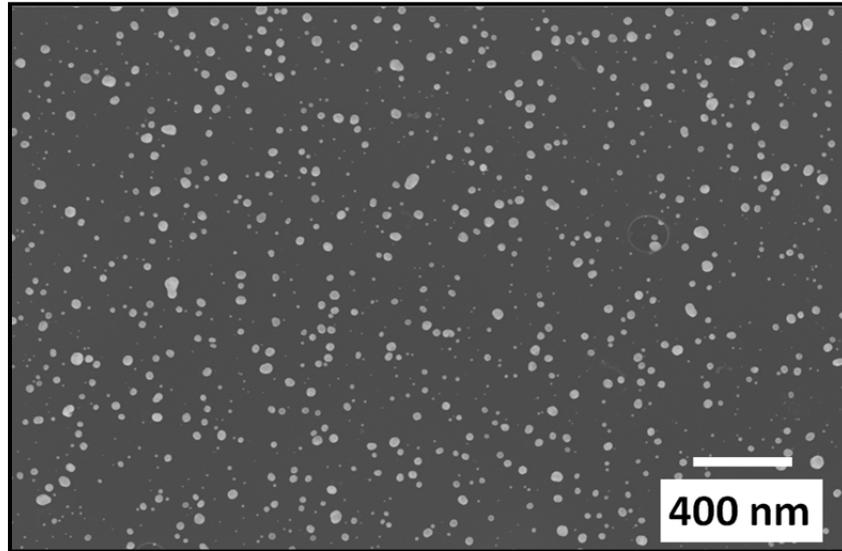


Figura 3.41. Imagen FE-SEM correspondiente a las condiciones 6 paradas de 10 minutos y con una concentración de 5×10^{-6} M.

En esta imagen a 20000 aumentos, apenas son visibles las partículas más pequeñas que se han depositado, sin embargo, dichas partículas se pueden ver en la figura 3.42 tomada a mayor aumento (200000).

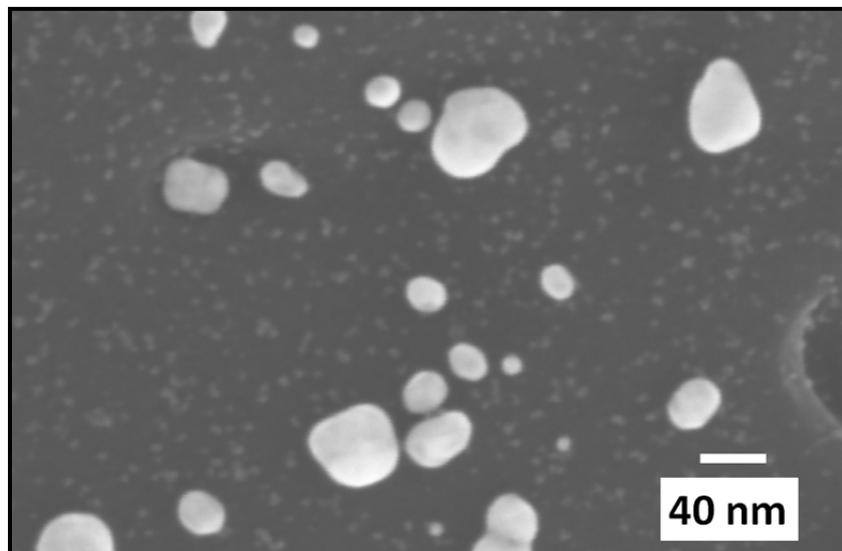


Figura 3.42. Imagen FE-SEM correspondiente a la condición 6 paradas de 10 minutos y con una concentración de 5×10^{-6} M.

A partir de las distribuciones obtenidas, se intentaron hacer crecer las partículas producidas por la disolución D_{20} . Para ello se hizo pasar una disolución D_{10} siguiendo la metodología de paradas con el fin de dar tiempo a que crezcan las partículas de oro más pequeñas. Al pasar la disolución de D_{10} , ésta encuentra con más puntos de deposición en comparación a los que tendría si tuviese la superficie sin sembrado.

Como se ha visto en el apartado 3.2, el crecimiento de las partículas de oro se basa en el crecimiento de partículas a partir de un punto de reducción donde se van depositando más partículas de oro. La reducción es más fácil en esos puntos, debido a que la transmisión de electrones es mucho más sencilla a través de las facetas de los cristales de oro. Como ya se ha indicado en la caracterización de soportes, grupos que facilitan las interacciones π podrían favorecer la reacción de electrodeposición. Por lo tanto, al generar más puntos de contacto es de esperar obtener una mejor distribución de partículas de oro.

Una vez generados más puntos donde se pueden depositar más partículas de oro, el siguiente objetivo era hacer crecer esas partículas. Para ello se buscó aplicar una metodología que permitiese hacer crecer las partículas ya existentes del modo que se ha visto en la figura 3.38 (paso de 1 minuto de pausa a 5 minutos de pausa). Esta metodología obviamente debía de ser con aplicación de pausas, y se tomó como punto de partida las condiciones iniciales de MC-Au-2 que se habían aplicado para MCOR. Debido a que estas condiciones habían dado lugar a partículas demasiado grandes, se tomó la decisión de aplicar la metodología de 6 paradas pero acortando las paradas a 3 minutos. En este caso, aumentar el número de paradas no tendría sentido, ya que como se ha visto en este apartado, aumentar el número de paradas da lugar a aumentar la cantidad de oro depositado con partículas demasiado grandes para el objetivo que se persigue. En estas condiciones, las cantidades de oro depositadas, determinadas mediante SEM-EDX, se muestran en la tabla 3.40.

Tabla 3.40. Medidas EDX (%Au) para la metodología combinada ($D_{20} + D_{10}$).

CI	CE
3.8	2.6
4.7	2.2
2.5	2.3
1.5	1.9
2.1	1.7
2.9	3.1
2.6	3.5
2.8*	2.4*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

El porcentaje de oro obtenido mediante esta metodología es más alto que el obtenido para la metodología de los MC-Au-2, así que, conseguido un contenido en oro del orden del deseado (2 %), para comprobar si la distribución de tamaños de las partículas era adecuado a lo planteado inicialmente se procedió al análisis de partículas a través de imágenes FE-SEM como la que se puede ver en la figura 3.43. Los resultados se muestran en la tabla 3.41.

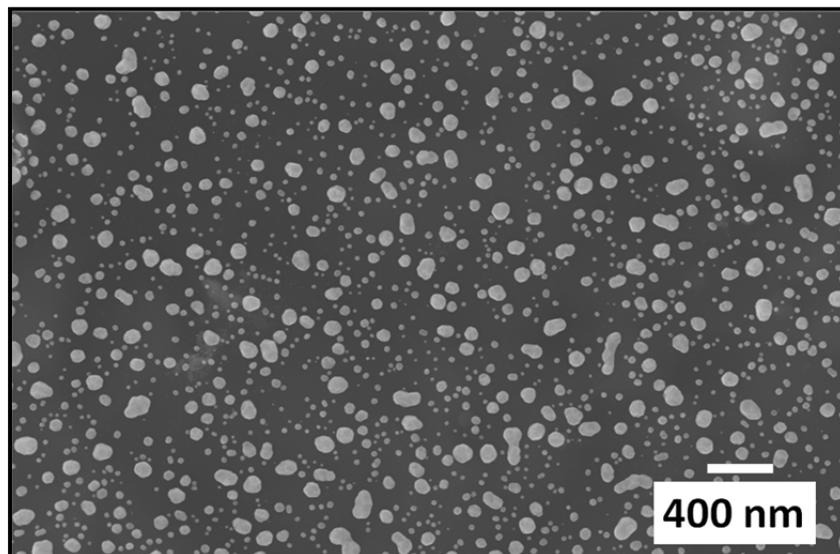


Figura 3.43. Imagen FE-SEM correspondiente al material preparado con metodología combinada.

Tabla 3.41. Análisis de partículas para la preparación con 6 paradas 10 min (D_{20}) + 6 paradas de tres min (D_{10}).

Número de partículas	% Área recubierta	DF (nm)
720	19.2	61

El DF obtenido es ligeramente superior al obtenido para los MC-Au-2 lo que se traduce en una cantidad de oro ligeramente similar. Sin embargo, tanto el área recubierta como la distribución de las partículas son similares entre ambas. Por lo tanto, **se seleccionaron las condiciones para preparar el material MCOR-Au-2: 6 paradas de 10 minutos en concentración D_{20} , 6 paradas de 10 minutos en concentración D_{10} y un flujo de 48 ml/h.**

3.3.4. Deposición de oro coloidal sobre soportes MC- HNO_3 y MCOR- HNO_3

En este apartado se describe la metodología seguida para la preparación de materiales en los que el oro se ha depositado a partir de una disolución de oro coloidal, utilizando los soportes oxidados. Esta modificación es necesaria ya que, como se puede ver en el anexo 6.10, la deposición de oro coloidal en un soporte sin modificar es escasa y no da lugar a una distribución uniforme, con acumulación de partículas y/o con abundante coalescencia.

El objetivo de esta preparación es la obtención de partículas de tamaño pequeño para, posteriormente, evaluar la influencia del tamaño de partícula en la captura de mercurio.

En este caso las únicas variables estudiadas en la preparación son: el régimen de flujo (flujo continuo o con paradas), la velocidad de paso de la disolución, tiempo de paso y la concentración de la disolución de oro coloidal.

Los criterios que se han seguido en la preparación son los mismos que se han seguido en la preparación de los materiales por reducción directa, es decir: la cantidad de oro depositado debe alcanzar un cierto nivel (aprox. 2%) y debe ser una deposición homogénea a lo largo de los canales de los soportes. El tamaño de partícula viene fijado, obviamente, por la metodología de preparación de la disolución de oro coloidal [88].

El seguimiento de las distintas preparaciones se llevó a cabo de la misma manera que las preparaciones del apartado 3.2.1, primero, a partir de los análisis SEM-EDX y, posteriormente, con el análisis de partículas a partir de imágenes de FE-SEM.

En primer lugar, se determinaron las condiciones más adecuadas para los soportes oxidados con ácido nítrico y posteriormente esas condiciones se aplicaron a los soportes oxidados con aire y activados con vapor.

3.3.4.1. Preparación de MC-HNO₃-col y MCOR-HNO₃-col

Se planteó, inicialmente, la aplicación de los dos métodos vistos en el apartado anterior para pasar disolución de oro por los canales de los monolitos: método de parada-renovación y método de flujo continuo.

Debido a que no había ninguna experiencia previa en cuanto a la deposición de oro coloidal se comenzó con tiempos muy cortos tanto con el método de paradas-renovaciones como con el de flujo continuo.

En el procedimiento de paradas-renovaciones los canales se llenan de disolución de oro coloidal y se da tiempo para que se fije el oro coloidal sobre las superficies de los canales. Se realizaron ensayos con dos tiempos, 4 y 20 minutos, para ver el efecto que tiene el tiempo de parada. Los resultados se muestran en la tabla 3.42.

Tabla 3.42. Medidas EDX (%Au) para los ensayos con oro coloidal para procedimiento de parada sobre los soportes MC-HNO₃.

4 min parada		20 min parada	
CI	CE	CI	CE
0.2	0.1	0.0	0.1
0.1	0.2	0.1	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.1	0.0	0.2
0.1	0.1	0.0	0.1
0.1	0.1	0.0	0.2
0.4	0.0	0.1	0.0
0.1*	0.1*	0.0*	0.1*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Los resultados obtenidos a diferentes tiempos de parada nos muestran que no tienen ningún efecto en la deposición de oro coloidal. Por lo tanto, se descarta este procedimiento para depositar el oro coloidal.

Para la metodología del flujo continuo se seleccionaron, inicialmente, dos flujos de paso 24 y 48 ml/h, que permitiesen la deposición de las partículas, pero que no fuesen excesivamente lentos. Los resultados del análisis SEM-EDX para dos de los canales de cada una de las preparaciones, se muestran en la tabla 3.43.

Tabla 3.43. Medidas EDX (%Au) para los ensayos con oro coloidal a 24 ml/h y distintos tiempos sobre los soportes MC-HNO₃.

3 min		6 min		10 min		20 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
0.7	0.2	1.0	1.2	1.6	1.3	4.3	3.2
0.6	0.3	0.8	0.6	2.4	0.7	2.6	2.7
0.1	0.1	0.5	0.6	1.1	0.3	1.3	1.5
0.3	0.0	0.4	0.4	0.8	0.5	1.2	1.6
0.1	0.2	0.3	0.3	0.8	0.6	1.4	1.6
0.2	0.2	1.0	1.4	2.5	1.4	2.5	2.7
0.7	1.1	1.6	1.3	4.4	1.6	2.5	2.1
0.4*	0.3*	0.8*	0.8*	1.9*	0.9*	2.3*	2.2*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Con este flujo se observa que, como cabría esperar, la cantidad de oro depositado va aumentando gradualmente conforme se va aumentando el tiempo de paso. En la tabla 3.44 se muestran los resultados para los mismos tiempos a un flujo más alto (48 ml/h) para evaluar su efecto en la deposición el hecho de doblar la velocidad de paso.

Tabla 3.44. Medidas EDX (%Au) para los ensayos con oro coloidal a 48 ml/h a distintos tiempos sobre los soportes MC-HNO₃.

3 min		6 min		10 min		20 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
1.1	0.4	1.8	0.5	1.2	1.2	2.1	2.2
0.7	0.3	0.9	0.6	0.9	0.7	1.4	1.1
0.3	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3	0.5	0.8
0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	1.0	0.5	0.8
0.2	0.2	0.5	0.3	0.2	0.6	0.7	0.7
0.6	0.9	0.7	0.6	1.0	1.3	0.5	0.2
1.4	1.4	1.0	0.6	1.0	1.7	1.5	1.6
0.6*	0.5*	0.8*	0.5*	0.7*	1.0*	1.0*	1.1*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

El hecho de doblar el flujo ha dado como resultados la obtención de cantidades de oro promedio menores. Parece ser que al doblar el flujo, la deposición-fijación de las partículas de

oro no es tan efectiva como en el caso del flujo más bajo (24 ml/h), así que se concluye que ese flujo es más adecuado para controlar el proceso.

A la vista de los resultados obtenidos, se podría pensar que a flujos más bajos de 24 ml/h la deposición mejoraría. Para comprobarlo se diseñó un ensayo con un flujo de 12 ml/h y 20 minutos de duración en ambos sentidos para compararlo con su homólogo de 10 minutos a 24 ml/h, de manera que la cantidad de disolución que pasa por los canales del monolito es la misma. Los resultados se muestran en la tabla 3.45.

Tabla 3.45. Medidas EDX (%Au) para el ensayo con oro coloidal a 12 ml/h y 20 minutos en ambos sentidos sobre los soportes MC-HNO₃.

CI	CE
3.2	3.3
2.6	2.0
0.7	0.8
1.2	0.6
1.0	0.5
1.6	1.0
1.5	1.6
1.7*	1.4*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

El porcentaje de oro, obtenido al disminuir la velocidad de flujo a la mitad, ha dado lugar a una cantidad de oro ligeramente menor que su ensayo homólogo a mayor velocidad y no ha supuesto ninguna mejora. Parece ser que el flujo más adecuado para la deposición de oro coloidal es el de 24 ml/h. Finalmente, para explorar la posibilidad de aumentar la cantidad de oro aumentando el tiempo para el flujo de 24 ml/h, se preparó un ensayo a 30 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 3.46.

Tabla 3.46. Medidas EDX (%Au) para el ensayo con oro coloidal a 24 ml/h y 30 minutos en ambos sentidos sobre los soportes MC-HNO₃.

CI	CE
2.5	2.0
1.9	1.5
1.6	1.2
1.4	1.3
1.0	1.4
1.3	2.1
2.1	2.6
1.7*	1.7*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Los resultados para ambas condiciones son parecidos, en torno al 2% Au, aunque es ligeramente mayor para 20 minutos. No obstante, para tomar la decisión entre ambos tiempos

se recurrió al análisis de partículas a partir de imágenes FE-SEM (fig. 3.44). Los valores promedio del análisis de partículas se muestran en la tabla 3.47.

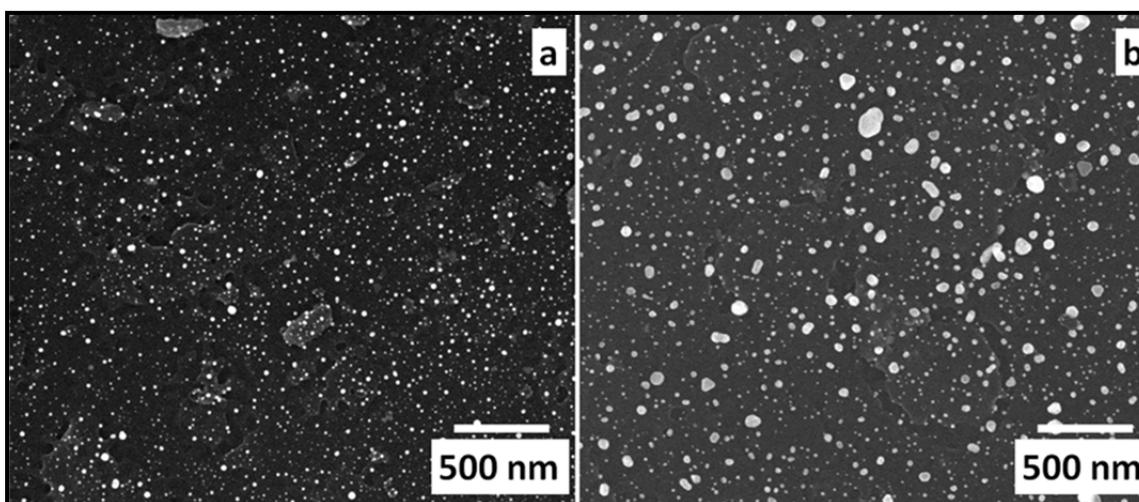


Figura 3.44. Imágenes FE-SEM del oro coloidal depositado con la metodología 20 minutos (a) y 30 minutos (b) en continuo a 24 ml/h sobre los soportes MC-HNO₃.

Tabla 3.47. Análisis de partículas de los materiales obtenidos a partir de 20 minutos y 30 minutos sobre los soportes MC-HNO₃.

	N.º partículas	% Área cubierta	DF (nm)
20 minutos	2252	7.3	25.5
30 minutos	1540	10.2	34.1

A la vista de los resultados obtenidos en el análisis de imagen, se observa un menor tamaño de partícula para 20 minutos en ambos sentidos. Además, se tiene un mayor número de partículas depositadas. Por lo tanto, teniendo en cuenta los objetivos establecidos para esta preparación, por el cual se buscaba un tamaño pequeño de partícula con una buena distribución de partículas a lo largo de los canales, se tomaron como **condiciones para preparar MC-HNO₃-col la inyección de la disolución de oro coloidal durante 20 minutos con un flujo de 24 ml/h en ambos sentidos.**

A la hora de buscar unas condiciones para preparar MCOR-HNO₃-col y, de igual manera que se realizó para la reducción directa, se comenzó probando con las condiciones fijadas para los MC-HNO₃. Los resultados se muestran en la tabla 3.48. Como se puede ver, el porcentaje de oro obtenido es bastante similar al obtenido para los MC (tabla 3.47). Este resultado es lógico si se piensa que es un proceso de deposición y que no hay una reacción en la que toma parte el material de carbono, como ocurría en la reducción directa.

Tabla 3.48. Medidas EDX (%Au) con las condiciones de deposición de MC-HNO₃-col aplicadas a MCOR-HNO₃.

CI	CE
2.1	2.9
1.1	1.9
0.7	0.7
0.6	0.6
0.7	0.8
1.7	2.7
2.4	3.2
1.3*	1.8*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Cabría pensar que, debido a la diferente textura superficial entre MCOR y MC-HNO₃, se pudiese mejorar la distribución de las partículas. Para ello, lo más lógico, visto que ambos soportes se comportan igual ante la misma metodología, es aumentar el tiempo de paso, ya que, como se ha visto en el apartado de los MC-HNO₃-col, tanto disminuir el tiempo de paso como la velocidad de flujo no ha tenido un efecto positivo.

En la tabla 3.49 se muestran los datos obtenidos para 30 minutos de paso en ambos sentidos.

Tabla 3.49. Medidas EDX (%Au) para el ensayo con oro coloidal a 24 ml/h y 30 minutos en ambos sentidos para MCOR-HNO₃.

CI	CE
2.7	3.3
1.8	2.4
0.9	1.0
0.8	0.6
0.7	1.5
2.0	2.7
2.9	3.2
1.7*	2.1*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

De igual manera que para los MC-HNO₃-col, el aumento del tiempo de paso ha dado lugar a un porcentaje de oro superior. Por lo tanto, para seleccionar una de las dos condiciones, se recurrió al análisis de partículas a partir de imágenes FE-SEM, como las que se pueden ver en la figura 3.45. El análisis de partículas realizado se muestra en la tabla 3.50.

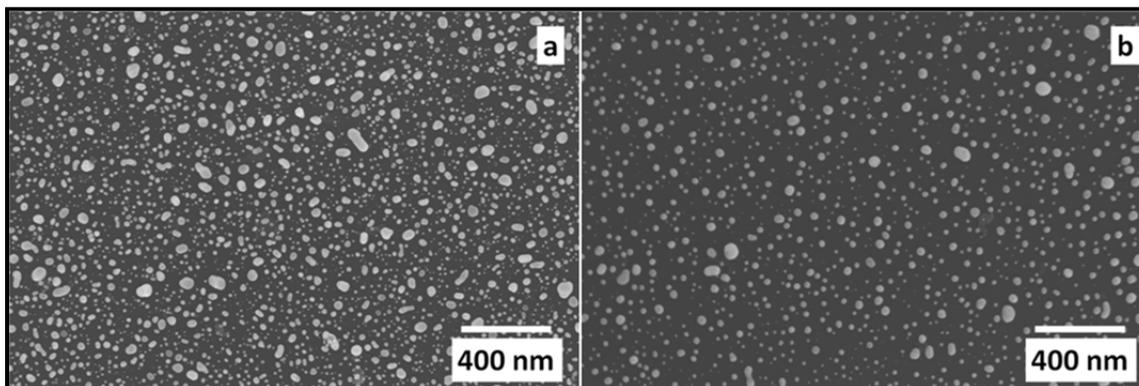


Figura 3.45. Imágenes FE-SEM del recubrimiento con la metodología 20 minutos (a) y 30 minutos (b) a 24 ml/h sobre los soportes MC-HNO₃.

Tabla 3.50. Análisis de partículas de los materiales obtenidos a partir de 20 minutos y 30 minutos sobre los soportes MCOR-HNO₃.

	N.º partículas	% Área cubierta	DF (nm)
20 minutos	2136	9.2	29.0
30 minutos	1742	11.4	35.1

De igual manera que para los MC, el objetivo era buscar un tamaño de partícula más pequeño acompañado de un mayor número de partículas. Por lo tanto, **la metodología seleccionada para preparar MCOR-HNO₃-col fue la de pasar la disolución durante 20 minutos en ambos sentidos a 24 ml/h.**

3.3.4.2 Preparación de MC-aire-col y MC-vapor-col

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para la deposición de oro coloidal en los soportes MC-aire y MC-vapor. La deposición de oro coloidal se ha llevado a cabo únicamente en los soportes MC tratados ya que, como se ha visto en los soportes oxidados con HNO₃, la deposición de oro coloidal no viene influenciada por el tipo de soporte alcanzándose deposiciones análogas con idénticas metodologías en distintos soportes.

La metodología aplicada es la misma que se ha fijado para los sorbentes del apartado anterior, es decir, 20 minutos en ambos sentidos con una velocidad de flujo de 24 ml/h.

En la figura 3.46 se muestran dos micrografías FE-SEM de las muestras MC-aire-col y MC-vapor-col y en la tabla 3.51 se puede comprobar el análisis de partículas.

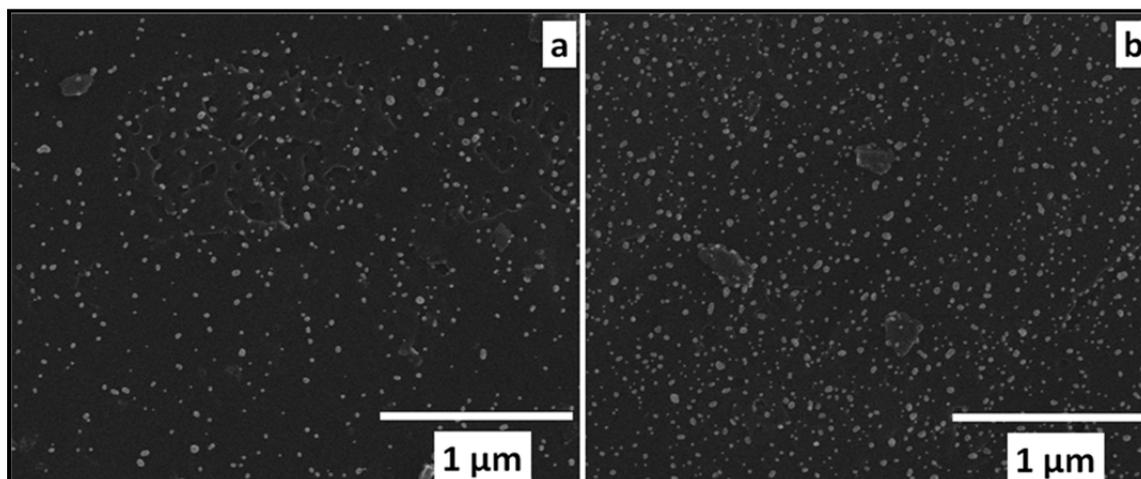


Figura 3.46. Imágenes FE-SEM de los sorbentes MC-aire-col (a) y MC-vapor-col.

Tabla 3.51. Análisis de partículas correspondientes a la deposición coloidal sobre los soportes MC-aire, MC-vapor y MC-HNO₃.

	N.º partículas	% Área cubierta	DF (nm)
MC-aire-col	780	3.7	19.0
MC-vapor-col	1243	8.6	20.0
MC-HNO ₃ -col	2136	9.2	25.5

Como se puede observar a partir de los resultados, las distribuciones obtenidas, tanto por oxidación sobre el soporte oxidado con aire como por activación por vapor, presentan un menor número de partículas depositadas, un porcentaje de área recubierta menor en el caso del sorbente MC-aire-col y similar en el caso del MC-vapor-col frente a la distribución obtenida en los sorbentes MC-HNO₃-col.

Estas diferencias vienen justificadas por la cantidad y tipo de grupos oxigenados introducidos en los soportes, como se ha visto en el apartado 3.1.2. La diferencia en el tamaño de partícula promedio es debida al mayor número de partículas depositadas en el caso MC-HNO₃-col que hace que el fenómeno de coalescencia entre partículas dé lugar a partículas más grandes que, manteniendo su circularidad, aumentan el tamaño promedio calculado.

Al comparar los tres sorbentes obtenidos a partir de los soportes modificados (ácido nítrico, aire y vapor) en este trabajo, **se ha seleccionado como metodología de oxidación previa para la deposición de oro coloidal la oxidación con ácido nítrico**, debido a la mayor área recubierta y una mayor regularidad en la oxidación lo que se traduce en una deposición de nanopartículas de oro más regular a lo largo de los canales.

3.4. Estudio de las condiciones del tratamiento térmico reductor

Una vez que se ha llevado a cabo la deposición del oro, tanto por reducción directa como por deposición de oro coloidal, los materiales se someten a un tratamiento térmico reductor (TTR). Dicho tratamiento se lleva a cabo en la instalación descrita en el anexo 6.3 y consiste en calentar los materiales durante una hora en una corriente gaseosa compuesta (4% H₂/Ar).

En este trabajo, todos los sorbentes se prepararon utilizando la temperatura de 300 °C en el TTR, ya que dicha temperatura era la utilizada en otros trabajos para la preparación de materiales basados en nanopartículas de oro para ser utilizados como sorbentes en la captura de mercurio [79, 123].

La aplicación de este TTR permite asegurar que la mayor parte del oro depositado mediante ambas metodologías se encuentre como oro elemental, que es la especie activa en el proceso de captura de mercurio. Sin embargo, la aplicación de este TTR puede modificar también la morfología y el tamaño de las partículas depositadas.

En este apartado se lleva a cabo un estudio de la influencia de la temperatura utilizada en el TTR en lo que respecta al estado químico y a la morfología de las partículas de oro de los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col, según se ha descrito en el apartado 2.2.4.

3.4.1. Estudio mediante XPS

Para la realización de este estudio se analizaron los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col antes del TTR (30 °C) y después de aplicar el TTR a 300, 500 y 600 °C. No se han realizado ensayos por debajo de 300 °C debido a que estos materiales van a estar sometidos, durante los ensayos posteriores de retención de mercurio, en la etapa de regeneración, a temperaturas superiores a 200 °C.

Se analizó la región Au 4f (Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}) de los espectros obtenidos para cada muestra. En la figura 3.47 se puede observar el doblete característico a las energías de enlace alrededor de 84.0 y 87.0 eV correspondientes a las muestras antes del TTR y después del TTR a la temperatura más alta (600 °C).

La anchura a media altura (fwhm) de los picos Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2} de la muestra MC-Au-2 sin aplicar TTR (30 °C) sugiere la presencia de otras especies de oro, además de la de Au(0). La deconvolución del espectro, tal como se ve en la figura 3.45, muestra la presencia de dos picos localizados a energías de enlace 85.0 y 87.9 eV correspondientes a especies iónicas (Au^{δ+}) que no pueden ser atribuidas a Au(III) al no aparecer los picos característicos a una mayor energía

de enlace [124]. El espectro obtenido para la muestra MC-HNO₃-col sin aplicar TTR también sugiere la presencia de especies de Au oxidadas (Au^{δ+}). Sin embargo, en la deconvolución del espectro, que se observa en la figura 3.45, se comprueba menor presencia de estas especies que en la muestra MC-Au-2. Los espectros XPS correspondientes a los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col a los que se les ha aplicado el TTR a temperaturas de 300 y 500 °C se muestran en el anexo 6.11.

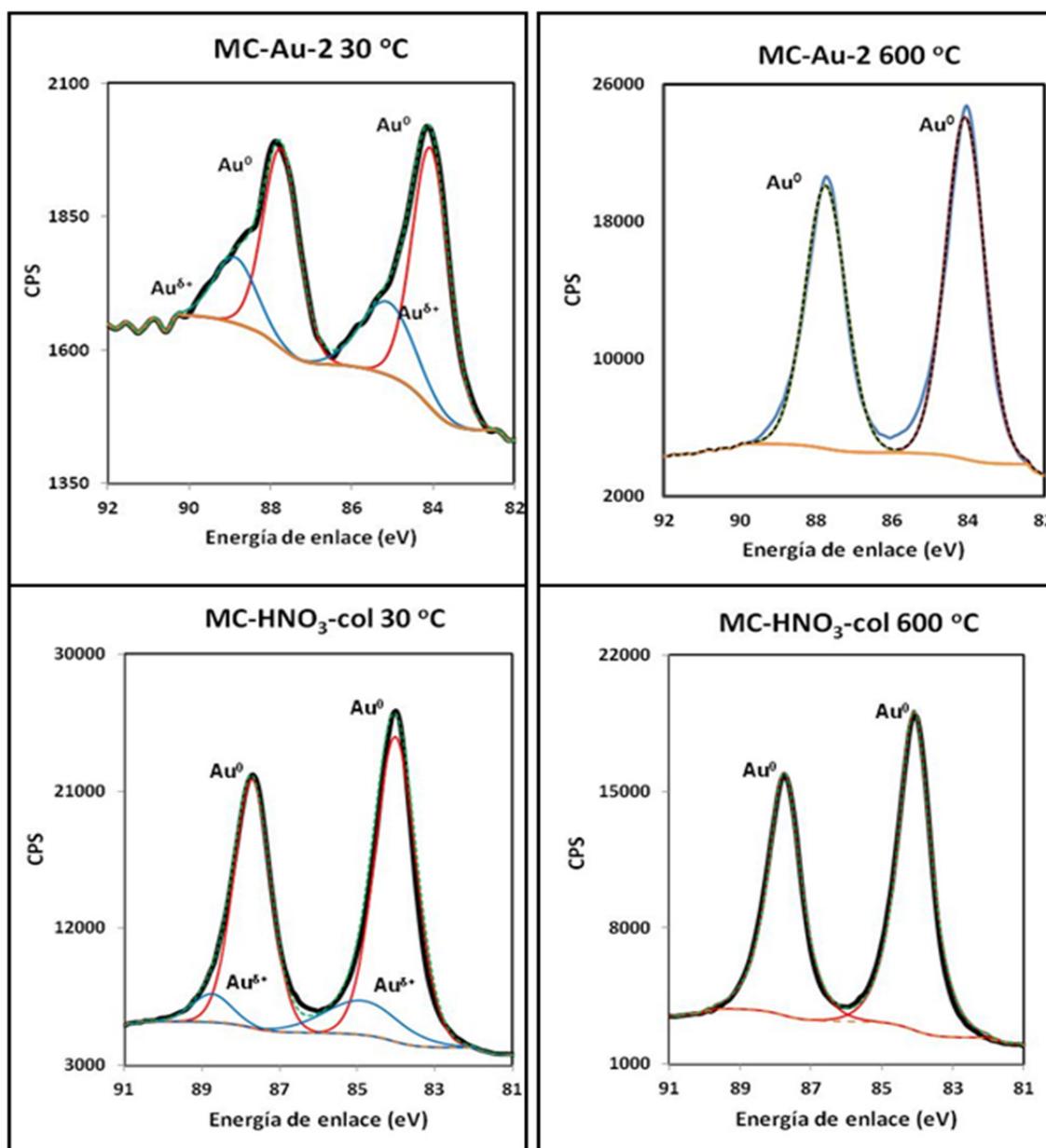


Figura 3.47. Espectros XPS correspondientes a los sorbentes MC-Au-2 y MC-HNO₃-col antes del TTR (30 °C) y después del TTR a 600 °C.

La contribución de cada especie de oro para las distintas temperaturas de TTR evaluadas se muestra en la tabla 3.52. Se puede observar qué cantidad de especies iónicas (Au^δ) disminuye al aumentar la temperatura [125-127]. De acuerdo con la bibliografía, la reducción

total de las especies iónicas tiene lugar a 500 °C [104]. Sin embargo, en este trabajo la reducción completa de las especies iónicas tiene lugar a 600 °C. El hecho de utilizar la temperatura de 300 °C para el TTR en las muestras preparadas en este trabajo hace que una parte del oro no esté disponible para la amalgamación. El uso de temperaturas mayores resultaría en un proceso de preparación más costoso, y a 300 °C el porcentaje de oro oxidado sería inferior a 0.01% (tomando como referencia el contenido en oro obtenido por ICP).

Tabla 3.52. Cuantificación de los picos Au(0) y Au⁶⁺ para los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col a las distintas temperaturas de TTR.

Material/temperatura del TTR	Área total (%)	
	Au ⁰	Au ⁶⁺
MC-Au-2 30 ⁰	71.4	28.6
MC-Au-2 300 ⁰	87.2	12.7
MC-Au-2 500 ⁰	93.0	7.0
MC-Au-2 600 ⁰	100.0	*
MC-HNO ₃ -col 30 ⁰	85.4	14.6
MC-HNO ₃ -col 300 ⁰	88.7	11.5
MC-HNO ₃ -col 500 ⁰	92.7	7.3
MC-HNO ₃ -col 600 ⁰	100.0	*

* A 600 °C la presencia de especies iónicas es despreciable.

3.4.2. Estudio mediante FE-SEM

El estudio de la morfología de las partículas de oro se realizó mediante el análisis de partículas de las muestras obtenidas a las diferentes temperaturas de TTR a partir de las imágenes obtenidas mediante FE-SEM.

Para evaluar cuándo y en qué grado la morfología de partículas de oro comienza a ser modificadas debido al TTR, el estudio de los materiales se llevó a cabo desde 100 °C hasta 600 °C. En el caso del material con oro coloidal, el estudio se realizó hasta 300 °C, dado que los parámetros DF y CIRC apenas variaban a temperaturas superiores.

En la figura 3.48 se muestran las imágenes de los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col previamente al TTR. En las imágenes b y c se muestran de manera detallada las partículas de MC-Au-2, que consisten en la agregación de pequeñas nanopartículas que pueden considerarse *clusters* nanocristalinos, es decir, partículas grandes de unos 210 nm que están constituidas por pequeños nanocristales de oro de unos 30-40 nm como en la imagen b. Partículas más pequeñas (70-120 nm) también se forman por agregación de pequeños cristales de oro (20-25 nm) como en la imagen c, donde algunos cristales de pequeño tamaño pueden encontrarse de manera aislada como se puede ver en la parte superior de dicha imagen, pudiendo pasar a formar parte de las partículas más pequeñas de MC-Au-2 por coalescencia después del TTR, como se verá más adelante.

La estructura de las partículas sugiere que su crecimiento es controlado por la absorción de especies catiónicas de oro sobre núcleos de oro formados en la superficie carbonosa donde el proceso de reducción está más favorecido. Estos núcleos preliminares [128] no presentan ningún agente protector como ocurre con el oro coloidal y, por lo tanto, nuevas especies iónicas pueden reaccionar con las facetas del núcleo de oro. El resultado final es la formación de partículas más grandes formadas por agregados de pequeñas partículas (*clusters* o cristales de oro) que debería ser energéticamente más favorable que el crecimiento de un cristal único de gran tamaño.

El principal problema para caracterizar este tipo de materiales es distinguir lo que son verdaderas partículas de artefactos electrónicos que puedan asemejarse a partículas pequeñas o asociaciones de partículas que pueden ser consideradas partículas más grandes, como se ha descrito en el apartado de metodología 2.3.2.4.

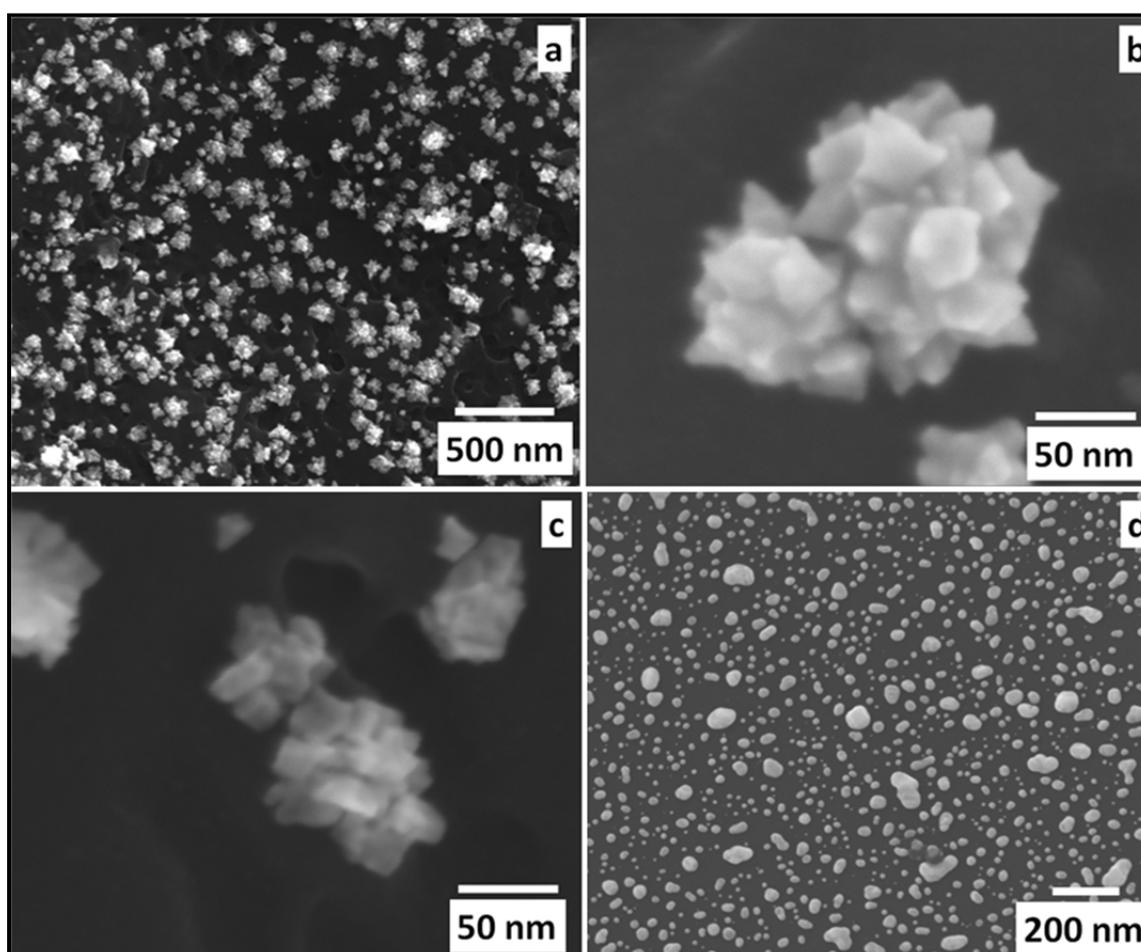


Figura 3.48. Imágenes FE-SEM correspondientes a MC-Au-2 (a), MC-HNO₃-col (d) antes del TTR. Las imágenes b y c muestran con más detalle algunas de las partículas de MC-Au-2.

En la figura 3.49 se observa la evolución de la circularidad y del diámetro promedio de las partículas analizadas en función de la temperatura del TTR para MC-Au-2 y MC-HNO₃-col.

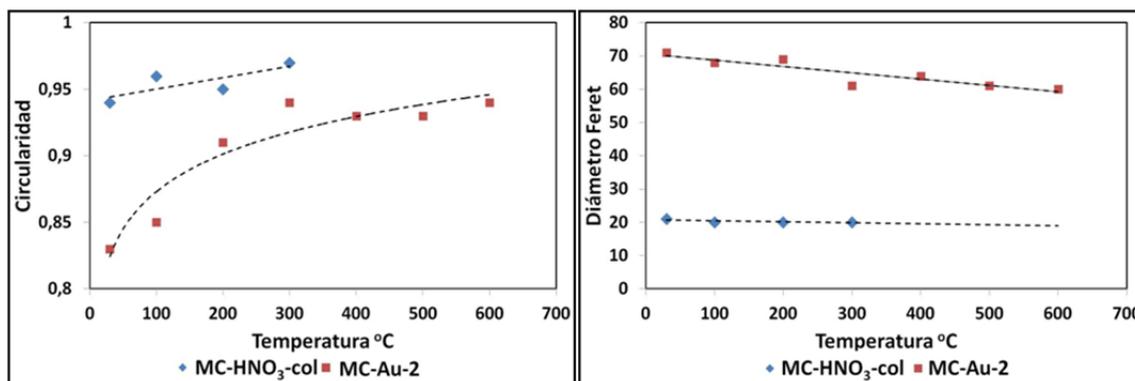


Figura.3.49. Variación de la circularidad y del tamaño medio de las nanopartículas de oro para MC-Au-2 y MC-HNO₃-col a diferentes temperaturas de TTR.

Se observa cómo los valores de circularidad para la muestra MC-Au-2 aumentan conforme aumenta la temperatura hasta 300 °C; una vez alcanzado ese punto, los valores se mantienen estables en torno a 0.93. Para la muestra MC-HNO₃-col las variaciones de circularidad son muy pequeñas, como era de esperar, ya que las partículas coloidales originales tienen una forma muy próxima a la esfera. En lo que respecta al tamaño de las partículas, decrece conforme aumenta la temperatura de TTR, siendo ese descenso menor para las partículas de MC-HNO₃-col (de 22 a 20 nm).

En el anexo 6.12 se muestra una distribución de partículas por circularidades para MC-Au-2 y MC-HNO₃-col (fig. 34 de dicho anexo). Dicha distribución va en consonancia con los promedios de circularidad, mostrando un aumento de esta conforme aumenta la temperatura, donde los cambios más importantes se han dado ya a 300 °C.

En lo que se refiere al tamaño de partículas, en el anexo 6.12 se muestra una distribución de partículas con respecto a intervalos de tamaño (fig. 35 de dicho anexo). La distribución de partículas muestra que los cambios debido a la temperatura de TTR no son significativos en el intervalo de temperaturas entre 30-300 °C para ambos materiales. Sin embargo, al aumentar hasta 600 °C se comienzan a producir cambios en la distribución de partículas relacionados con los cambios en los valores de circularidad.

Con el fin de observar los cambios morfológicos que se dan al aplicar el TTR, se realizó un seguimiento mediante análisis de imagen de las mismas partículas a distintas temperaturas. Las imágenes de esas partículas para la muestra MC-Au-2 (figura 3.50) reflejan que los cambios morfológicos se empiezan a notar a partir de 200 °C, siendo los cambios superficiales más notorios a 300 °C y finalizando a 400 °C donde se observa una disminución de tamaño de partícula. Las formas angulosas que presentan las partículas en la muestra que no ha sido

sometida al TTR se ven modificadas a formas más suaves hasta que esas formas desaparecen conforme aumenta la temperatura.

Por otro lado, cuando dos o más partículas están muy próximas en el material original sin TTR, al ir aumentando la temperatura se va dando el fenómeno de coalescencia entre dichas partículas, originando una nueva partícula. Este fenómeno se puede considerar como una manifestación del modelo conocido como *neck growth rate* [129], utilizado para describir el sinterizado entre dos partículas de igual tamaño. Si la partícula de la figura 1d se siguiese calentando, gradualmente, alcanzaría una forma esférica hasta la fusión total. Este proceso de fusión ha sido estudiado para nanopartículas de 100 nm, llegando a la conclusión de que el primer proceso que afecta a las nanopartículas es un proceso de pre-fusión superficial, para luego ir hacia el interior de las partículas. Este mecanismo no sólo se puede describir para dos partículas como las que se muestran en la figura 3.50, sino que se produce de manera análoga para los cristales de pequeño tamaño que se encuentran adyacentes en la superficie de las partículas cuando comienza el calentamiento.

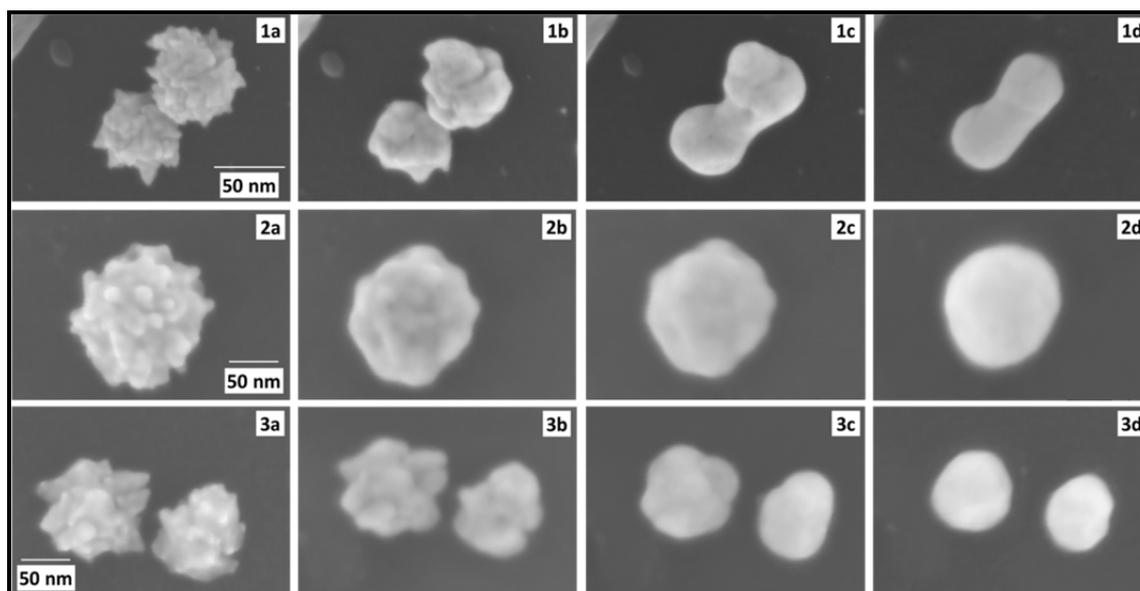


Figura 3.50. Imágenes FE-SEM de partículas de MC-Au-2 antes de TTR (a) y con TTR a 200 °C (b), 300 °C (c) y 400 °C (d).

Se ha realizado un análisis de imagen de las partículas de la serie de imágenes 2a y 3a de la figura 3.50, cuyos datos para CIRC y DF se muestran en la tabla 3.53. Estos resultados muestran cómo el DF disminuye progresivamente conforme aumenta la temperatura, con un descenso más acusado a 300 °C, y cambios más ligeros a 400 °C. Se observa un comportamiento similar para la circularidad, donde ésta aumenta hasta 300 °C y donde ya no se observan cambios notables por encima de esa temperatura.

Tabla 3.53. Evolución de la circularidad y diámetro Feret de partículas de MC-Au-2 a diferentes temperaturas de TTR.

Partícula	Parámetro	30 °C	200 °C	300 °C	400 °C
2	CIRC	0.67	0.80	0.84	0.85
	DF	134	128	112	110
3 (izquierda)	CIRC	0.54	0.68	0.83	0.86
	DF	121	118	102	84
3 (derecha)	CIRC	0.58	0.72	0.83	0.85
	DF	100	98	92	79

Se ha llevado a cabo un estudio similar para determinadas partículas vistas lateralmente (anexo 6.13), mostrando un comportamiento similar en las variaciones de su tamaño al ser sometidas a diferentes temperaturas. Los cambios más importantes se dan a 300 °C y comienzan a observarse a 200 °C. A partir de 300 °C los cambios morfológicos son muy pequeños.

Este estudio se ha repetido para MC-HNO₃-col en dos zonas diferentes, cuyas imágenes se pueden ver en la figura 3.51. En este caso no se han observado cambios morfológicos hasta 100 °C. Además, estas partículas tienden a fundir y a unirse con otras partículas mediante coalescencia, en el rango de temperaturas de 200-300 °C, por lo que los cambios morfológicos de esas partículas se pueden por dar, prácticamente, por finalizados a 300 °C. Las transformaciones descritas para las nanopartículas presentes en MC-HNO₃-col conforme aumenta la temperatura de TTR están asociadas con la destrucción del orden de la red cristalina de las partículas de oro, o lo que es lo mismo, punto de fusión de un sólido. Este hecho puede ser explicado mediante un modelo termodinámico referido a la fusión de *clusters* de oro [130], donde se muestra que el punto de fusión de los *clusters* decrece rápidamente conforme el tamaño de partícula se reduce. Una extrapolación gráfica sugiere que partículas de menos de 2 nm fundirían completamente a 300 °C.

Para entender este proceso, si imaginamos la estructura cúbica cristalina del oro, los átomos en la superficie o los bordes de esa estructura están solo enlazados con otros 5 átomos vecinos como máximo, lo que hace que esos átomos superficiales sean energéticamente menos estables que los átomos que se encuentran completamente coordinados en la red cristalina, por lo que el proceso de fusión comienza en la superficie de la partícula, avanzando hacia el interior de la partícula conforme la partícula funde.

Las partículas de oro de MC-HNO₃-col, que presentan un tamaño promedio de partícula mucho más pequeño que las de MC-Au-2, continuarán fundiendo a temperaturas más altas. Sin embargo, este hecho apenas puede ser apreciado a través de cambios en su forma, ya que

las partículas coloidales de oro ya son inicialmente circulares. La fusión solo se puede observar al darse el fenómeno de coalescencia entre dos partículas muy próximas.

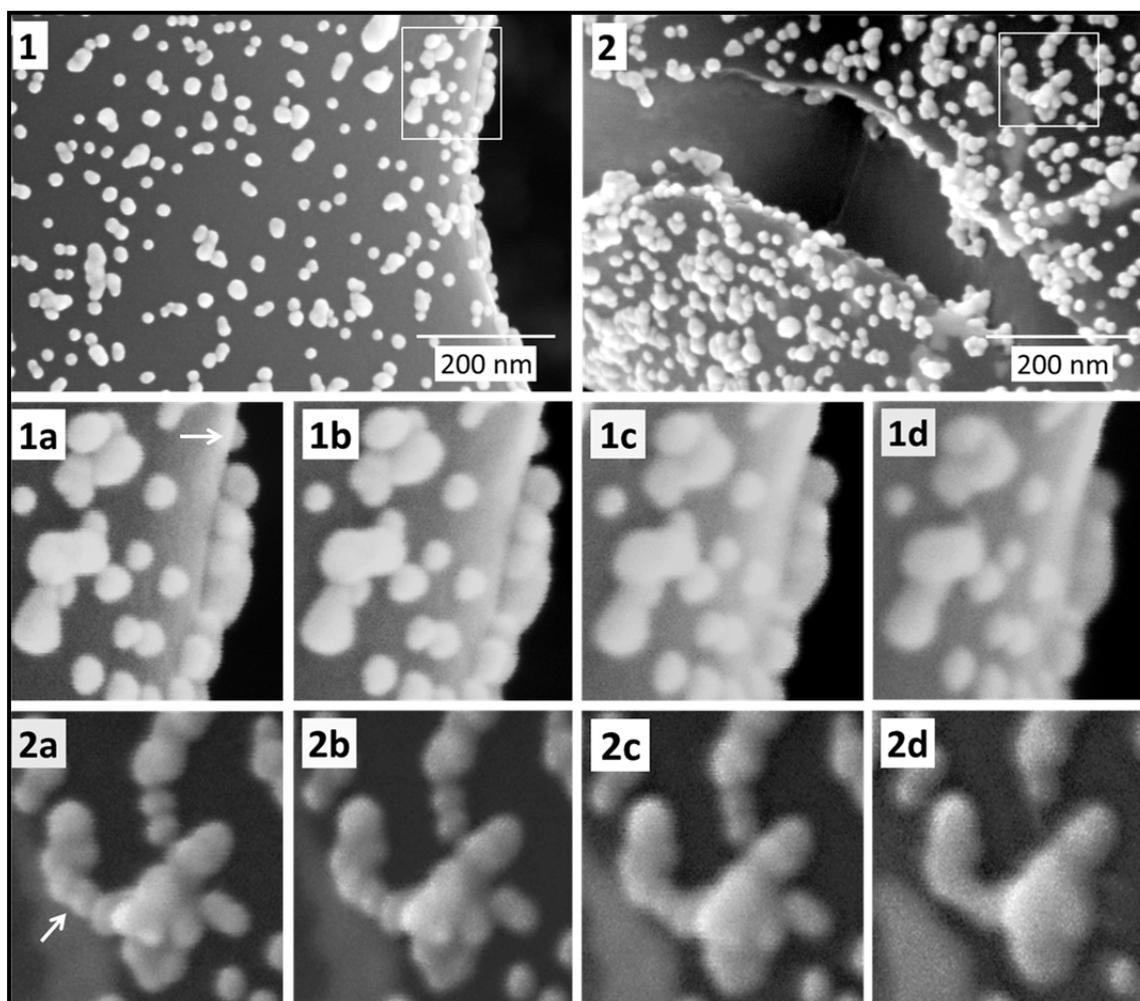


Figura 3.51. Imágenes FE-SEM de partículas de MC-HNO₃-col en dos zonas, antes de TTR (a), a 100 °C (b), 200 °C (c) y 300 °C (d).

A partir de los resultados obtenidos a partir de XPS se ha visto que la mayor parte del oro se ha reducido a 300 °C para ambos materiales, quedando un remanente de oro oxidado de 12.7% para MC-Au-2 y 11.3% de Au para MC-HNO₃-col. Como se ha visto, conseguir que todo el oro estuviese en su estado elemental implicaría doblar la temperatura de curado, con el consiguiente gasto energético que supone.

Por otro lado, se ha visto que, a 300 °C, ambos materiales han sufrido la mayor parte de los cambios morfológicos, especialmente MC-Au-2 y que, a partir de estas temperaturas, los cambios no son significativos. Para los materiales MC-HNO₃-col los cambios morfológicos son menos drásticos ya que las partículas tienen una morfología inicial muy próxima a la más favorable desde un punto de vista energético. Por lo tanto, se decidió fijar la temperatura del tratamiento térmico reductor a 300 °C para ambos materiales.

3.4.3. Estudio mediante DRX

Se llevó a cabo un estudio mediante DRX del material MC-Au-2, con el fin de observar cambios en la estructura cristalina del oro durante el TTR. No se analizaron los materiales MC-HNO₃-col debido a que, al tener un contenido en oro menor que MC-Au-2, presentan una señal muy baja en DRX.

En la figura 3.52 se muestran los difractogramas de la muestra MC-Au-2 obtenidos antes del TTR y después del TTR a 600 °C para comprobar si hay alguna modificación en la estructura cristalina en ese intervalo de temperatura.

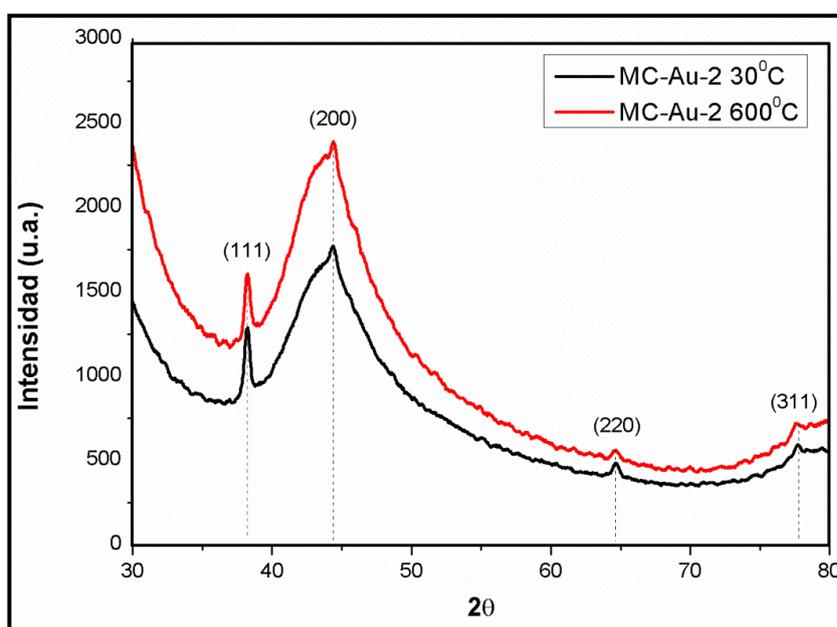


Figura 3.52. Difractogramas correspondientes a la muestra MC-Au-2 antes del TTR y después del TTR a 600 °C.

Se puede observar que en los dos difractogramas se presentan los picos característicos correspondientes al oro, sobre 38,2°, 44,4°, 64,6° and 77,7°, que se corresponden con las facetas de la estructura cúbica del oro centrada en las caras (fcc). A 300 °C el espectro (no mostrado) presenta un perfil idéntico al de las temperaturas expuestas.

Por otro lado, en la tabla 3.54 se muestra el espacio entre planos de difracción para las cuatro facetas presentes en la figura 3.50 antes del TTR, a 300 °C y 600 °C.

Uno de los efectos que podría darse por efecto de la temperatura es un aumento en el parámetro de red del oro debido a la expansión térmica [131]. Sin embargo, en este caso, el oro depositado mantiene su estructura cristalina, como se puede ver en la tabla 3.52 en el rango estudiado de temperaturas de TTR.

Tabla 3.54. Valores obtenidos al medir el espacio entre planos de difracción de la red fcc del oro en MC-Au-2 a distintas temperaturas.

fcc reflections	d (Å)		
	MC-Au 30°C	MC -Au 300°C	MC -Au 600°C
111*	2.352	2.352	2.352
200	2.202	2.202	2.202
220	1.705	1.705	1.705
311	1.577	1.578	1.578

(*) Parámetro de celda calculado para $a = 4,074 \text{ \AA}$.

En resumen, se ha visto que aplicando el TTR a 300 °C la reducción del oro no es completa, siendo necesario alcanzar hasta los 600 °C para obtener la reducción total del oro depositado. Las modificaciones morfológicas más importantes en los materiales obtenidos tanto por reducción directa como por la metodología del oro coloidal se dan en el rango de temperaturas comprendido entre 30-300 °C. Además, no se han producido modificaciones en la estructura cristalina de las partículas de oro por efecto de la temperatura. Por lo tanto, **se decidió fijar la temperatura de curado a 300 °C para todos los materiales** preparados según se ha descrito en 3.3.2, 3.3.3 y 3.3.4.

3.5. Caracterización de los sorbentes

En este apartado se describen los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales descritos en el apartado 3.3: MC-Au-1, MC-Au-2, MC-HNO₃-col, MCOR-Au-1, MCOR-Au-2 y MCOR-HNO₃-col. Las técnicas utilizadas vienen descritas en el apartado 2.3.2.

3.5.1. Caracterización mediante ICP-OES

Previamente a la determinación del contenido de Au, los diferentes materiales se deben adecuar para el análisis tal y como se explica en el apartado 2.3.2.2. Cada material se estudió por duplicado expresando los resultados como cantidad de oro en función del peso del soporte y porcentaje de oro en el soporte. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.55. Un aspecto a destacar son las similares cantidades de oro obtenidas entre los MC-Au-2 y los MC-HNO₃-col a pesar de la diferencia en la distribución y tamaño de partículas entre ambas, como se verá posteriormente en el análisis de tamaño de partículas.

Tabla 3.55. Cantidades de oro determinadas por ICP para los distintos materiales.

SopORTE	Concentración (mg Au/g soporte)	Promedio (mg Au/g soporte)	Porcentaje (% p/p)	Promedio (% p/p)
MC-Au-1	1.14	1.09	0.11	0.11
	1.04		0.10	
MC-Au-2	0.45	0.50	0.05	0.05
	0.54		0.05	
MC-HNO ₃ -col	0.37	0.36	0.04	0.04
	0.37		0.04	
MCOR-Au-1	1.41	1.49	0.14	0.15
	1.57		0.16	
MCOR-Au-2	0.41	0.42	0.04	0.04
	0.42		0.04	
MCOR-HNO ₃ -col	0.52	0.48	0.05	0.05
	0.43		0.04	

3.5.2. Caracterización mediante SEM-EDX

La determinación del porcentaje de oro mediante SEM-EDX se llevó a cabo por duplicado mediante dos metodologías distintas, el análisis de área y el análisis en línea, tal y como se describen en el apartado 2.3.2.1.

3.5.2.1. Análisis de áreas

El análisis de área se basa en la determinación del porcentaje de oro en siete áreas a lo largo de dos canales, uno interno (CI) y otro externo (CE). Los resultados se muestran en la tabla 3.56. De igual manera que se ha visto en los ensayos de ICP, el análisis por EDX muestra que el porcentaje de oro es muy similar para los materiales Au-2 y Au-col, a pesar de presentar distribuciones de oro diferentes, como se verá posteriormente.

Se puede observar la homogeneidad en el porcentaje de oro promedio depositado para los diferentes materiales. En todos ellos se muestra una disminución de la cantidad de oro depositado en el centro de los canales, a pesar de haber hecho pasar la disolución de oro en ambos sentidos en todas las metodologías utilizadas.

Al comparar canales de un mismo material, se aprecia que no hay canales más favorecidos en la deposición de oro entre canales exteriores (CE) e interiores (CI). Por otro lado, en el estudio de los sorbentes MCOR, se aprecia una mayor cantidad de oro depositado en los extremos con respecto al centro. Este hecho está relacionado con la metodología de impregnación de resina en los soportes MCOR, como se ha explicado en el apartado 3.1.1 de caracterización de soportes.

Tabla 3.56. Medidas EDX (% Au) de los materiales MC y MCOR.

MC-Au-1				MC-Au-2				MC-HNO ₃ -col			
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
6.9	6.8	7.2	6.5	2.0	2.4	1.9	1.8	1.8	1.8	1.6	1.8
5.9	6.4	6.4	5.8	1.2	1.5	1.4	1.1	1.6	1.4	1.4	1.4
4.5	4.7	4.7	4.6	1.0	0.7	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1
2.8	2.8	3.2	2.5	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9
4.6	4.4	4.7	4.2	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.1	1.4	1.1
5.8	5.2	6.6	5.0	1.8	1.3	1.4	1.4	1.7	1.6	1.7	1.6
6.5	6.2	7.2	6.2	2.2	1.4	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.9
5.3*	5.2*	5.6*	5.0*	1.5*	1.3*	1.4*	1.3*	1.5*	1.4*	1.4*	1.4*
MCOR-Au-1				MCOR-Au-2				MCOR-Au-col			
CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE	CI	CE
17.8	18.4	17.5	18.6	2.7	2.5	3.2	2.5	1.8	1.8	1.6	1.8
15.4	17.6	15.8	17.4	2.4	2.1	2.8	2.1	1.6	1.4	1.4	1.4
12.8	14.5	11.2	14.1	2.1	1.9	2.1	2.0	1.2	1.1	1.2	1.1
9.8	11.1	9.5	11.4	1.1	1.0	1.5	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9
11.4	15	11.9	15.6	1.4	1.4	1.9	1.9	1.4	1.1	1.4	1.1
15.2*	17.1*	16.4*	16.8*	2.1*	2.0*	2.4*	2.1*	1.7*	1.6*	1.7*	1.6*

*Promedio del contenido en oro a lo largo del canal.

Además de los canales, se estudiaron las áreas en las secciones de los extremos de cada material Au-1 y Au-2. Estos valores se muestran en la tabla 3.57 junto con los valores obtenidos en el extremo y en el centro del interior de los canales.

Tabla 3.57. Medidas EDX (% Au) correspondientes a diferentes zonas.

Material	Extremo	Final	Mitad
MC-Au-1	5.6	5.4	5.6
MC-Au-2	2.8	1.5	1.0
MCOR-Au-1	13.3	17.1	12.1
MCOR-Au-2	9.0	2.8	2.4

El porcentaje de oro obtenido para los materiales Au-1 es muy similar al obtenido en el análisis de área. Para los Au-2, la cantidad de oro es mayor en los extremos que en las zonas a lo largo de los canales. Este hecho se explica en base a la metodología de preparación, ya que en los sorbentes Au-1 se está pasando constantemente disolución fresca por el soporte, mientras que en los Au-2 la disolución de oro está la mayor parte del tiempo en pausa. Durante el tiempo de parada los extremos del soporte presentan una superficie pequeña en comparación con el volumen del frente de disolución que llega, lo que da lugar a altos porcentajes de oro.

3.5.2.2. Análisis en línea

Las distribuciones obtenidas mediante el análisis en línea son similares a las obtenidas en el análisis de área, como se puede ver en la figura 3.53.

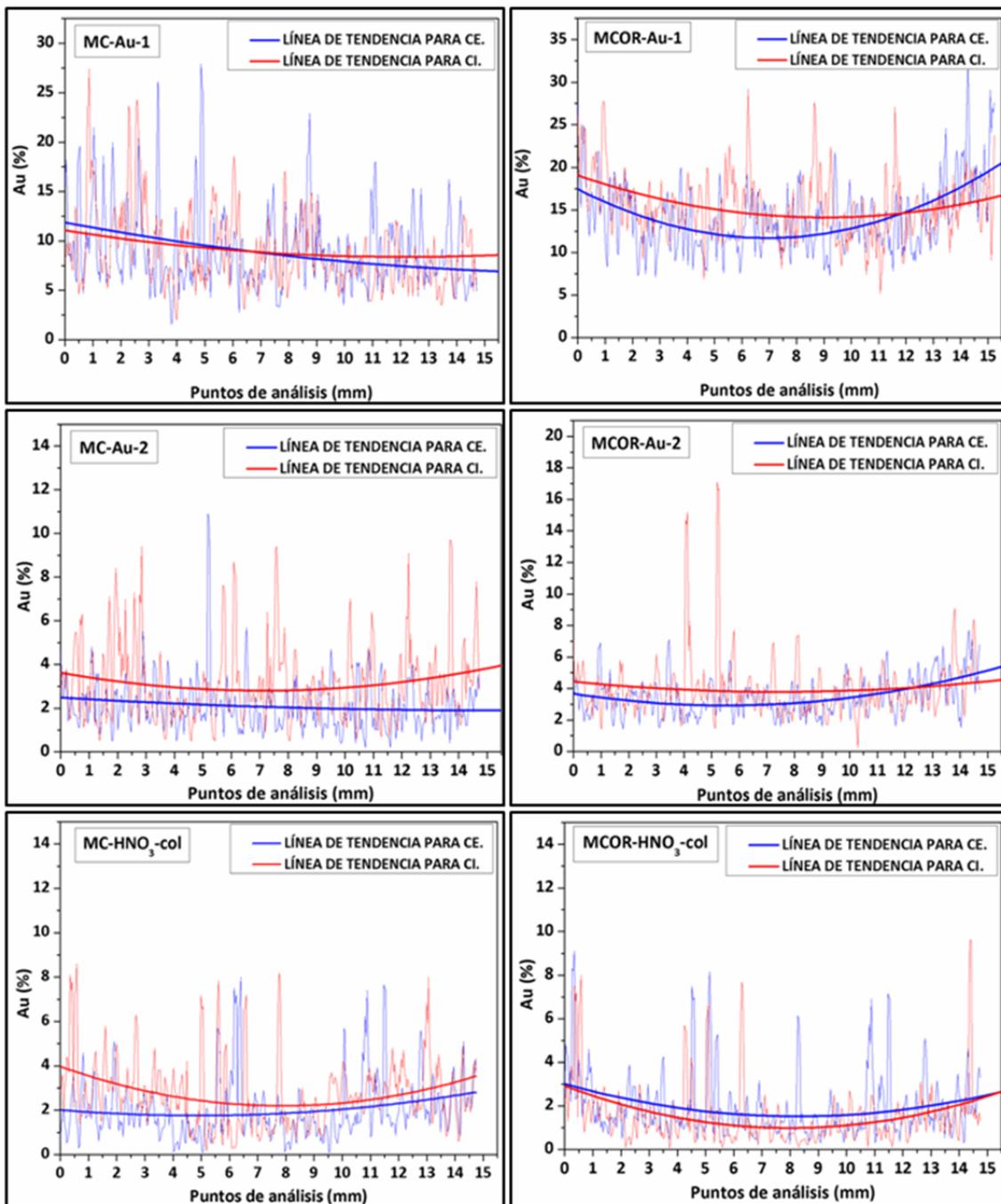


Figura.3.53. Medidas EDX (% Au) del análisis en línea de los diferentes materiales.

Los sorbentes MC presentan una distribución homogénea a lo largo de los canales en comparación con los MCOR, en particular los MCOR-Au-1, que presentan cantidades más altas de oro en los extremos de los canales debido a la mayor cantidad de material carbonoso depositado.

En la figura 3.54 se muestra un tramo del sorbente MCOR-Au-1. Estos valores del análisis en línea presentan un aspecto tan irregular debido a las diferencias en el contenido en oro entre puntos vecinos. Un porcentaje alto en oro indica que en ese punto de análisis existe una

acumulación de partículas de oro, mientras que bajas cantidades de oro coinciden normalmente con agujeros donde la disolución de oro tiene difícil acceso y la deposición de oro se da en menor medida. Las cantidades de oro promedio calculadas en los canales interno y externo se muestran en la tabla 3.58.

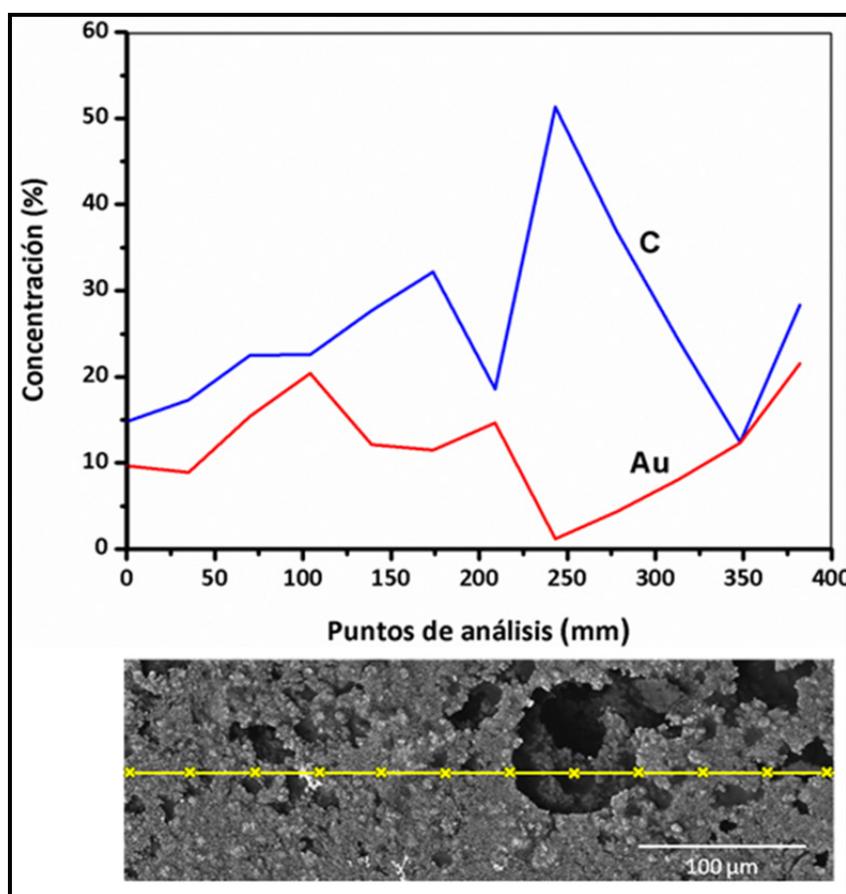


Figura 3.54. Medidas EDX (% Au y % C) en el tramo de un canal para MCOR-Au-1.

Tabla 3.58. Medidas EDX (% Au) promedio correspondientes a los canales interno (CI) y externos (CE) de los sorbentes.

Material	CI	CE
MC-Au-1	8.9	9.1
MC-Au-2	2.3	3.1
MC-HNO ₃ -col	1.7	1.9
MCOR-Au-1	15.0	16.4
MCOR-Au-2	3.4	4.0
MCOR-HNO ₃ -col	1.9	1.5

3.5.3. Caracterización mediante microscopía SEM

El estudio de las partículas de oro depositadas en cada sorbente preparado mediante la metodología de reducción directa se ha realizado mediante microscopía SEM.

En las figuras 3.55, 5.56, 3.57 y 3.58 se muestran las imágenes de zonas particulares para los cuatro sorbentes MC-Au-1, MCOR-Au-1, MC-Au-2 y MCOR-Au-2, respectivamente. En este apartado no se muestran imágenes correspondientes a los sorbentes Au-col debido a que no son visibles mediante esta técnica por el pequeño tamaño que presentan las partículas coloidales.

Las imágenes a de cada una de las figuras muestran la distribución de partículas en áreas de los canales tomadas con electrones retrodispersados (BSE), mientras que las imágenes b son las mismas áreas que las imágenes a, pero obtenidas con electrones secundarios (SE). Las imágenes correspondientes a los sorbentes Au-1 se tomaron a 1000 aumentos mientras que las correspondientes a Au-2 se tomaron a 2000 aumentos. Debido a que no se apreciaban diferencias entre BSE y SE, el resto de las imágenes se tomaron utilizando SE, ya que se obtiene una mayor información acerca de la textura superficial del material.

A la vista de las imágenes se puede apreciar que la superficie de los sorbentes preparados a partir de los soportes MC es bastante irregular, presentando agujeros o cavidades de entre 7-20 μm de diámetro. A la hora de depositarse las partículas, lo hacen en las zonas más accesibles del soporte MC. Dependiendo de la profundidad de los agujeros ($>15 \mu\text{m}$), la deposición no tiene lugar en el interior o es testimonial.

Los sorbentes MCOR presentan menos agujeros en su superficie que los soportes MC, debido a la metodología de preparación, dando lugar a distribuciones de oro más homogéneas. Sin embargo, no se puede evitar la presencia de cavidades que presentan diámetros de entrada/apertura de hasta 40 μm . En estos agujeros se produce el mismo efecto que el observado en los soportes MC, donde la presencia de partículas de oro es menor conforme se va hacia el interior del agujero. En las imágenes c y d se muestra en detalle este comportamiento, donde los soportes MCOR presentan agujeros menos profundos; en estos casos la deposición de oro tiene lugar con partículas mucho más pequeñas depositadas en superficie. Con el fin de ofrecer más en detalle la disminución de la deposición de oro en los agujeros, en las imágenes e-f se muestran cavidades de los diferentes materiales indicando con una doble flecha el sentido de flujo de la disolución a lo largo de los canales.

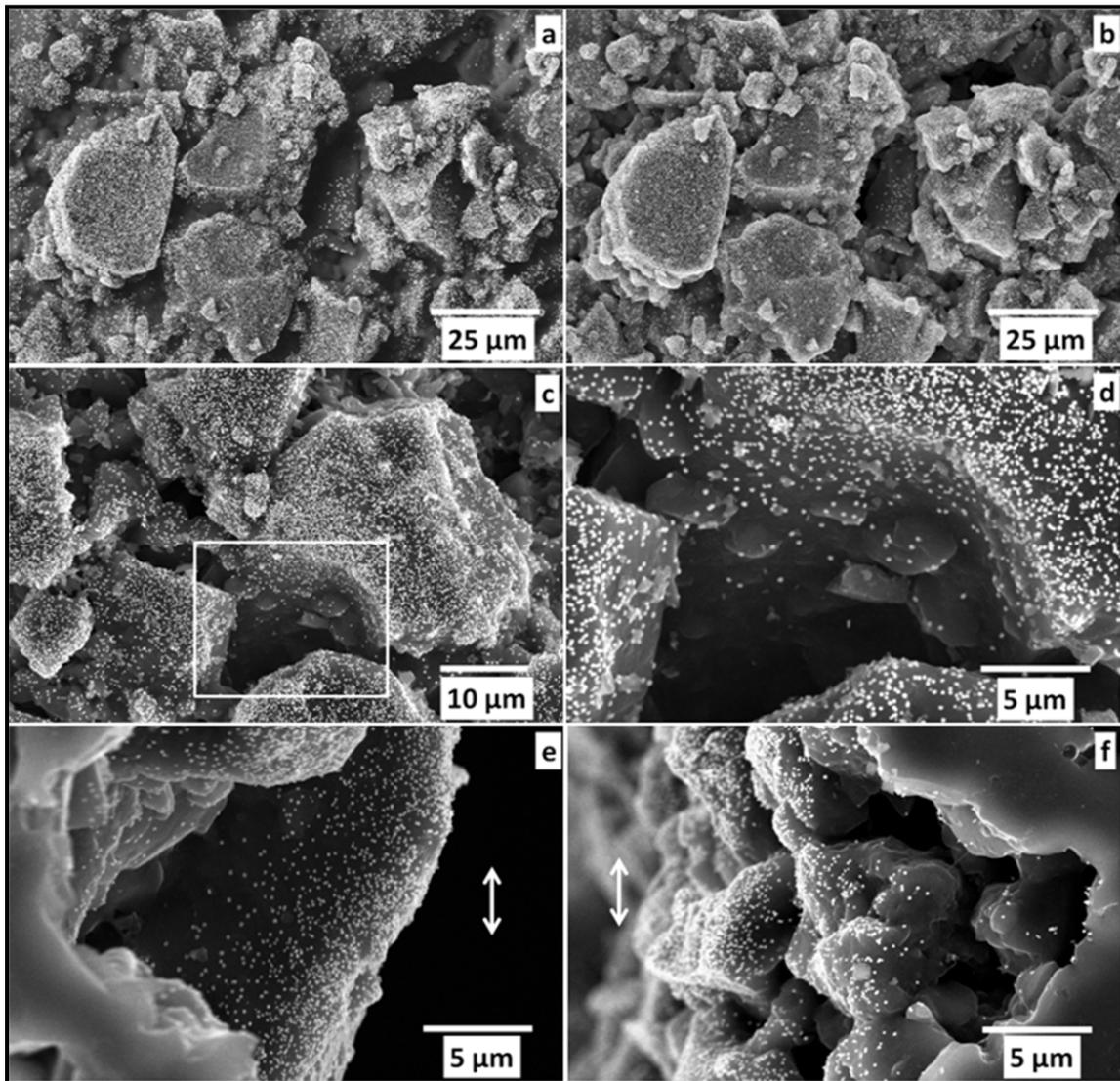


Figura 3.55. Imágenes SEM para MC-Au-1: Las imágenes a y b se tomaron con electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente. El resto de las imágenes se tomaron con electrones secundarios; la imagen d corresponde al área detallada en la imagen c de la superficie de los canales, mientras que las imágenes e y f se corresponden con un corte transversal del monolito.

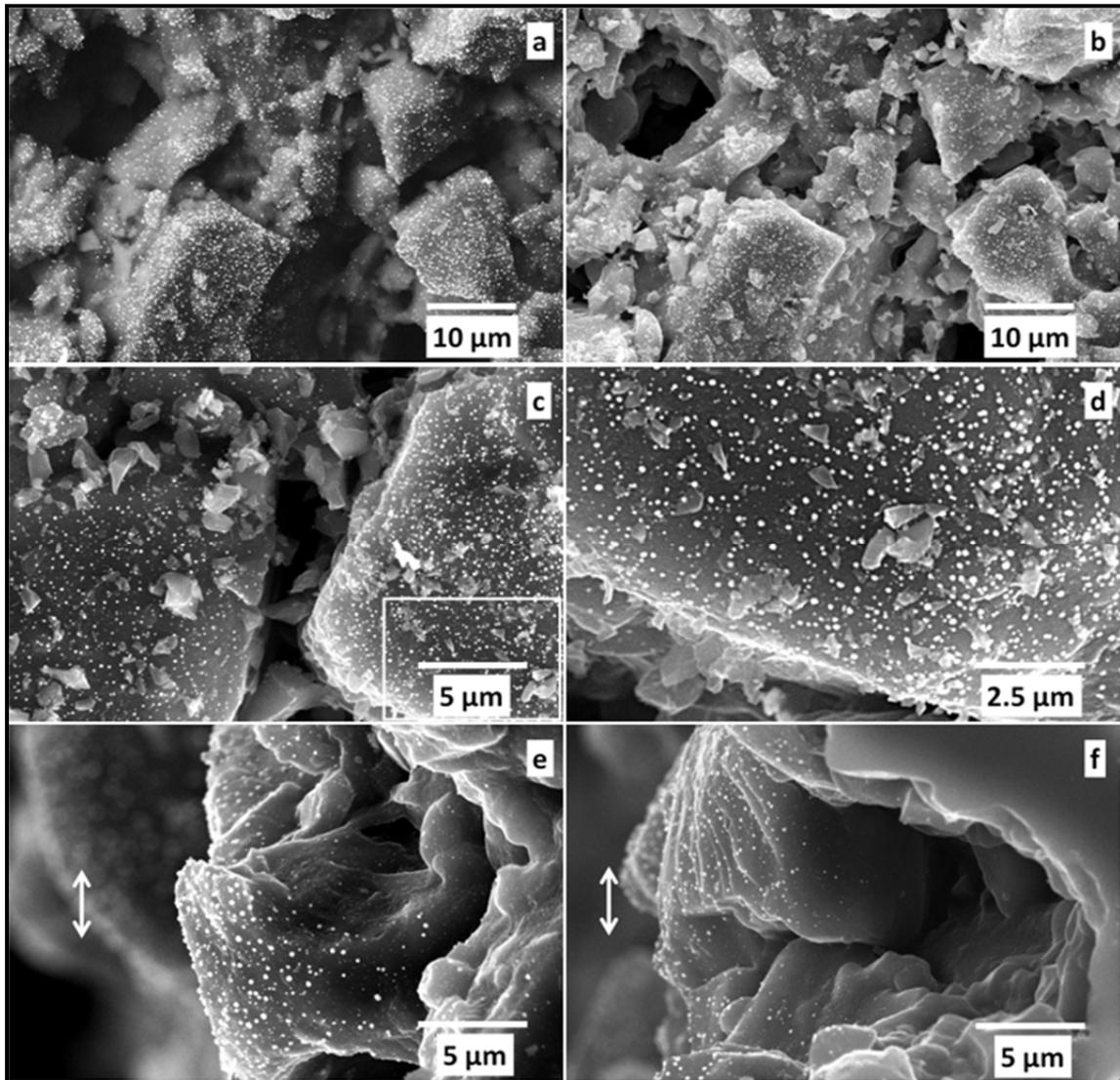


Figura 3.56. Imágenes SEM para MC-Au-2: Las imágenes a y b se tomaron con electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente. El resto de las imágenes se tomaron con electrones secundarios; la imagen d corresponde al área detallada en la imagen c de la superficie de los canales, mientras que las imágenes e y f se corresponden con un corte transversal del monolito.

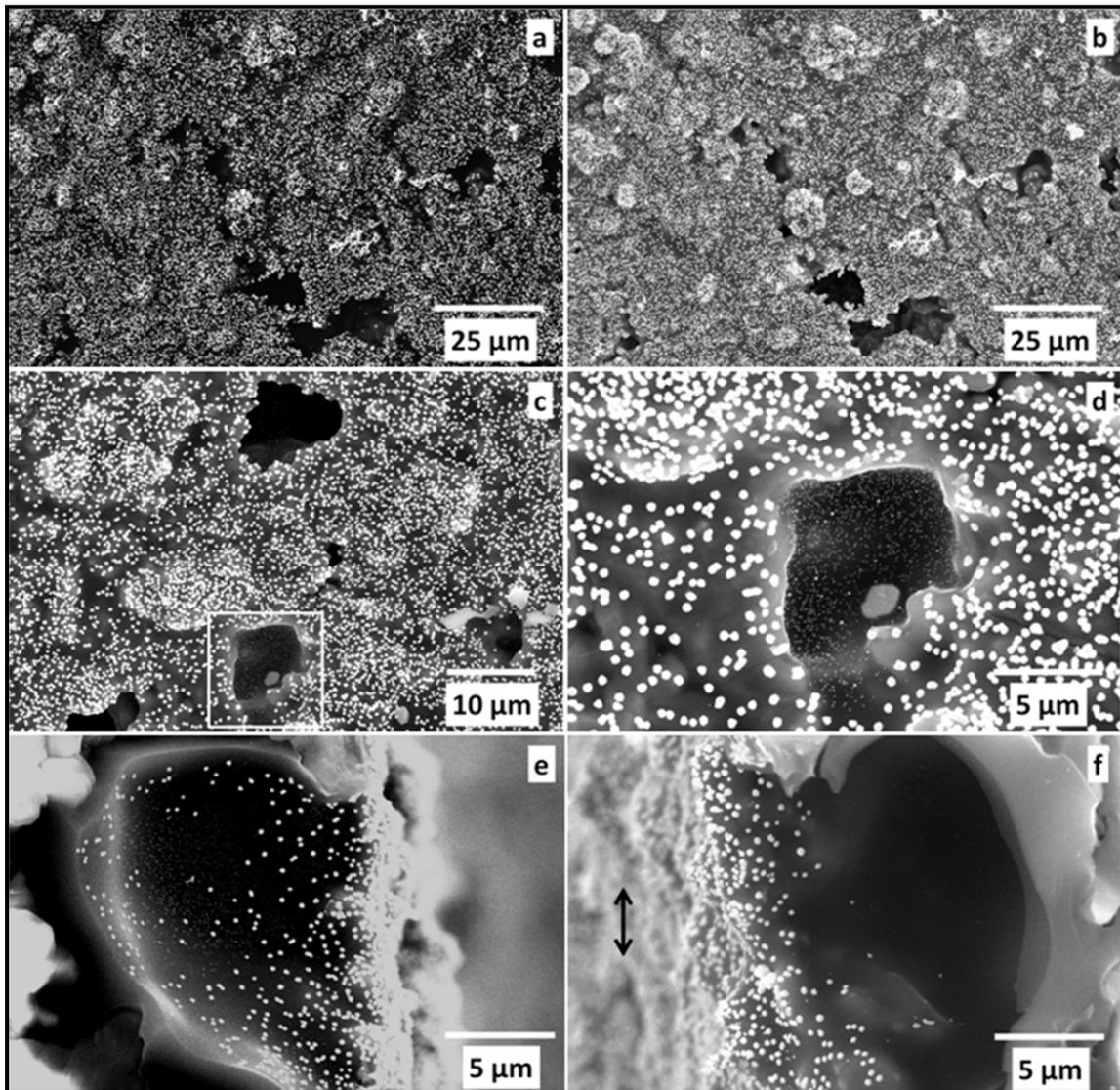


Figura 3.57. Imágenes SEM para MCO-Au-1: Las imágenes a y b se tomaron con electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente. El resto de las imágenes se tomaron con electrones secundarios; las imágenes c y d corresponden a áreas detalladas de la superficie de los canales, mientras que las imágenes e y f se corresponden con un corte transversal del monolito.

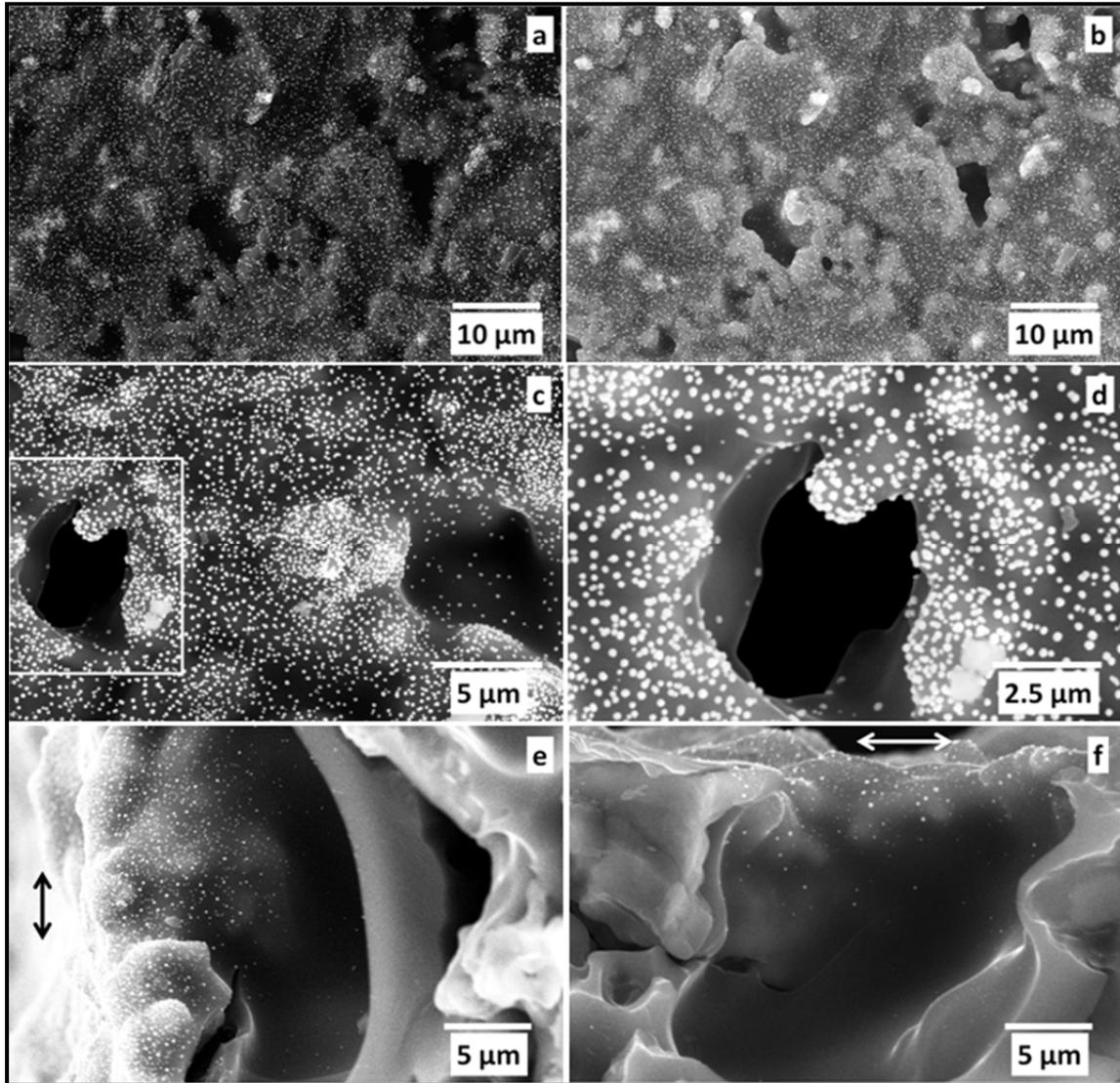


Figura 3.58. Imágenes SEM para MCOR-Au-2: Las imágenes a y b se tomaron con electrones retrodispersados y secundarios respectivamente. El resto de las imágenes se tomaron con electrones secundarios; la imagen d corresponde al área detallada en la imagen c de la superficie de los canales, mientras que las imágenes e y f se corresponden con un corte transversal del monolito.

En el caso de los sorbentes MC, para los agujeros con una buena accesibilidad, con tamaños de más de $15\ \mu\text{m}$, es difícil encontrar partículas a profundidades mayores de $15\ \mu\text{m}$ para MC-Au-1 y de $10\ \mu\text{m}$ para MC-Au-2. Cuando el tamaño de la entrada de la cavidad es menor de $15\ \mu\text{m}$, no se encuentran nanopartículas más allá de $5\ \mu\text{m}$ de profundidad en ambos sorbentes.

El estudio de los sorbentes MCOR-Au-1 y MCOR-Au-2 muestra que la presencia de partículas está limitada hasta una profundidad de $10\ \mu\text{m}$. En particular, para el sorbente MCOR-Au-1 se puede observar que el tipo de partículas depositadas en el interior de los agujeros es de menor tamaño que el depositado en la superficie (fig. 3.57 e), tal y como se había comentado previamente.

Con el fin de estudiar también en sección la deposición de oro sobre la superficie de los soportes, se tomaron imágenes del material MCOR-Au-1 a partir de cortes de los monolitos embutidos en resina, como se muestra en la figura 3.59.

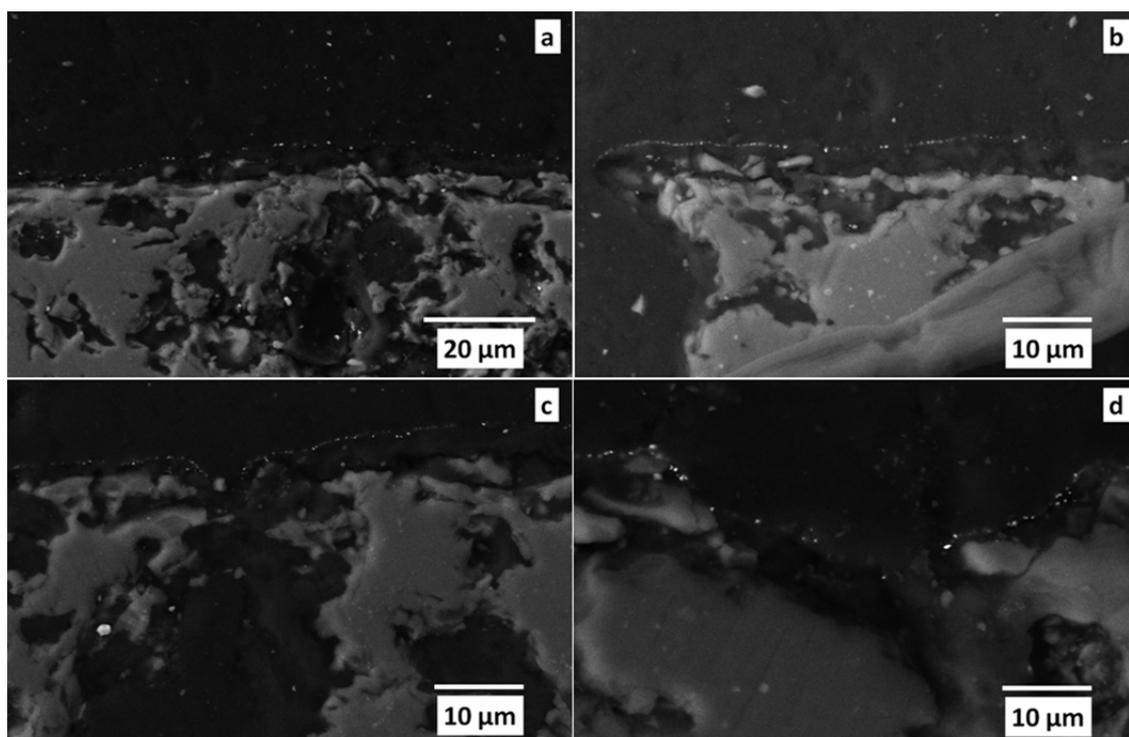


Figura 3.59. Imágenes SEM de diferentes zonas del material MCOR-Au-1 embutido en resina.

En la imagen (a) se muestra cómo se ha depositado regularmente el oro a lo largo de la superficie carbonosa, en la imagen (b) se muestra la deposición regular de las partículas hasta llegar a una cavidad donde no ha tenido lugar la deposición debido a la profundidad de la cavidad ($10\ \mu\text{m}$); sin embargo, en las imágenes (b) y (c) se puede apreciar cómo al ser cavidades de menor profundidad ha tenido lugar la deposición en el interior de la cavidad.

A la vista de las imágenes obtenidas, en la deposición de oro en las cavidades de los soportes se debe tener en cuenta que:

- La deposición de oro en las cavidades de los soportes (MC y MCOR) depende del diámetro de entrada y la profundidad de los mismos.
- La velocidad de flujo utilizada en la preparación de los distintos materiales no consigue hacer entrar la disolución de oro en la totalidad del interior de algunas cavidades.

3.5.4. Caracterización mediante microscopía FE-SEM

En este apartado se muestran los resultados correspondientes al análisis de partículas a partir de imágenes de microscopía FE-SEM para caracterizar con más detalle la distribución de las partículas de oro depositadas.

El análisis de imagen de los materiales se ha realizado a partir de la observación de un gran número de micrografías, utilizando el *software* Image J. Las micrografías se tomaron exclusivamente en las zonas planas de los materiales. El área recubierta, la circularidad y la distribución de tamaños de partícula a partir del diámetro Feret se han calculado utilizando las condiciones descritas en el apartado 2.3.2.4.

En la figura 3.60, se muestran ejemplos del tipo de imágenes utilizadas para realizar en análisis de partículas para cada sorbente.

A la hora de realizar el análisis de las partículas, uno de los problemas es la diferenciación de partículas verdaderas de las partículas que, o provienen de artefactos electrónicos y se podrían confundir con partículas de muy pequeño tamaño, o partículas originadas por agregación de partículas más pequeñas. El fenómeno de coalescencia entre partículas es mucho más acusado en los sorbentes Au-1 debido al tratamiento térmico reductor.

Los artefactos electrónicos se han eliminado imponiendo restricciones de tamaño, no analizándose aquellas partículas que tengan un diámetro Feret de menos de 5 nm. Las agregaciones de partículas se eliminan del análisis de imagen utilizando criterios de circularidad.

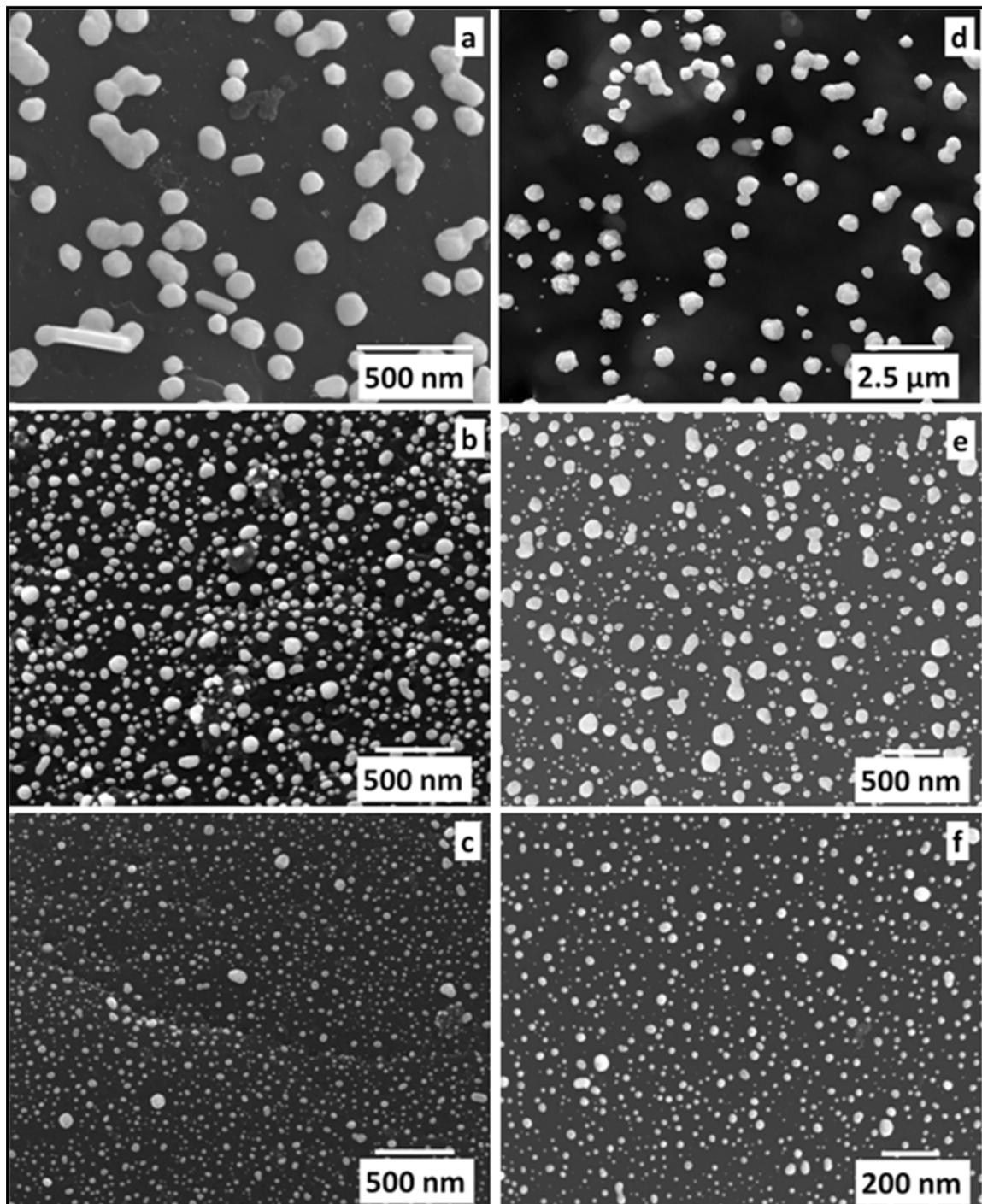


Figura 3.60. Imágenes FE-SEM utilizadas para el análisis de partículas: MC-Au-1 (a), MC-Au-2 (b), MC-HNO₃-col (c), MCOR-Au-1 (d), MCOR-Au-2 (e) y MCOR-HNO₃-col (f).

Los resultados obtenidos en el análisis de partículas de los distintos materiales se muestran en la tabla 3.59.

El área recubierta proporciona una idea acerca de la cantidad de oro depositado en la superficie de los canales pero no proporciona una cantidad absoluta. Esto es debido a que el análisis de imagen sólo tiene en consideración el área recubierta por la superficie de las partículas.

Tabla 3.59. Resultados del análisis de imagen para cada material.

Material	N.º partículas	Área recubierta (%)	Circularidad	Diámetro Feret (nm)
MC-Au-1	286	22.5	0.86	23*
MC-Au-2	702	19.6	0.96	46
MC-HNO ₃ -col	1217	16.5	0.98	29
MCOR-Au-1	461	24.1	0.91	375
MCOR-Au-2	1115	19.2	0.98	61
MCOR-HNO ₃ -col	1327	16.0	0.98	34

* El diámetro es de 173 nm si las partículas menores de 10 nm se excluyen, ya que solo representan un 2% del área recubierta por las partículas individuales.

Al estudiar las partículas de los sorbentes preparados mediante reducción directa, vistas desde su sección transversal, su forma puede ser comparada a una cubierta esférica con diferentes relaciones en volumen (V)/área superficial (A) para los sorbentes Au-1 y Au-2. Para calcular V y A, se han utilizado dos nuevos parámetros, el diámetro (D) y la altura (h), en varias partículas vistas desde su sección transversal. El procedimiento para medir los valores de D y h se muestra en la figura 3.61. Una vez obtenidos dichos parámetros, se debe tener en consideración que una semiesfera presenta una relación D/h=2. Los valores obtenidos para las partículas estudiadas presentan valores de D/h en el intervalo 2.3-2.1, próximos a los de la semiesfera, con la excepción del sorbente MC-Au-2 que presenta una relación D/h de 3.0 lo que indica que las partículas son más aplanadas.

Los valores V/A calculados como un promedio de los valores obtenidos para cada material son: 87 nm (MC-Au-1), 27 nm (MC-Au-2), 74 nm (MCOR-Au-1) y 33 nm (MCOR-Au-2). Estos resultados sugieren que, a igualdad de área recubierta, la cantidad de oro en los materiales Au-1 es significativamente mayor.

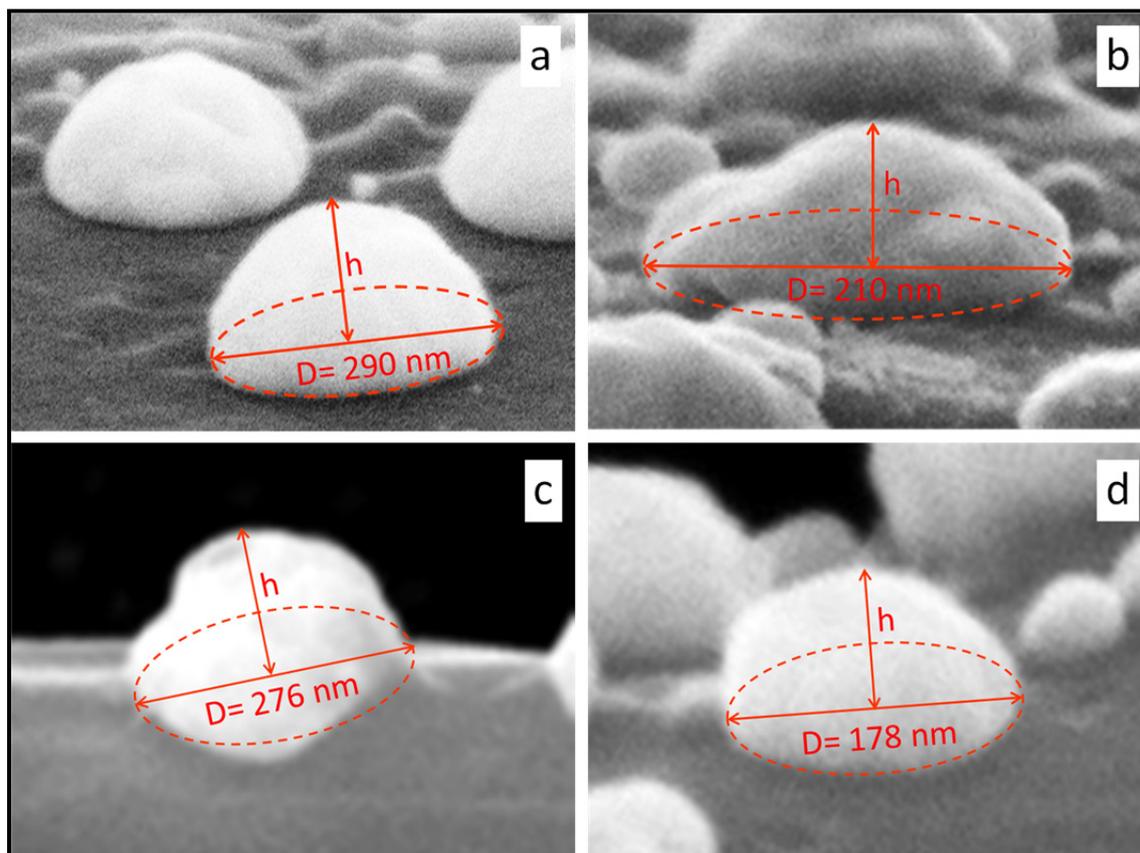


Figura 3.61. Imágenes FE-SEM de partículas vistas desde sección transversal para los materiales MC-Au-1 (a), MC-Au-2 (b), MCOR-Au-1 (c) y MCOR-Au-2 (d).

La distribución de tamaños de partícula y áreas se muestra en la figura 3.62 para los seis sorbentes estudiados. Los intervalos de tamaño utilizados en la representación gráfica son diferentes para alguno de los materiales, con el fin de mostrar la variabilidad de la distribución de cada uno de los sorbentes.

Los sorbentes MC-Au-1 presentan una distribución irregular de tamaño de partículas, ya que la mayoría de las partículas (94%) se encuentran por debajo de 50 nm. Sin embargo, estas partículas solo representan un 7% del área total recubierta. Por otro lado, las partículas mayores de 200 nm para este material representan un 2% del número total de partículas y, sin embargo, representan un 60% del área recubierta.

Si se considera la distribución de partículas, parece ser que la deposición de oro tiene lugar en varios puntos de la superficie del soporte; sin embargo, sólo unos puntos específicos más favorecidos dan lugar a partículas de mayor tamaño. Como ya se ha mencionado en el apartado de cinética de reacción, existen determinados puntos donde la reacción de reducción está más favorecida. Esta distribución está relacionada con la metodología de preparación,

donde la disolución de oro se hace pasar de forma continua, permitiendo a esos puntos más favorecidos generar partículas de gran tamaño.

En el caso de los sorbentes MC-Au-2 se puede observar en la figura 3.62 unas distribuciones de tamaños similares al considerar distribución de tamaños de partículas y porcentajes de área recubierta. Esta distribución también es resultado de la metodología aplicada. En este caso, se alternan pausas de 5 minutos con renovaciones de un minuto, lo que da lugar a que la disolución de oro en el interior de monolitos se consuma durante el tiempo de pausa. En estas condiciones, la mayor capacidad de reducción en puntos favorecidos no es un factor determinante en la formación de partículas, lo que da lugar a una distribución mucho más uniforme.

La distribución de tamaños de partícula en los sorbentes MCOR-Au-1 es similar a la de MC-Au-1, excepto que para el sorbente MCOR-Au-1 apenas aparecen partículas de pequeño tamaño. Parece ser que, en este caso, a pesar de hacer fluir la disolución de oro constantemente, la deposición de oro sólo tiene lugar en los puntos más favorecidos, dando lugar a partículas más grandes que en MC-Au-1.

Los sorbentes MCOR-Au-2 presentan una distribución similar a MC-Au-2, como se deduce de la figura 3.62, ya que la metodología de preparación es similar, con lo que no se originan tantas diferencias entre los puntos más favorecidos del resto.

Finalmente, los sorbentes basados en oro coloidal presentan una distribución muy similar para ambos materiales, como cabría esperar, ya que el tamaño de partícula viene marcado por la metodología de preparación, es decir, las partículas se han formado previamente a la deposición sobre los soportes.

En el análisis de partículas solo se han considerado las partículas vistas desde un punto de vista cenital mostrando las partículas con una forma aproximadamente circular. Para obtener una información mucho más completa acerca de la geometría de las partículas, se tomaron imágenes de las partículas desde un punto de vista transversal como se puede ver en la figura 3.63.

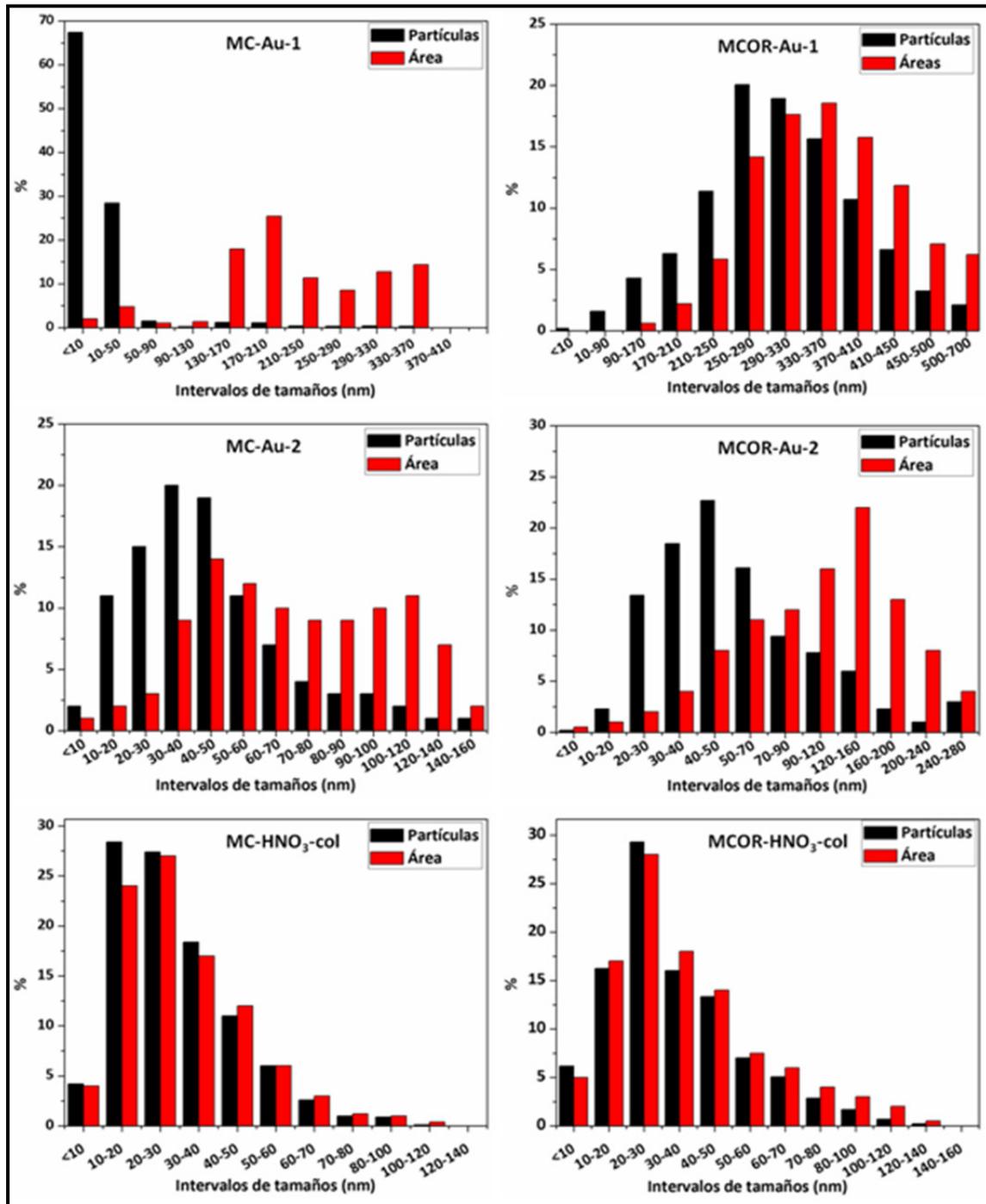


Figura 3.62. Distribución del porcentaje de partículas y área recubierta para los distintos materiales.

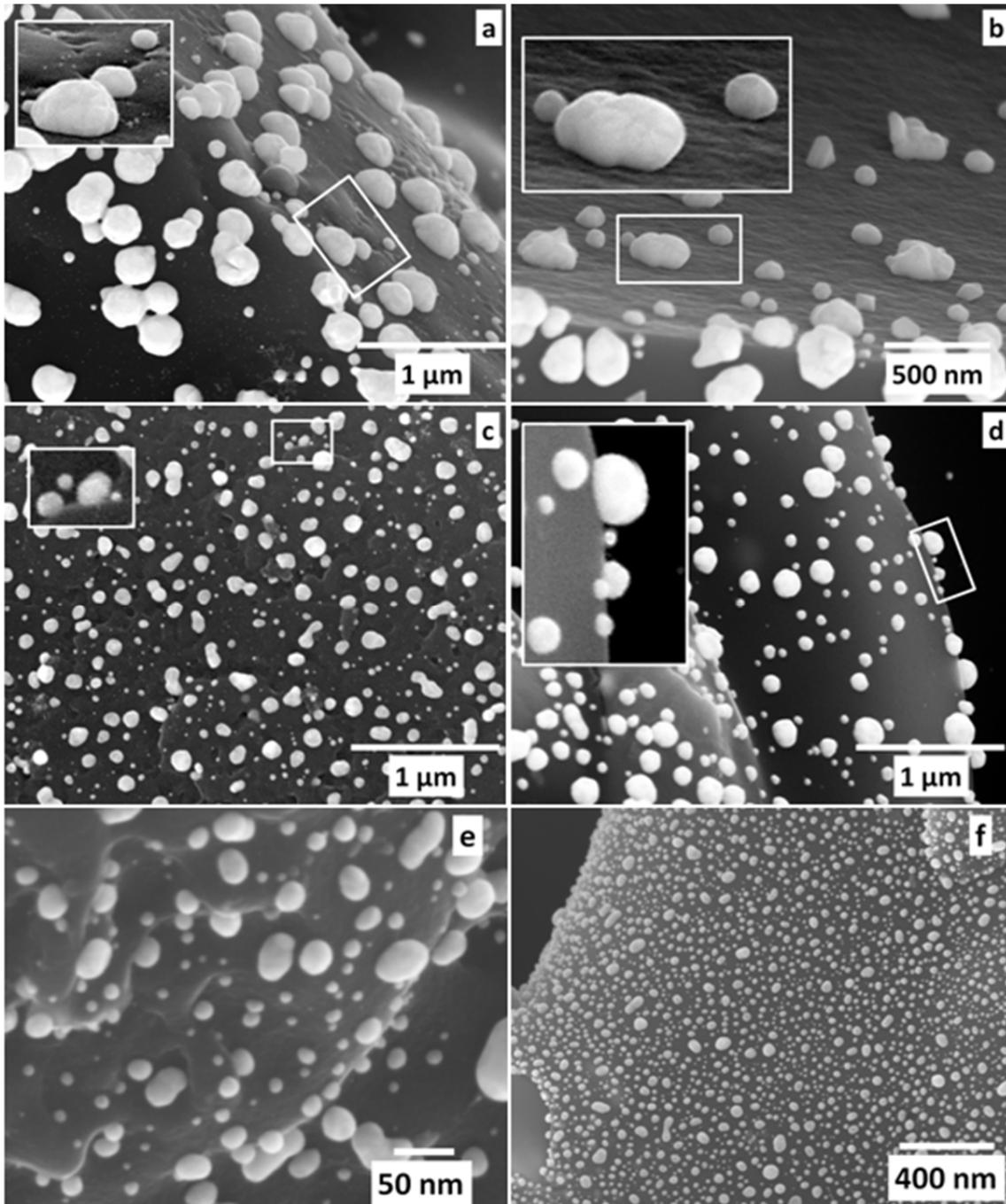


Figura 3.63. Imágenes FE-SEM de las nanopartículas desde un punto de vista transversal: MC-Au-1 (a), MCOR-Au-1 (b), MCOR-Au-2 (c), MCOR-Au-2 (d), MC-HNO₃-col (e) y MCOR-HNO₃-col (f).

Las imágenes tomadas muestran que las partículas de oro más grandes se asemejan a un cono truncado, aproximándose a la forma de una semiesfera, mientras que las partículas más pequeñas (<40 nm) presentan una forma muy próxima a la de la esfera. Las partículas seleccionadas para MC-Au-1 muestran que las partículas comprendidas entre 90 a 270 nm se encuentran en intervalos de circularidad entre 0.8 y 0.9 nm. De manera análoga sucede para el sorbente MCO-Au-1, las tres partículas seleccionadas presentan circularidades de 0.8, 0.9 y 1. La mayoría de las partículas de los sorbentes Au-2 muestran tamaños menores con altas circularidades (>0.9) mientras que las partículas más pequeñas se asemejan a esferas con circularidades entre 0.98-1. Los sorbentes Au-col también presentan tamaños similares, con circularidades por encima de 0.98, debido a que las partículas se depositan con una forma esférica debida a la metodología de partida.

La deposición en las cavidades de los soportes se ha estudiado más detenidamente mediante microscopía FE-SEM. En las figuras 3.64, 3.65 y 3.66 se muestran diferentes zonas de los materiales Au-1, Au-2, y -col, respectivamente, a distintos aumentos.

Las imágenes de la figura 3.64 (a) y (b) muestran cómo en los agujeros o cavidades la deposición tiene lugar en menor medida que en la superficie del soporte, disminuyendo la presencia de partículas conforme se profundiza hacia el interior del agujero. Las imágenes (c) y (d) muestran casos donde la deposición en el interior de los agujeros da lugar a la deposición de partículas de menor tamaño debido al hecho de que no llega la disolución tan concentrada hacia el interior de las cavidades debido a que la velocidad de flujo es incapaz de introducir la disolución completamente y la deposición no tiene lugar en igual medida que en zonas más accesibles. Las imágenes (e) y (f) muestran imágenes de las partículas a mayores aumentos, a 100000 y 40000 aumentos, respectivamente.

La deposición de los agujeros en los sorbentes Au-2 sigue la misma tendencia que la descrita para los materiales Au-1, dando lugar a una disminución del número de partículas en agujeros hacia el interior de los agujeros como se puede ver en las imágenes (a), (b), (c) y (d) de la figura 3.65. En las imágenes (e) y (f), se muestran las partículas depositadas a mayores aumentos, 250000 y 100000 aumentos, respectivamente.

En los sorbentes Au-col, la deposición en las cavidades difiere de la de los materiales preparados mediante reducción directa, ya que la disminución que se produce hacia el interior de los agujeros no es tan acusada, probablemente debido a que el mecanismo de deposición es distinto. En este caso, el oro elemental se deposita directamente y no es necesaria la generación de un gradiente para que tenga lugar la reducción del oro como se puede ver en las

imágenes (a) y (b) de la figura 3.66. En el resto de las imágenes se puede apreciar la morfología casi esférica de las partículas a mayores aumentos (imágenes e y f), tal como se había comentado previamente en el análisis de imagen.

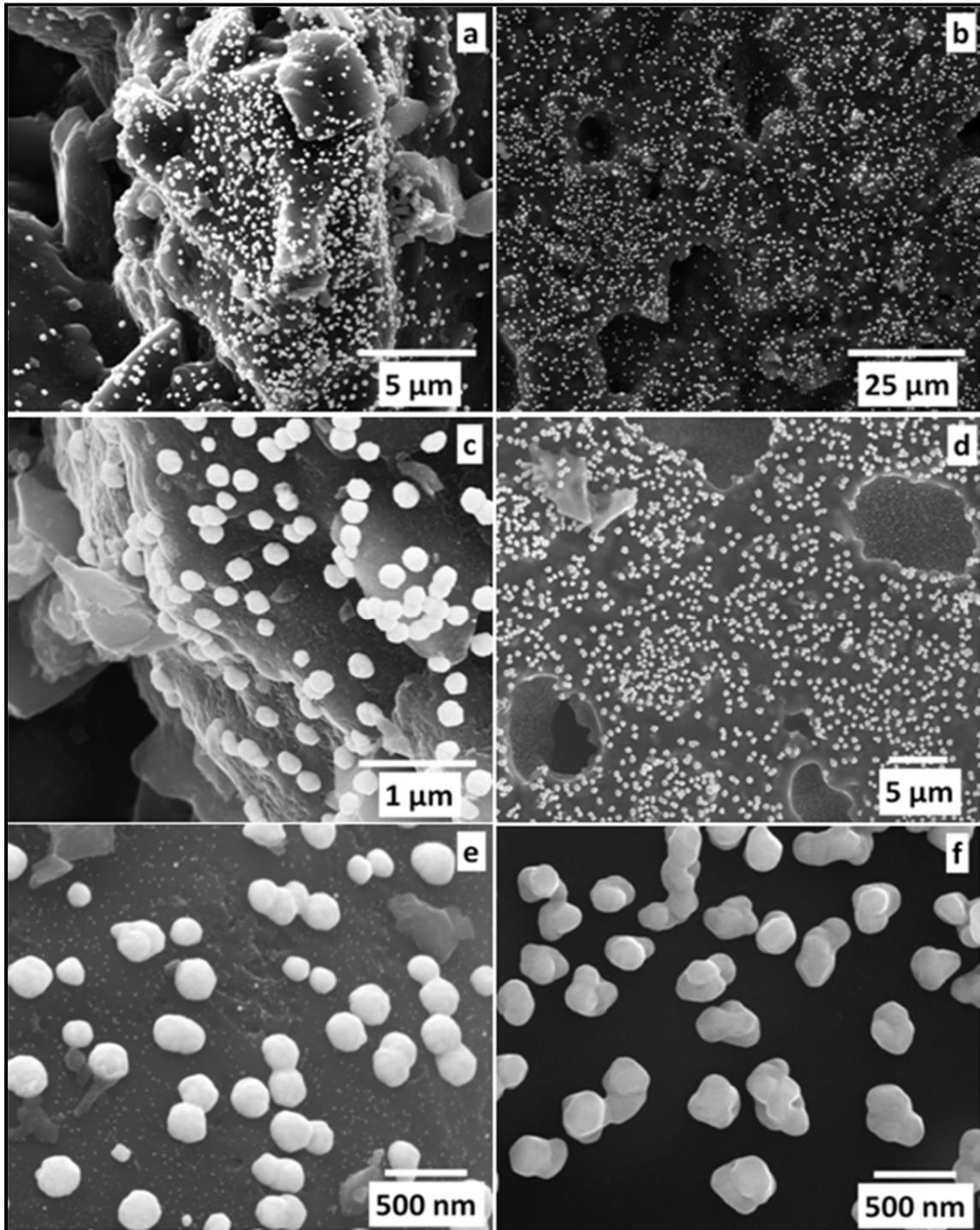


Figura 3.64. Imágenes FE-SEM de los materiales MC-Au-1 (a, c, e) y MCOR-Au-1 (b, d, f).

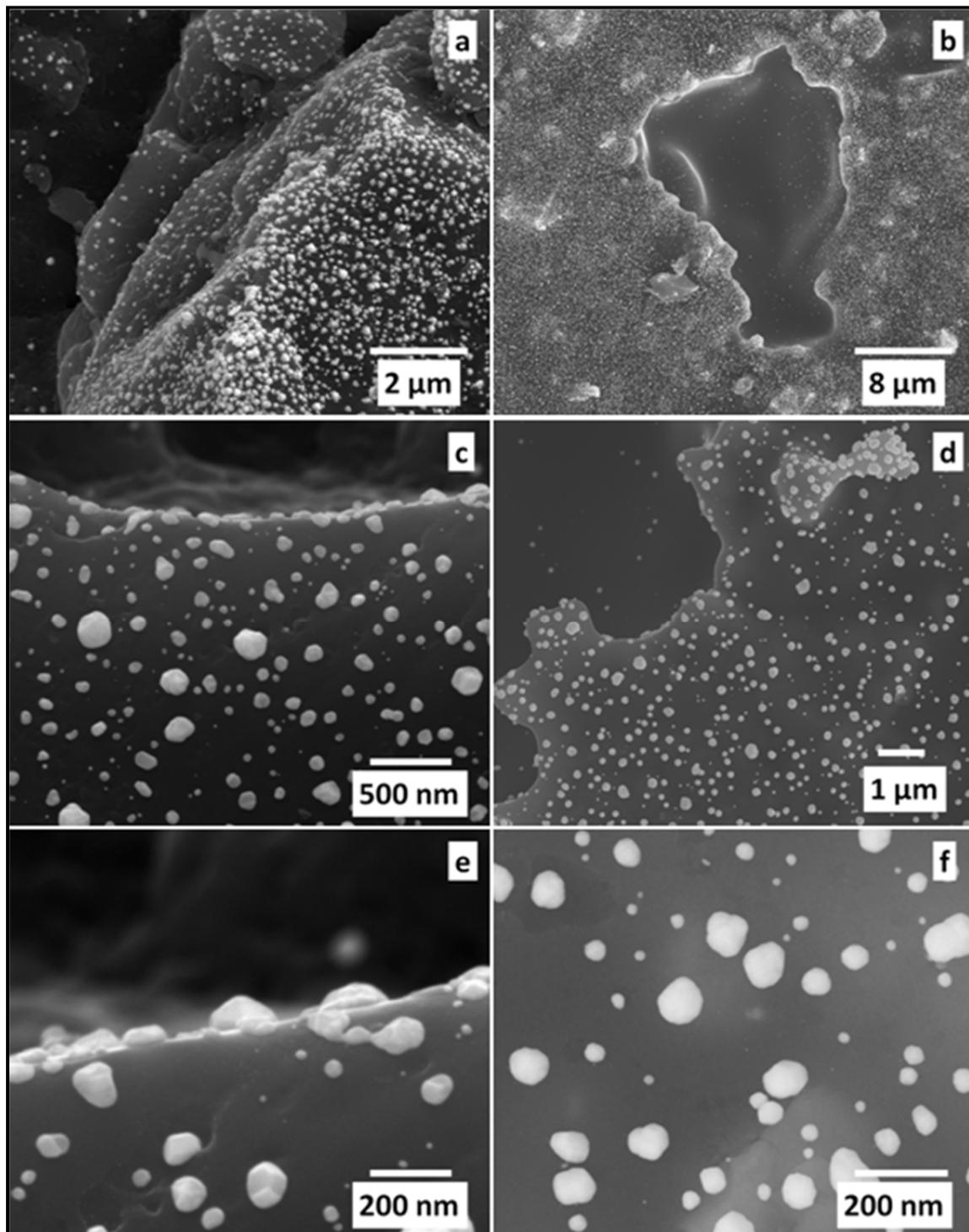


Figura 3.65. Imágenes FE-SEM de los materiales MC-Au-2 (a, c, e) y MCOR-Au-2 (b, d, f).

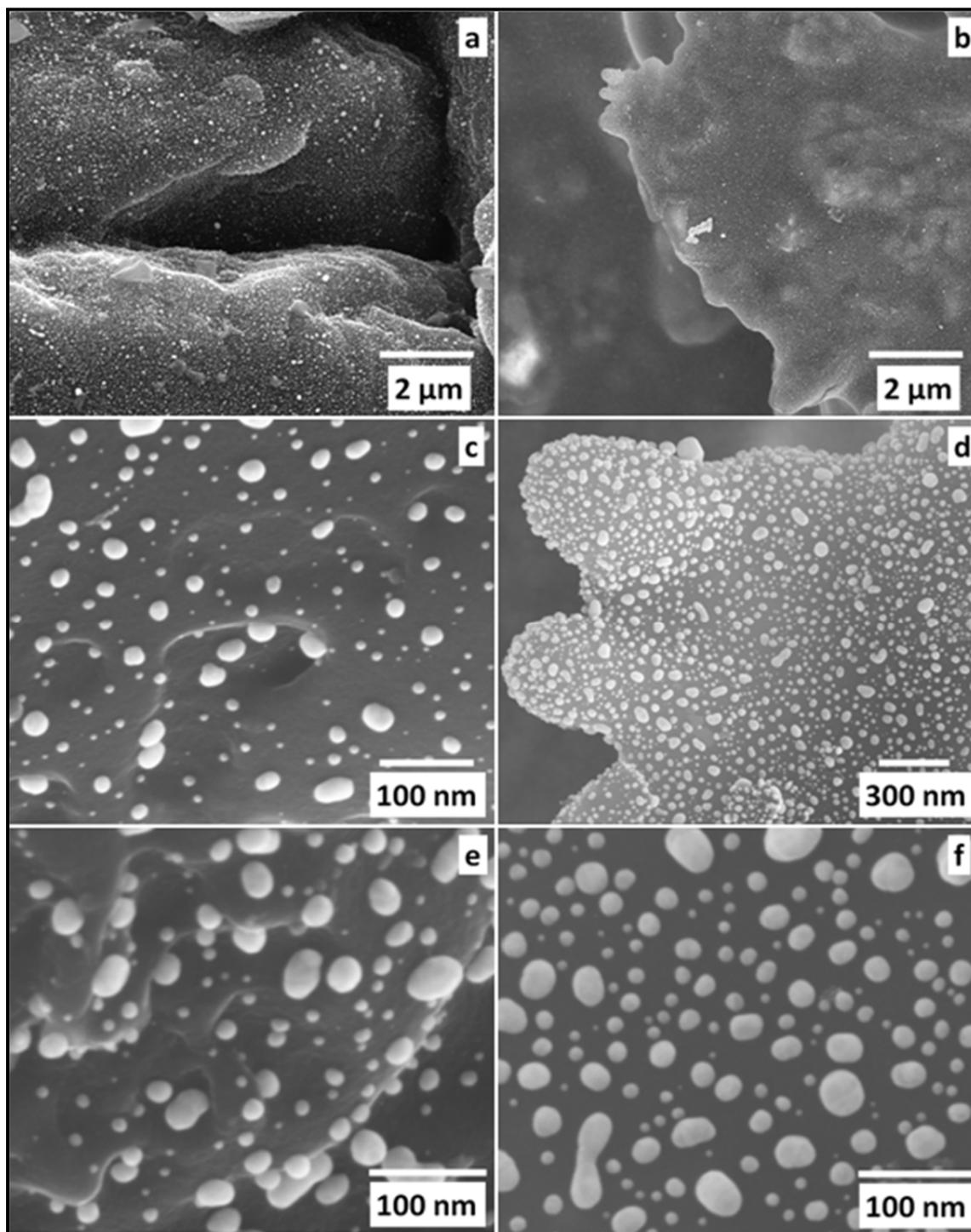


Figura 3.66. Imágenes FE-SEM de los materiales MC-HNO₃-col (a, c, e) y MCOR-HNO₃-col (b, d, f).

3.5.5. Caracterización mediante microscopía TEM

En este apartado se muestran los resultados de la observación con técnicas microscópicas de mayor resolución (TEM) para el sorbente MC-Au-2. Se han estudiado dos tipos de muestras microscópicas, como se ha indicado en la sección 2.3.2.5. En una de ellas se ha estudiado la distribución de las partículas a lo largo de los soportes, vistas en un corte transversal del material; en muestras en suspensión depositadas en las rejillas porta-muestras se han estudiado partículas individuales o pequeñas asociaciones de las mismas.

En el caso del primer tipo de muestras, las imágenes se han tomado sobre una lámina preparada mediante corte con micrótopo del material embutido en resina, tal como se describe en la sección 2.3.2.5. En la figura 3.67, se muestra un tramo de la sección de un canal con las partículas de oro depositadas sobre esa superficie y detalles de ese tramo.

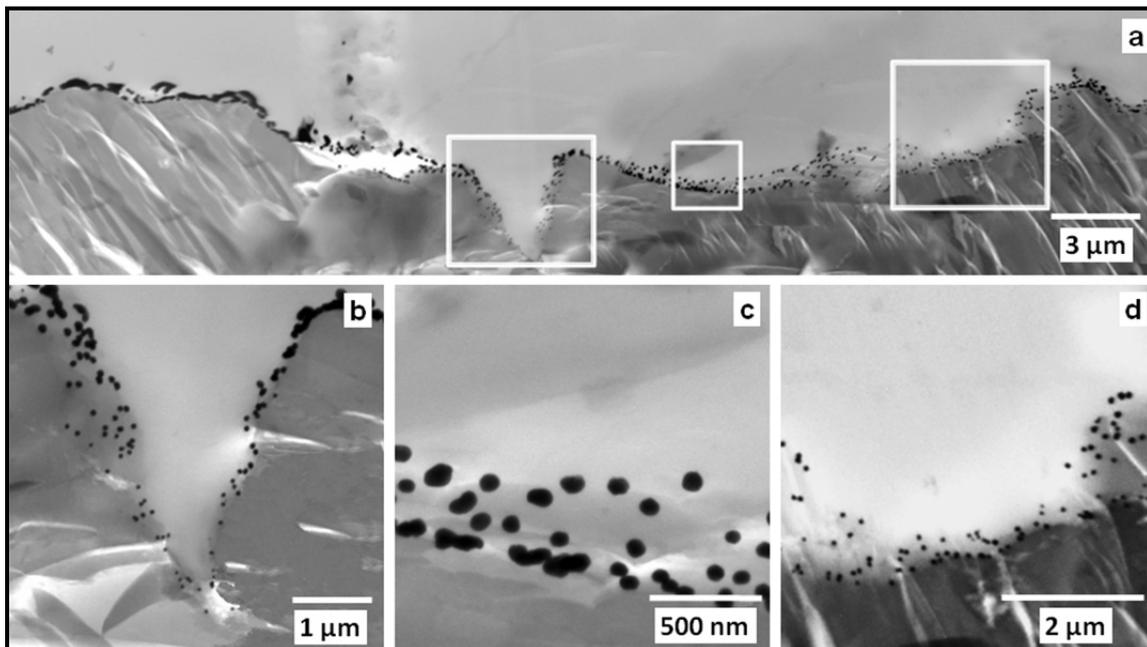


Figura 3.67. Imágenes TEM del material MC-Au-2 embebido en resina, correspondientes a una sección de un canal (a) y diferentes zonas a mayores aumentos (b-d).

La imagen a es el resultado de unir diferentes imágenes correspondientes a la superficie de canal para observar la deposición de partículas de oro a lo largo de la superficie carbonosa. La imagen b muestra cómo disminuye la abundancia y el tamaño de las partículas conforme aumenta la profundidad de la cavidad. Las partículas presentes en el exterior de la cavidad presentan un tamaño comprendido entre 100-120 nm mientras que en el interior de la cavidad los tamaños disminuyen hasta 45-50 nm. La imagen c muestra cómo las partículas de tamaño alrededor de los 100 nm se han desprendido de la superficie carbonosa y quedan embebidas dentro de la resina. En la imagen d se puede ver cómo, cuando las cavidades presentan una

amplia entrada y no son muy profundas, no se contemplan cambios tanto en el tamaño como en el número de partículas, a diferencia de lo observado en la imagen b.

Las muestras preparadas en suspensión, mediante raspado y posterior suspensión con ultrasonidos, se han observado también mediante TEM. Un ejemplo del aspecto que presentan las partículas asociadas al material carbonoso del soporte se puede ver en la figura 3.68. En esta imagen las partículas aisladas sobre la superficie carbonosa presentan un tamaño comprendido entre 10-20 nm.

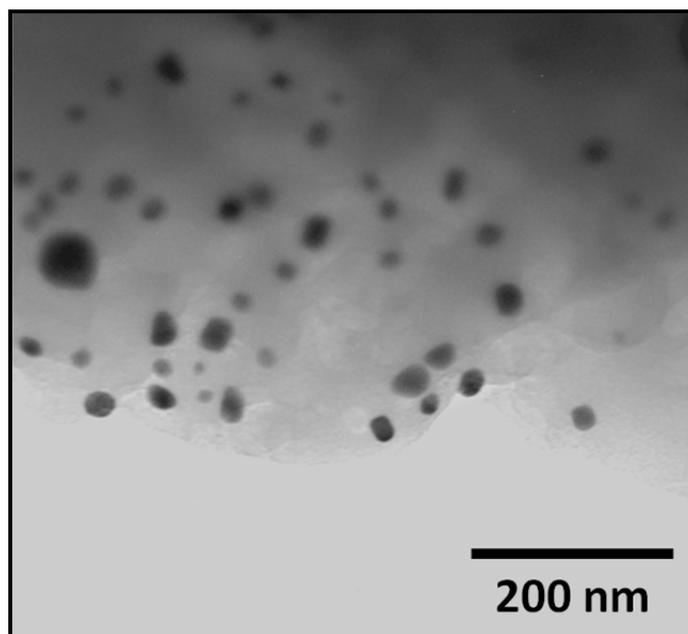


Figura 3.68. Imagen TEM del sorbente MC-Au-2, con partículas sobre la superficie carbonosa del soporte.

En la figura 3.69 se pueden observar las partículas a mayores aumentos. En las partículas individuales se pueden comprobar los planos de macla y también el fenómeno de coalescencia entre dos o más partículas debido al TTR, presentando en su superficie el aspecto de fusión parcial.

Los planos de maclas se han señalado en todas las imágenes mediante línea discontinua en las zonas de unión de los cristales que constituyen las partículas. Los planos de macla representan puntos de unión entre distintos cristales, donde los cristales más pequeños se unen al cristal más grande (imágenes a y b), dichas uniones son todavía visibles después del TTR, indicando que dicho tratamiento no afecta a la estructura cristalográfica de la partícula de oro. Otras partículas parecen estar unidas, pero solo en apariencia, ya que lo que realmente ha sucedido es que una partícula se ha depositado encima de otra durante la preparación de la muestra (imagen c). En algunos casos, se pueden observar las zonas de unión de dos partículas

tras el fenómeno de coalescencia, como en la imagen d, donde dichas zonas están indicadas con línea continua.

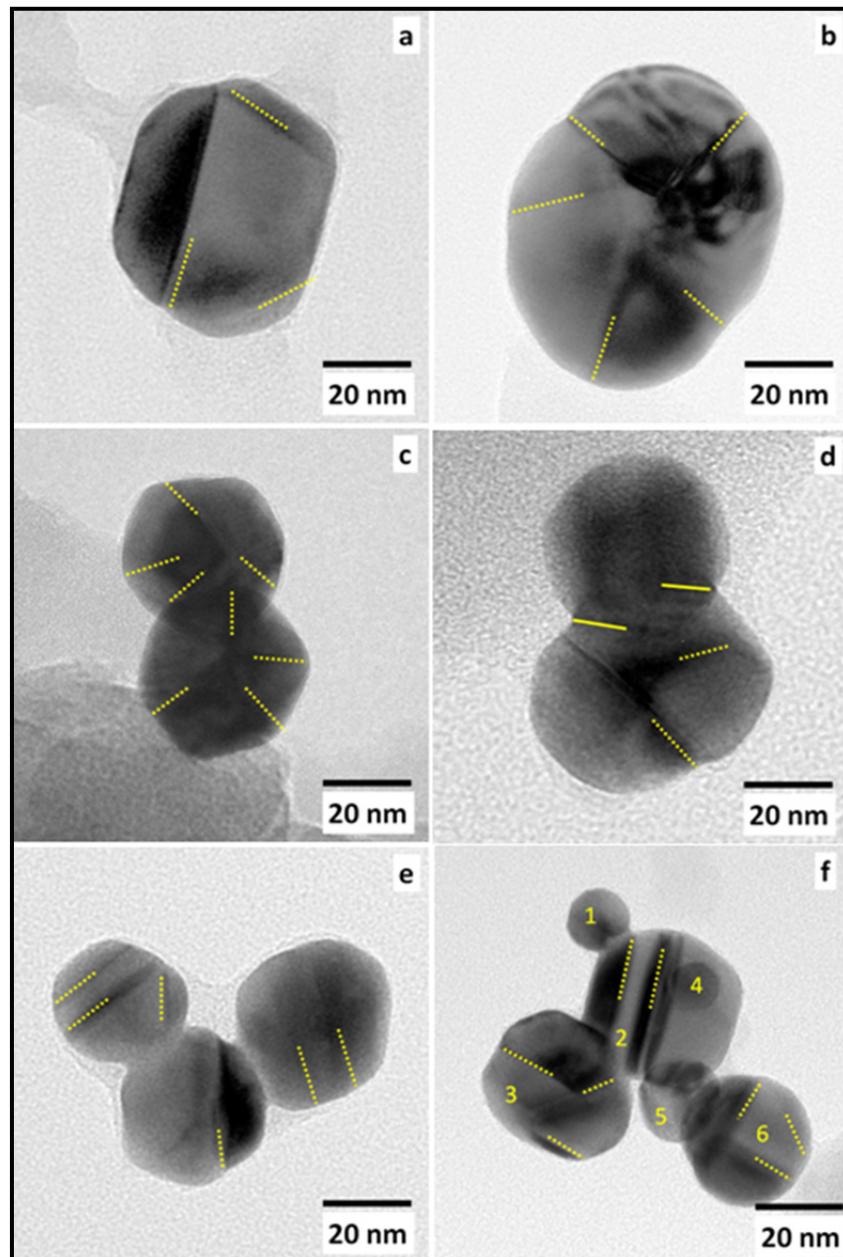


Figura 3.69. Imágenes TEM de partículas individuales del material MC-Au-2, mostrando los planos de macla (mediante líneas de puntos) en diferentes partículas tanto individuales como unidas por coalescencia (mostrando la zona de unión mediante línea continua).

En particular, en la imagen a de la figura 3.69, la partícula de oro se puede ver como la unión de cuatro cristales diferentes con tres planos de macla bien diferenciados. La partícula de la imagen b se puede considerar compuesta de cinco partes cristalinas con una orientación concéntrica de los planos de macla, tratando de adoptar la conformación energética más estable. Este tipo de orientación se puede observar en partículas superpuestas (imagen c) o unidas por coalescencia (imagen d). Otras partículas unidas por coalescencia comparten una

pequeña zona de unión (imagen e), debido a que se encontraban más separadas antes del proceso de coalescencia inducida por el TTR. En la imagen f se puede apreciar la unión por coalescencia (partículas 1-2 y 2-3) y la superposición de partículas (partículas 4, 5 y 6).

Como se ha mencionado previamente, las partículas tienden a presentar la forma más estable desde un punto de vista energético a través de la formación de cristales con formas geométricas que se adecúan a esa condición. Por esta razón, las partículas pueden adoptar formas hexagonaloides (imágenes a, c y e) o, considerando que existe una fusión parcial en su superficie, presentan formas más o menos circulares en el caso de partículas más pequeñas (partículas 1, 4 y 5 en la imagen f de la figura 3.69). Ambas formas se podrían asociar a una estructura icosaédrica [132] o un octaedro truncado [133]. Las formas de las nanopartículas de oro que aparecen en la imagen c se corresponden con las publicadas en bibliografía [134]. Por otro lado, y debido a que la microscopía TEM sólo aporta una imagen proyectada de la partícula, en esa última referencia bibliográfica se muestra mediante estudio SEM que la morfología de las partículas hexagonaloides se aproxima más a un icosaedro. La forma de las partículas cristalinas depende de las diferencias entre las energías superficiales de las diferentes caras de los cristales. En lo que respecta al oro, su modelo geométrico es el cuboctaedro (a 0 °C); sin embargo, conforme la temperatura aumenta, las partículas adquieren una forma más redondeada [135].

3.5.6. Caracterización mediante microscopía HR-TEM

El sorbente MC-Au-2 se ha estudiado también mediante la técnica TEM de Alta Resolución (HRTEM) que permite apreciar, dada su elevada resolución, la estructura cristalográfica y los defectos de red de las nanopartículas de oro. Las muestras para la observación mediante esa técnica se han preparado tanto por raspado de la superficie del material como por ultrasonidos.

En la figura 3.70 se muestran diferentes aspectos estructurales de las nanopartículas de oro presentes en el material MC-Au-2. El primer hecho relevante que se observa es la forma poliédrica que presentan las partículas comprendidas entre 15-20 nm. Esta forma, como se ha comentado previamente, es mucho más estable desde un punto de vista energético.

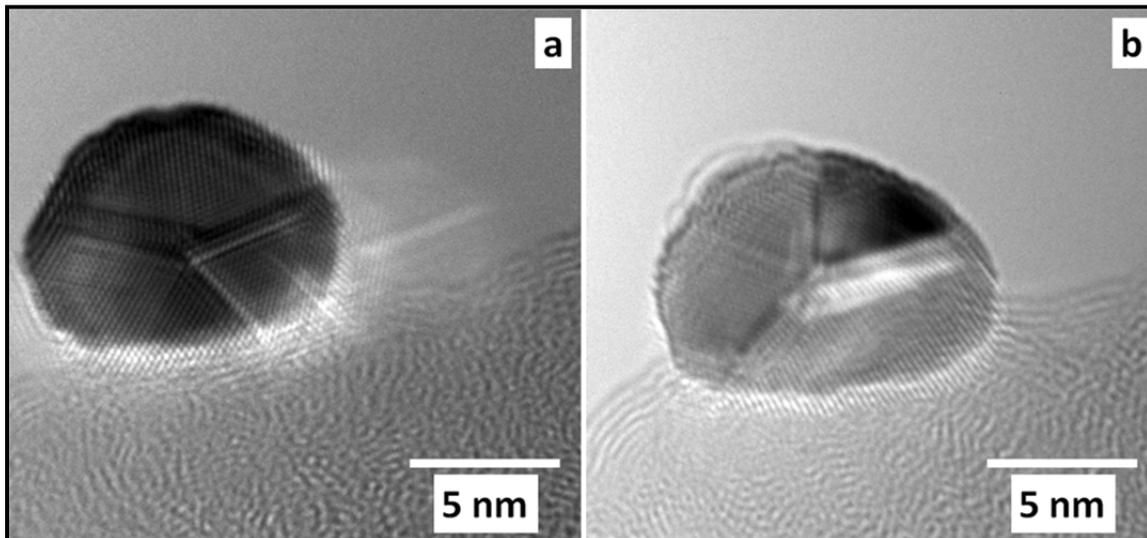


Figura 3.70. Imágenes HRTEM correspondientes a dos nanopartículas de oro sobre el soporte carbonoso del material MC-Au-2.

El hecho de que las partículas adquieran esta forma sugiere que el crecimiento y la recristalización (acelerado por el haz electrónico) de las partículas mediante esta metodología favorecen la formación de estas estructuras comunes en partículas que presentan un tamaño similar.

Además de estudiar las partículas de oro depositadas, se ha estudiado la superficie del soporte para comprobar si la temperatura tenía algún efecto sobre la estructura carbonosa. Como se puede ver en la figura 3.70, las capas del material carbonoso se presentan desordenadas, presentando cierto apilamiento en las capas más exteriores. En estas zonas, el espacio interplanar entre capas es de 0.35 nm, ligeramente superior a 0.335, que es el valor asignado al espacio interplanar correspondiente a la red cristalina de las capas de grafito del plano (002) [136] o 0.34 nm, medido en los discos hexagonales de material carbonoso [137]. El espacio interplanar medido se corresponde con una estructura turboestrática en el orden de apilamiento de las capas de carbono hexagonales [136].

En el estudio de partículas de menor tamaño, comprendidas entre 5-10 nm se observa que en la mayoría de los casos, las partículas presentan una estructura monocristalina. Sin embargo, como se puede ver en la figura 3.71, se puede dar el caso en que una partícula presente dos orientaciones distintas, formando una macla, separadas por un plano (PM). La distancia entre los planos red del oro (002) que se ha medido en estas partículas se corresponde con la distancia característica de la red cristalina del oro.

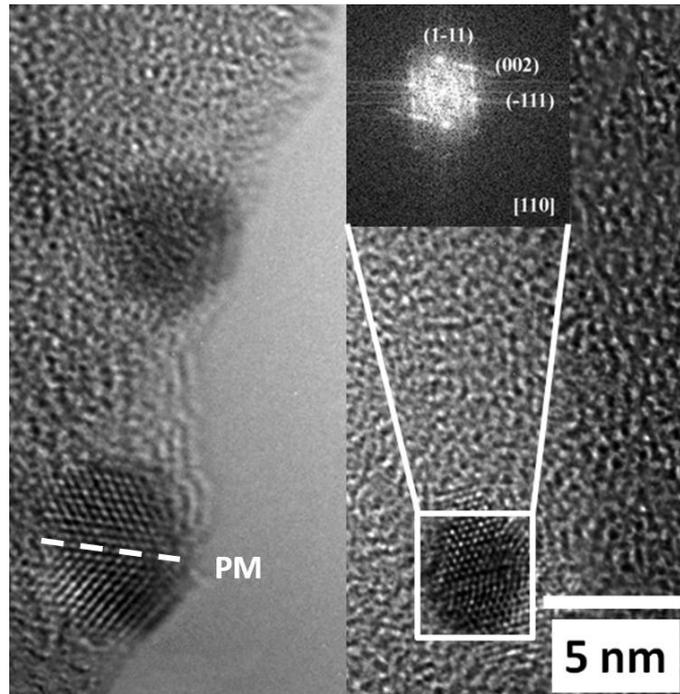


Figura 3.71. Imagen HRTEM de partículas de pequeño tamaño (5 nm); en la parte izquierda, se muestra una partícula con el plano de macla (PM) marcado por una línea discontinua, mientras que, en la parte derecha, aparece una partícula monocristalina.

Se podría pensar que los efectos debidos al TTR pueden ocasionar dos fenómenos: la fusión parcial en la superficie de las partículas y la sinterización entre partículas. Este hecho se puede apreciar en la figura 3.72, donde se puede observar tanto la superficie suavizada de las partículas como los distintos planos presentes en la zona de unión entre partículas.

La forma redondeada de las partículas sugiere que han pasado por una etapa de fusión parcial superficial, pudiendo sinterizar con otras partículas, como se puede ver en el caso de la figura 3.72. En esta figura se aprecian tanto las líneas de unión entre partículas como las franjas de Moiré en la zona ampliada en la figura.

La presencia de diferentes defectos en la red cristalina del oro, sobre todo en las partículas de menor tamaño, puede disminuir el punto de fusión de las mismas, como se ha podido comprobar, utilizando el modelo de simulación de dinámicas moleculares para algunos metales [138]. Este estudio muestra que el punto de fusión puede disminuir debido a la presencia de puntos de defecto o defectos planares como el maclado.

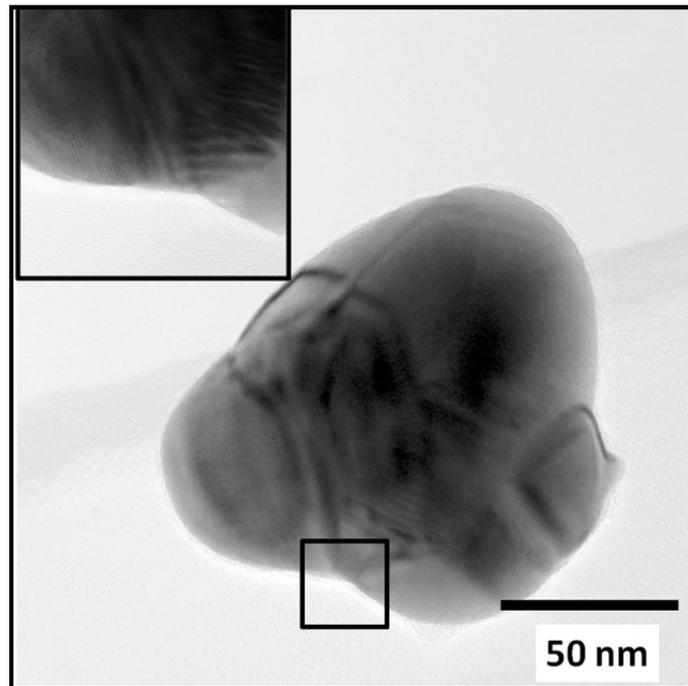


Figura 3.72. Imagen HRTEM de una partícula de oro formada por sinterizado.

En lo que respecta a la unión entre partículas, en la figura 3.73 se observan dos tipos de uniones, por un lado, la coalescencia, con la unión de las redes cristalinas maclado o *twinning* y la otra compartiendo facetas de los planos de red cristalina comunes. La partícula inferior presenta su propia estructura de red, uniéndose a la partícula más grande mediante la unión de planos comunes o facetas de la red cristalina, mientras que en la parte superior se muestra el tipo de unión por maclado.

Una de las posibilidades que podría darse a la hora de estudiar la unión de las partículas es que la coalescencia entre partículas ocurriera durante la observación, forzada por el aporte energético del haz de electrones. La bibliografía recoge varios ejemplos donde la morfología de las partículas se ve modificada por la exposición a un haz de electrones de alta intensidad, pudiendo ocasionar cambios estructurales [133, 138]. Al comparar las condiciones de observación de la bibliografía con las de este trabajo, se llegó a la conclusión de que serían necesarios tiempos de observación de 20 minutos o una energía del haz de electrones en torno a 400 kv para provocar la coalescencia entre partículas.

En este trabajo, la coalescencia durante la observación se ha visto solo cuando el haz de electrones se ha concentrado en un área muy pequeña asociada a grandes aumentos ($\times 9 \times 10^6$) y durante tiempos de observación mayores que el tiempo de observación habitual (5 minutos). Dichas imágenes se muestran en anexo 14. Para tiempos de 5 minutos y aumento del orden de 2.3×10^6 la energía recibida por la muestra es menor que la necesaria para ocasionar

modificaciones y, además, se debe distribuir en una zona unas 16 veces mayor. Así pues, en las condiciones normales de trabajo, la coalescencia forzada por el haz de electrones no se ha podido dar.

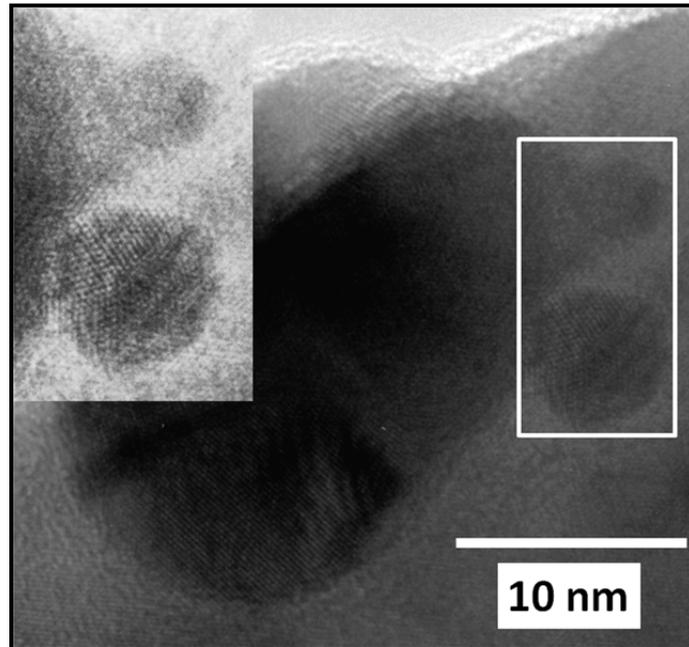


Figura 3.73. Imágenes HRTEM de unión de dos tipos diferentes de unión entre partículas.

Cabe preguntarse si las características estructurales de las partículas de la muestra MC-Au-2 después del TTR que han sido observadas son propias de las partículas o, sin embargo, si son consecuencia del TTR. Por esta razón se analizó también el material MC-Au-2 antes de someterlo al TTR. De forma general, la mayor parte de las partículas estudiadas antes del TTR son partículas individuales o partículas más grandes que se han formado por sinterización durante la cristalización conjunta de partículas inicialmente individuales, como se puede ver en la figura 3.74.

Algunas partículas de oro presentan defectos de apilamiento y micromaclas y, además, tienden a adoptar formas pentagonales, energéticamente más estables. Estos efectos y características se han visto en los materiales tratados con TTR y se podría pensar que son consecuencia del efecto de ese tratamiento. Sin embargo, como se puede ver en la figura 3.75, dichos efectos ya están presentes antes del TTR.

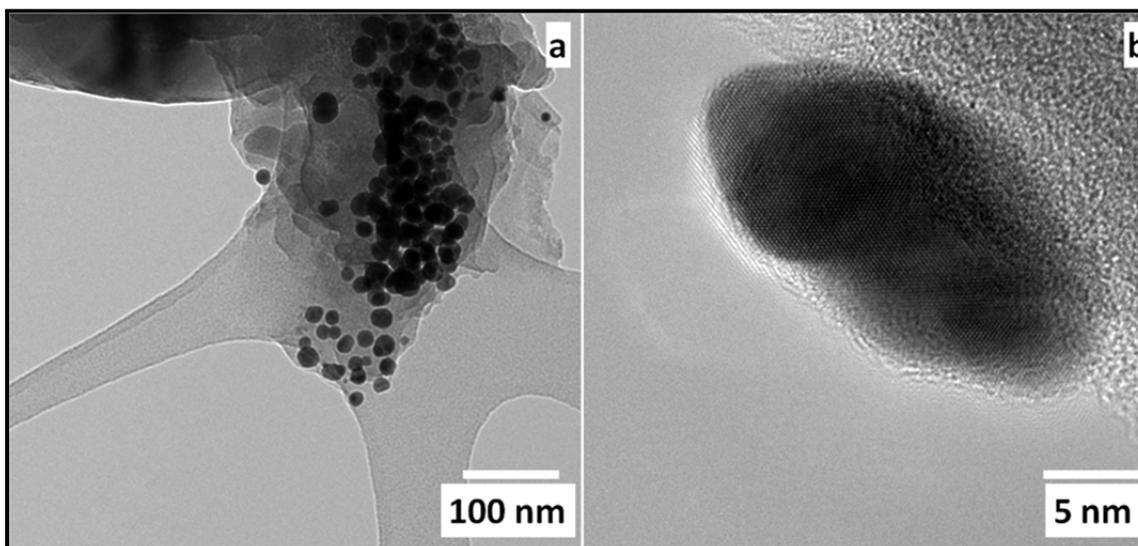


Figura 3.74. Imágenes HRTEM de la vista general de las partículas (a) y de una partícula (b) del material MC-Au-2 antes del tratamiento TTR.

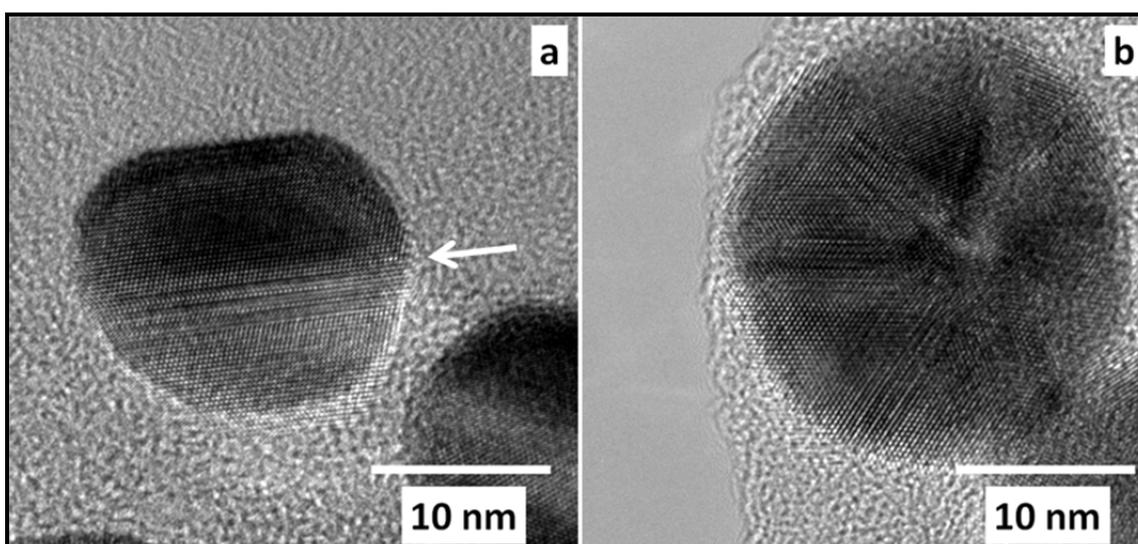


Figura 3.75. Imágenes HRTEM de partículas de MC-Au-2 previas al TTR donde se pueden ver los defectos de apilamiento marcados con una flecha (a) y las formas poliédricas (b).

Además, se ha estudiado el material MC-HNO₃-col antes y después del TTR con el objetivo de conocer si la metodología de preparación de ese material, desde la preparación de la disolución coloidal, su deposición sobre el soporte carbonoso y después del TTR, influye en las características morfológicas de las nanopartículas de oro coloidal.

El estudio de las partículas coloidales comenzó con la observación de la disolución coloidal fresca sin depositar sobre el soporte carbonoso, para comprobar si las características microestructurales de dichas partículas están presentes ya tras la preparación de la disolución o están ocasionadas por el TTR.

Como se puede ver en la imagen a de la figura 3.76, en torno a un 30% de las partículas en disolución no presentan la típica forma circular de las partículas coloidales y, en algunos casos, se encuentran aglomeradas mostrando formas no circulares.

Por otro lado, todas las partículas poseen una estructura cristalina, como se puede ver en las imágenes b-f de la figura, adquiriendo una forma pentagonal. La imagen b muestra el sinterizado entre 3 partículas donde es posible observar la formación del cuello característico (*neck growth*) y el ángulo diédrico característico de los procesos de sinterizado. En otras asociaciones de partículas, es imposible distinguir las partículas individuales, como se puede ver en la imagen c. En la d se pueden distinguir los límites entre ambas partículas sinterizadas y algunos defectos presentes en las partículas originales. Estas diferentes formas de las partículas coloidales se encuentran documentadas en la bibliografía por algunos autores [139, 140].

Finalmente, se muestran dos ejemplos típicos de partículas coloidales en las imágenes e y f de la figura 3.76 con formas próximas a la esfera y con tamaños comprendidos entre 19-24 nm, que es el tamaño dado por la metodología de preparación [88]. La mayoría de las partículas presentan diferentes planos de maclas y solo un número escaso de partículas presentan una estructura monocristalina (imagen f).

La razón por la que las partículas adquieren la forma esférica se encuentra descrita en la bibliografía [86]. En estos trabajos se justifica la forma adquirida debido al gradiente de temperatura en el momento de la mezcla de la disolución de citrato con la disolución de oro que se encuentra hirviendo, dando lugar a una distribución no uniforme de tamaños y formas de las partículas.

El material MC-HNO₃-col previo a la aplicación del TTR se ha estudiado mostrando los mismos defectos en la red cristalina del oro y en el sinterizado entre partículas que en la disolución fresca. Dichos resultados se muestran en el anexo 6.15, donde se aprecian los mismos defectos de partícula que en las partículas coloidales vistas en disolución.

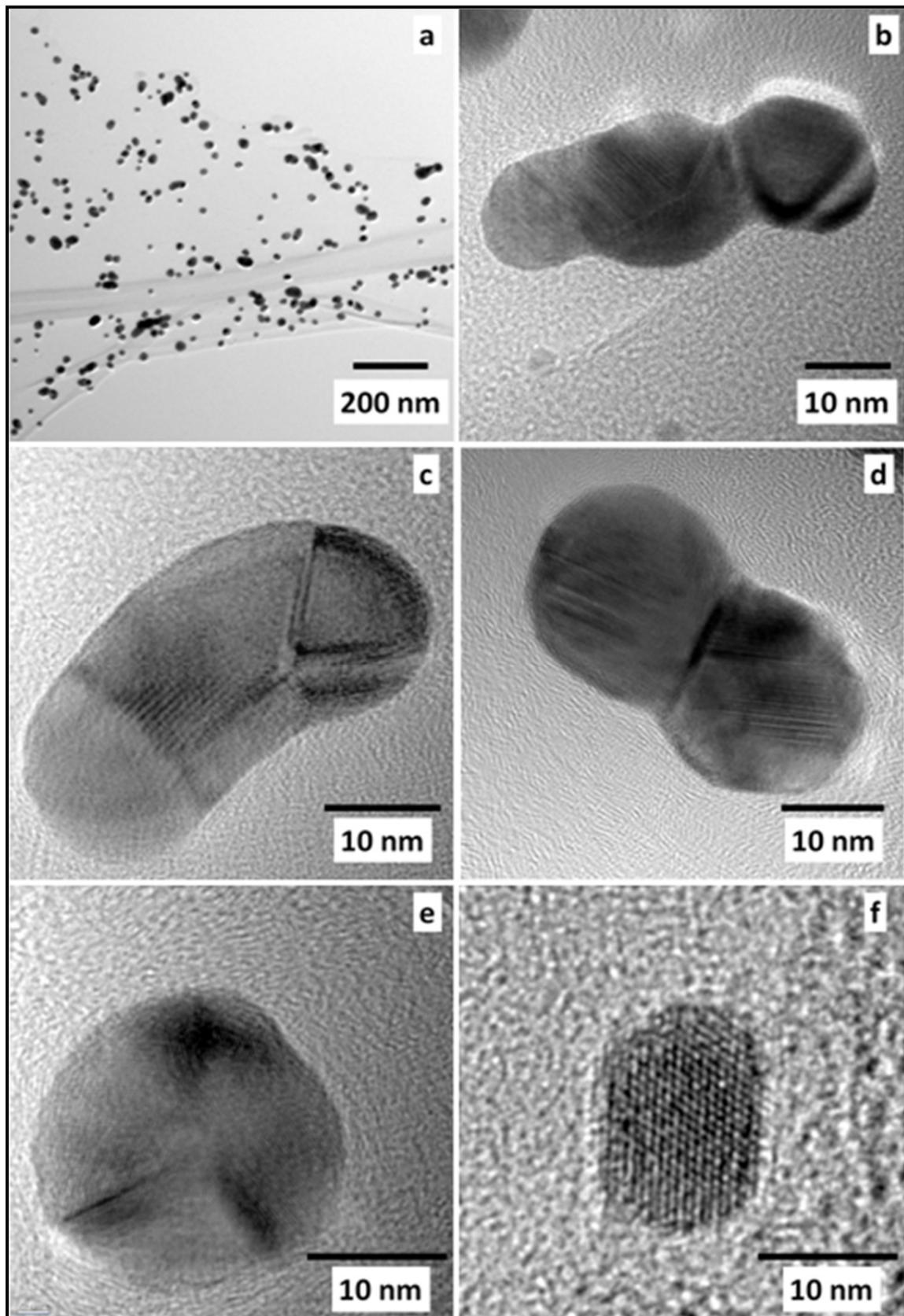


Figura 3.76. Imágenes HRTEM correspondientes a la disolución fresca de oro coloidal.

El material MC-HNO₃-col se ha estudiado también, una vez que se ha sometido al TTR. En la figura 3.77 se muestran diferentes imágenes de este material.

En primer lugar, se observa la presencia de partículas con formas irregulares formadas por sinterizado de partículas más pequeñas como se puede ver en la imagen a. Son partículas que se encontraban muy próximas y donde se han unido comenzando por un proceso donde se observa la forma característica de la unión entre partículas vista previamente.

En la imagen b se observan las bandas de Moiré en la unión de partículas de pequeño tamaño. Dichas bandas de Moiré también son visibles en MC-HNO₃-col sin curar. En la imagen c se observa cómo la estructura monocristalina en las partículas coloidales se ha mantenido una vez que se ha aplicado el TTR.

En resumen, no se han apreciado cambios estructurales en la red característica del oro de ambos materiales, MC-Au-2 y MC-HNO₃-col, debido al TTR. Solamente se ha apreciado la fusión parcial en la superficie de las partículas, con una disminución de tamaño, especialmente en el caso de MC-Au-2, como ya se había indicado.

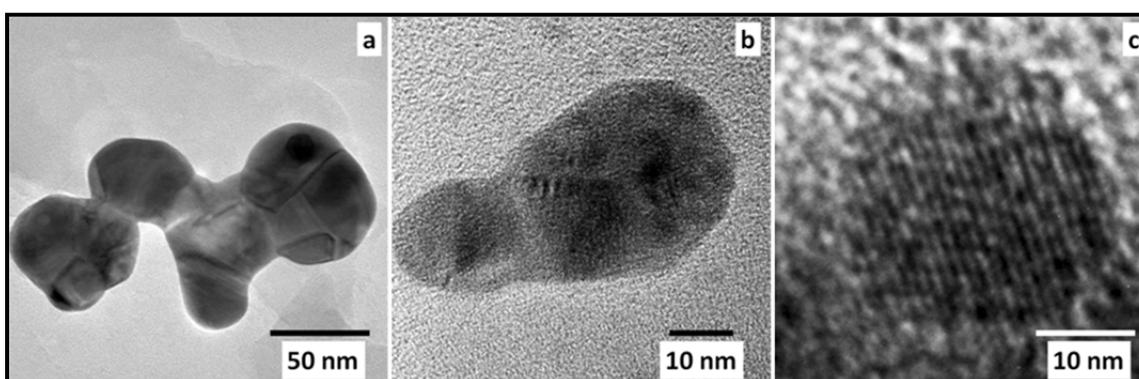


Figura 3.77. Imágenes HRTEM de las partículas del material MC-HNO₃-col después de aplicar el TTR.

3.6. Ensayos de captura de mercurio

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos de captura de mercurio de los sorbentes preparados en este trabajo en la instalación experimental descrita en el apartado 2.4. En dicha instalación se han obtenido las curvas de ruptura del mercurio, determinando la cantidad de mercurio retenido por los materiales, su eficacia, su regenerabilidad mediante ciclos de captura-regeneración y la influencia de la temperatura de captura.

3.6.1. Experimentos «blanco»: Influencia de los soportes

Previamente a los estudios de retención de los sorbentes se procedió a estudiar la influencia de los soportes en la captura de mercurio, es decir, en ausencia de oro. De esta forma, cuando se lleven a cabo los experimentos de retención de mercurio con los sorbentes, se puede diferenciar la retención debida al soporte y la debida al oro.

La cantidad de mercurio retenida por los soportes se obtuvo a partir de las curvas de ruptura en las condiciones de ensayo descritas en el apartado 2.4 (caudal de 500 ml/min, temperatura de 120 °C y concentración inicial de Hg^0 de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en N_2).

En la figura 3.78-a se muestran las curvas de ruptura obtenidas para los distintos soportes. Se puede observar que los soportes tienen cierta capacidad de retención de mercurio, en especial, el soporte oxidado con ácido nítrico. Como se ha visto en el apartado de caracterización de soportes, la oxidación mediante ácido nítrico da lugar a una mayor cantidad de grupos oxigenados (caracterizados previamente). Entre ellos, se generan sobre su superficie grupos que liberan CO_2 en experimentos TPD, lo que representa la mayor diferencia entre los distintos soportes estudiados. Este tipo de grupos funcionales parece favorecer la quimisorción del $\text{Hg}(0)$. En la tabla 3.60 se muestran los valores de mercurio retenido, obtenidos a partir de la integración de la curva de ruptura.

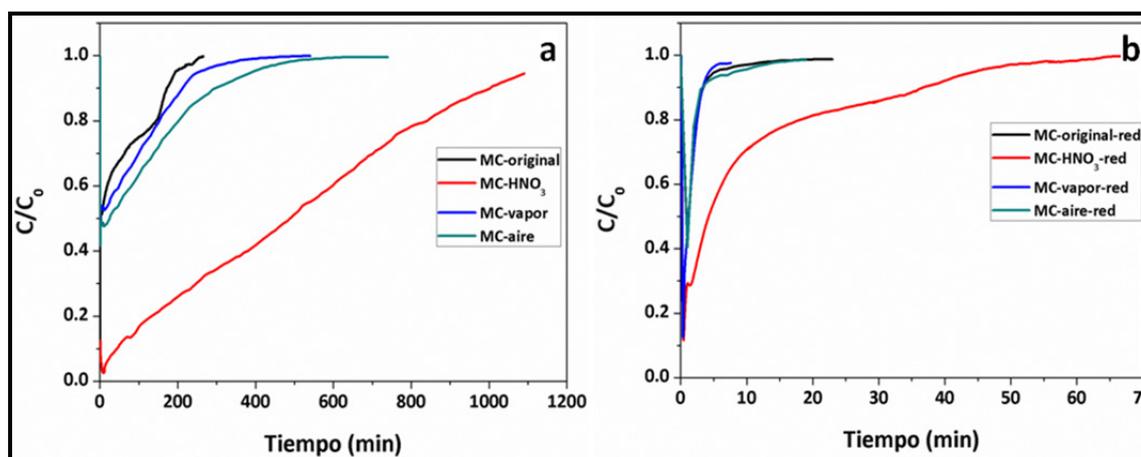


Figura 3.78. Curvas de ruptura de mercurio (120 °C y C_0 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg en N_2) de los soportes: antes de aplicar el TTR (a), después de aplicar el TTR (b).

Sin embargo, los soportes no se han sometido a un TTR análogo al aplicado a los sorbentes. Por lo tanto, para poder comparar el efecto del soporte en la captura de mercurio se sometieron los soportes al TTR, en las mismas condiciones que a los sorbentes. Este tratamiento elimina gran parte de los grupos funcionales que se liberan como CO_2 en los

experimentos TPD, como se puede ver en las figuras correspondientes a los perfiles de CO₂ con los soportes estudiados en el apartado 3.1.

Se llevaron a cabo los experimentos de captura de mercurio con los soportes después de someterlos al TTR. En la figura 3.78-b se muestran las curvas de ruptura correspondientes a los soportes después de aplicar el TTR (etiquetadas como -red). Como se puede observar, los tiempos de retención son mucho menores, siendo la cantidad de mercurio retenido prácticamente despreciable como se puede ver en la tabla 3.60, excepto para el soporte MC-HNO₃ tratado con el TTR (MC-HNO₃-red).

Tabla 3.60. Mercurio capturado por los distintos soportes (al 95% de saturación), antes de aplicar el TTR y después de aplicar el TTR.

Soporte	Hg capturado (µg/g soporte)
MC	9.9
MC-HNO₃	87.9
MC-vapor	26.4
MC-aire	12.2
MC-red	0.3
MC-HNO₃-red	2.6
MC-vapor-red	0.6
MC-aire-red	0.2
MC-HNO₃-reg	0.4

Para determinar el mecanismo por el cual el soporte MC-HNO₃ captura el Hg(0) una vez que se ha sometido al TTR, se llevó a cabo un experimento de desorción térmica programada del mercurio (TPD-Hg) previamente retenido en el soporte no sometido al TTR. En la figura 3.79 se muestra la evolución del mercurio con la temperatura. Se puede observar que existen dos zonas de evolución del mercurio bien diferenciadas, una a 220 °C, que se puede atribuir a la retención de mercurio mediante el proceso de fisisorción (menos energética) y otra zona, centrada en torno a 430 °C correspondiente al mercurio quimisorbido, que llega a ser completamente eliminado a 530 °C.

Como se ha comentado previamente, los soportes MC-HNO₃ presentan una gran cantidad de grupos oxigenados que pueden quimisorber el Hg(0). Una vez que estos soportes son reducidos, durante el TTR, parte de estos grupos funcionales desaparecen, aunque el soporte no deja de poseer cierta capacidad de retención. Esta capacidad remanente de retención se debe a que la temperatura de reducción utilizada en el TTR (300 °C) no es suficiente para eliminar completamente los grupos oxigenados que liberan CO₂ en los experimentos TPD, que se eliminan casi completamente de la superficie del soporte a una temperatura de 550 °C, como se deduce de los perfiles de evolución de CO₂ mostrados en el apartado 3.1.

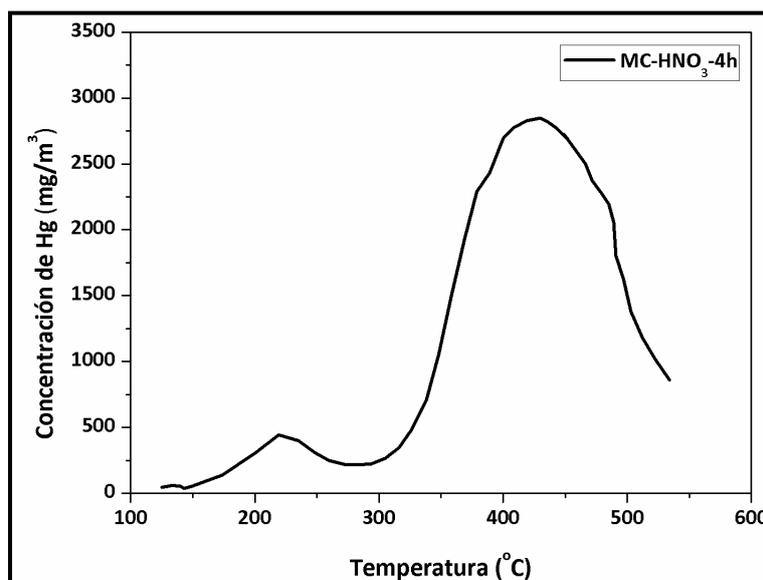


Figura 3.79. TPD-Hg del soporte MC-HNO₃ previamente saturado de Hg.

Este soporte (MC-HNO₃-red), después de ser utilizado en la captura de mercurio, se regenera a una temperatura de 500 °C (muestra MC-HNO₃-reg), para eliminar casi completamente el mercurio quimisorbido, de acuerdo con lo obtenido según la figura 3.79. Posteriormente, volvió a ser sometido a un experimento de captura de mercurio en las mismas condiciones experimentales, dando una cantidad de mercurio retenido similar a la del resto de los soportes (-red), como se puede ver en la tabla 3.60. Este hecho se explica ya que a la temperatura de regeneración utilizada en este caso, 500 °C, la mayor parte de los grupos superficiales que favorecen la quimisorción del mercurio se han eliminado. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos bibliográficos referentes a la poca afinidad de los soportes no tratados (sin sitios activos) y el Hg(0) [55, 141], donde se sugiere que la modificación química superficial de los materiales carbonosos es necesaria para retener el Hg(0) a través de un mecanismo de oxidación heterogénea.

3.6.2. Ensayos de retención de mercurio en sorbentes

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de captura de mercurio para los sorbentes preparados tanto por el método de reducción directa (MC-Au-1 y MC-Au-2) como mediante la metodología de oro coloidal (MC-HNO₃-col). Estos experimentos se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado 2.4.

En la figura 3.80 se muestran las curvas de ruptura de mercurio obtenidas a temperatura de 120 °C, un caudal de 500 ml/min y concentración inicial de mercurio de 220 µg/m³ en N₂, para los sorbentes MC-Au-1, MC-Au-2 y MC-HNO₃-col y en la tabla 3.61 se muestran los valores de retención de mercurio (cuando se alcanza el 95% de saturación) así como la eficacia de

retención cuando la saturación es del 20%. En todos los casos se restó a los valores mostrados en la tabla los valores de retención del soporte, obtenidos después de aplicar el TTR a los soportes, que son los mostrados como –red en la tabla 3.60.

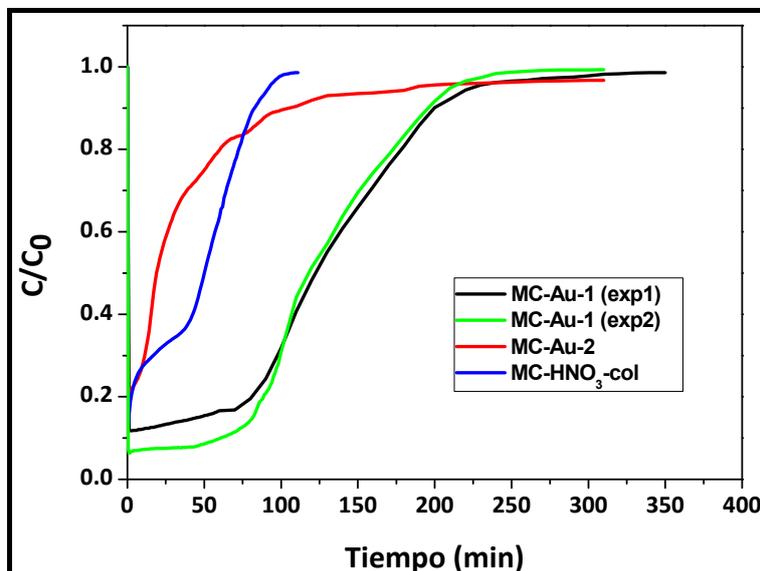


Figura 3.80. Curvas de ruptura de mercurio (120 °C, 500 ml/min y $C_{0,Hg}$ 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) correspondientes a los sorbentes MC-Au-1, MC-Au-2 y MC-HNO₃-col.

Tabla 3.61. Mercurio capturado y eficacia de los sorbentes MC (condiciones experimentales: 120 °C, 500 ml/min y $C_{0,Hg}$ 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sorbente	Hg capturado ($\mu\text{g}/\text{g}$ soporte)	Eficacia (20 %)
MC-Au-1 (exp 1)	29.7	88.9
MC-Au-1 (exp 2)	29.0	89.0
MC-Au-2	10.8	78.0
MC-HNO ₃ -col	10.1	76.1

La eficacia de retención de Hg se calculó como el cociente entre la cantidad de mercurio retenido por el material al 20 % de saturación y la cantidad total de Hg alimentado en el mismo tiempo. Se seleccionó este valor del 20% debido a que, en una aplicación real de un sorbente, nunca alcanzaría los valores de saturación sino los valores marcados por los límites de emisión, según la legislación.

El primer hecho a destacar es la reproducibilidad de los ensayos, teniendo en cuenta que la concentración de mercurio utilizada es baja (220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), como se observa en la tabla 3.61, para dos experimentos de retención de mercurio realizados con el mismo tipo de sorbente en las mismas condiciones experimentales.

Debido a que el analizador en línea VM3000 solo determina el mercurio elemental, se pensó en la posibilidad de que el oro pudiese actuar tanto como de captura por amalgamación

como de catalizador de oxidación del mercurio, en las condiciones experimentales utilizadas. Este mercurio oxidado, que se liberaría en la corriente de gas, no sería detectado por el analizador en línea y resultaría una curva de ruptura falseada.

Para detectar el posible Hg oxidado se instaló un tren de borboteadores que se encuentra a la salida de los gases. En unos casos se utilizó el tren completo, siguiendo el método Ontario Hydro (OHM) [142], que retiene tanto el mercurio elemental como el oxidado de forma separada y, en otros experimentos, se utilizó únicamente el tren de borboteadores que retiene el mercurio oxidado. El contenido de estos borboteadores se analizó, al finalizar los experimentos, mediante el analizador de mercurio AMA254. Al analizar el mercurio presente en los borboteadores no se ha detectado mercurio oxidado, por lo tanto, todo el mercurio se encuentra en su estado elemental y es susceptible de formar la amalgama con el oro nanoparticulado. Por todo ello, el mecanismo de captura de mercurio estará regido por el proceso de amalgama tal y como se ha documentado en la bibliografía [143].

El distinto comportamiento de los sorbentes en la captura de Hg(0), como se puede ver en la figura 3.80, demuestra la influencia de las características de los diferentes materiales preparados.

A partir de la tabla 3.61, se puede observar cómo no hay una relación directa entre el contenido en oro (que se caracterizó en el apartado 3.3) y la capacidad de captura de Hg(0), lo que implica que no todo el oro depositado es apto o eficiente para la captura de Hg(0). De hecho, existen pruebas evidentes en bibliografía que confirman la relación entre el tamaño de las partículas de oro y la reactividad química ya que, como se ha comentado previamente, las partículas más pequeñas presentan un mayor número de átomos en su superficie [85, 112, 144]. Dichos átomos presentan menos enlaces que los átomos presentes en el interior de la partículas y, por lo tanto, son más reactivos. Por ejemplo, un nanocrystal de 1 nm presenta el 100% de sus átomos en el exterior. Conforme aumenta su tamaño, dicho porcentaje va decreciendo. Aunque esos estudios están relacionados con las aplicaciones catalíticas del oro, existen trabajos que relacionan la influencia de la morfología del oro nanométrico y el papel de los sitios activos del oro en la formación de la amalgama Hg/Au [145].

Si se toman los valores de contenido en oro, del diámetro Feret y la capacidad de captura de mercurio de los tres sorbentes se puede observar que no hay una relación directa entre la capacidad de captura y ambos parámetros. Con el fin de evaluar la influencia de tamaño de partícula de oro con la cantidad de mercurio retenido se tomaron materiales preparados previamente en otras condiciones, de forma que se tuviera un rango más amplio de tamaños

de partícula. Se llevaron a cabo los experimentos de captura de mercurio en las mismas condiciones experimentales y se determinó la capacidad de captura de mercurio. En la figura 3.81 se muestra la relación del tamaño de la partícula de oro con el mercurio capturado. Se ha normalizado la cantidad de mercurio capturada al contenido en oro obtenido por EDX. No se ha utilizado el valor de contenido en oro determinado por ICP, ya que en algunas muestras los bajos valores no permitían su detección por esa técnica.

Se observa que tamaños de partícula pequeños, asociados normalmente a menores cargas de oro, conllevan un aumento importante de la cantidad capturada. Sin embargo, para tamaños de partícula intermedios, en el rango de las partículas de los sorbentes MC-Au-1, MC-Au-2 y MC-HNO₃-col, no parece existir influencia sobre la captura de mercurio. Este hecho se discutirá posteriormente. Para tamaños de partícula grandes, la capacidad de captura de mercurio disminuye drásticamente.

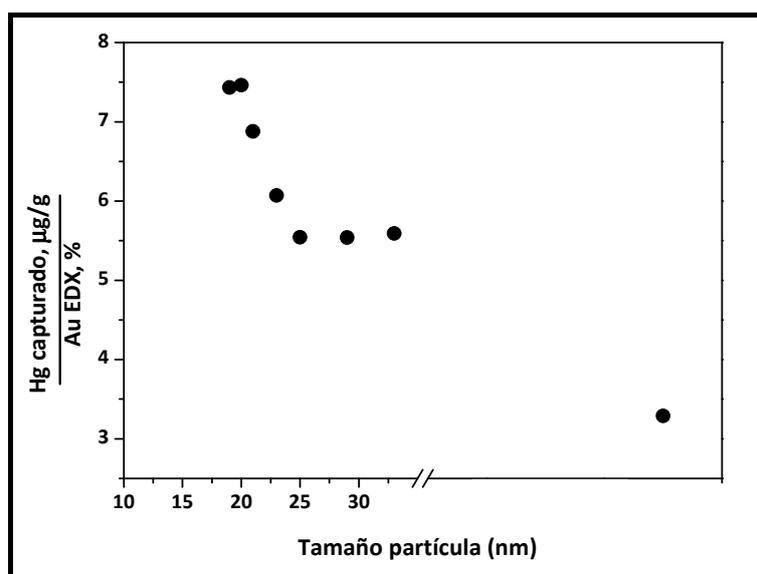


Figura 3.81. Relación entre el Hg(0) capturado por los materiales (al 95% de saturación), normalizado al contenido en oro, y el tamaño de las partículas de oro.

3.6.3. Regenerabilidad

Una vez que los sorbentes se saturan con mercurio en los experimentos de captura realizados, se han sometido a una TPD-Hg con el fin de estudiar los mecanismos de retención del mercurio en el sorbente y, por otro lado, determinar la temperatura de regeneración adecuada con vistas al uso de los sorbentes en ciclos de captura de mercurio-regeneración.

En la figura 3.82 se muestra la evolución del mercurio de los distintos sorbentes con la temperatura en los experimentos TPD-Hg, después de su uso en los experimentos realizados en las condiciones experimentales dadas en el apartado anterior.

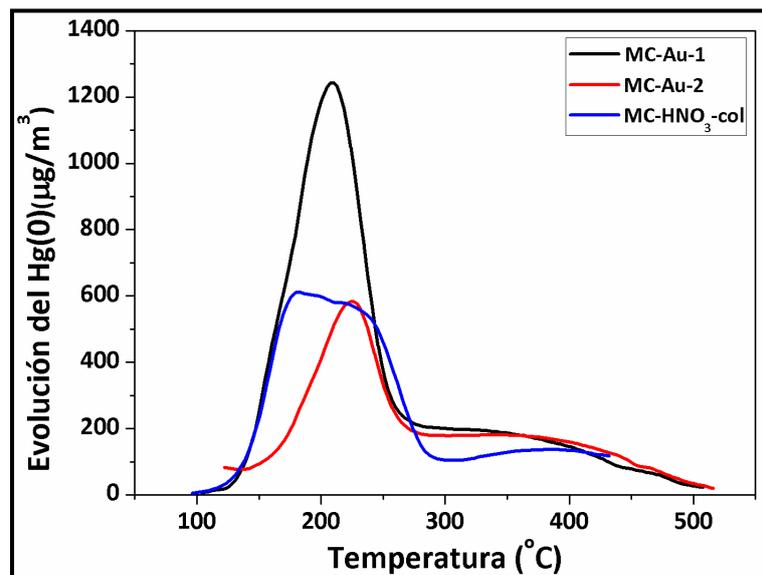


Figura 3.82. Evolución del mercurio con la temperatura en experimentos TPD-Hg de los materiales MC-Au-1, MC-Au-2 y MC-HNO₃-col, previamente saturados con mercurio.

La evolución del mercurio con la temperatura se inicia para todos los sorbentes a partir de 100 °C alcanzando un máximo alrededor 220 °C. A 275 °C el 90% del Hg(0) se ha liberado. Por lo tanto, **la temperatura de regeneración de los materiales se ha fijado a 220 °C**. Sin embargo, queda una pequeña cantidad de mercurio retenido que no se libera hasta temperaturas más elevadas. El mecanismo de retención del mercurio más probable es el de quimisorción sobre el material de carbón del soporte, como ya se mostró en los experimentos de retención de mercurio denominados «blanco» con los soportes.

Para asegurar la evolución total del mercurio retenido por amalgamación a esa temperatura, **el tiempo de regeneración se estableció en 90 min**. Como puede observarse en la figura 3.83, este tiempo es suficiente para liberar el mercurio retenido por el oro cuando se mantiene la temperatura de 220 °C, previamente fijada como temperatura para la regeneración.

El mercurio que se libera a mayor temperatura queda retenido en el soporte carbonoso. Esta cantidad es fija para cada uno de los soportes, como ya se determinó previamente, y ocupa los sitios activos del soporte favorables para la quimisorción del mercurio, de forma que, en siguientes experimentos de captura de mercurio, una vez regenerado el sorbente a la temperatura de 220 °C, el soporte ya no retendría mercurio, pues los sitios de quimisorción estarían ocupados y todo el mercurio retenido sería por el mecanismo de amalgamación.

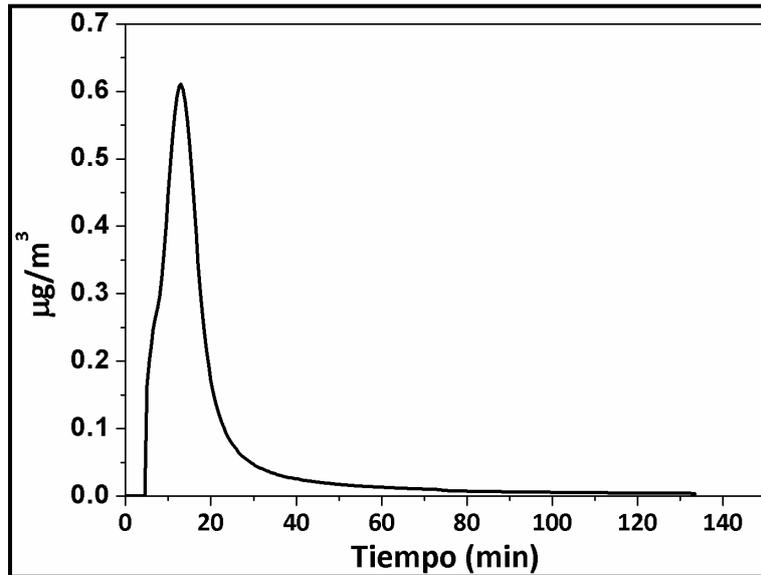


Figura 3.83. Evolución con el tiempo del Hg capturado a 220 °C (sorbente MC-Au-1 previamente saturado con mercurio en un experimento de retención).

Los sorbentes MC-Au-1 fueron caracterizados mediante DRX antes de la captura de mercurio (apartado 3.5) y una vez que han amalgamado el Hg(0). Ambos difractogramas se muestran en la figura 3.84.

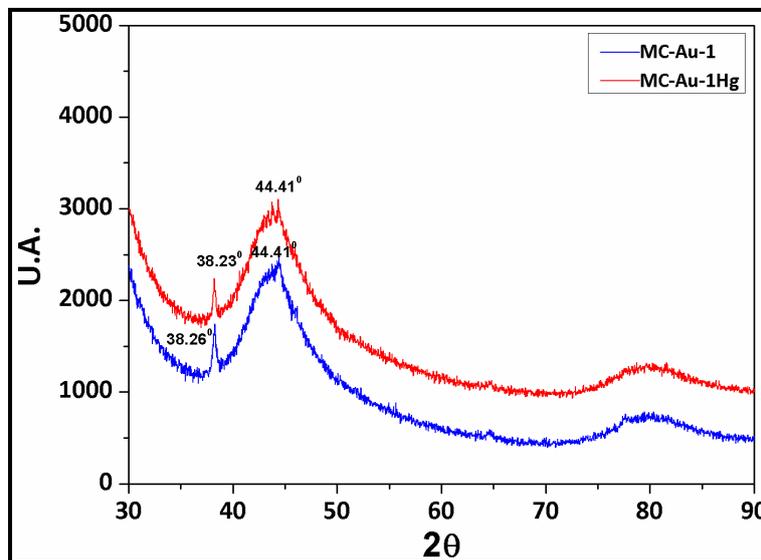


Figura 3.84. DRX correspondientes al sorbente MC-Au-1, muestra fresca y después de la saturación con mercurio.

Como se puede observar en los difractogramas, la presencia de mercurio no ha afectado a la estructura cristalina de oro, a pesar de que era lo esperado al formarse la amalgama Au/Hg [146], sin embargo, la relación Hg/Au (≈ 0.02), obtenida a partir de las curvas de ruptura y la cantidad de oro en el sorbente, es baja, por lo que no se aprecian ni nuevos picos

correspondientes a la formación de la amalgama, ni una disminución en la intensidad de los picos ya existentes.

Debido a que mediante DRX es difícil seguir las modificaciones en el oro a concentraciones tan bajas, se han estudiado los sorbentes mediante XPS. Se ha analizado el sorbente MC-Au-1 antes de la exposición con mercurio, después de un experimento de saturación con mercurio en las condiciones de operación descritas previamente y después de la regeneración. La regeneración de la muestra se ha llevado a cabo in situ, en la cámara de reacción de la que dispone el equipo XPS.

En la tabla 3.62 se muestran las energías de enlace correspondientes a la región Au 4f y a la región Hg 4f. Las posiciones de los picos correspondientes al Au(0) y al Au^{δ+} de la muestra saturada con mercurio han variado ligeramente a energías de enlace mayores. Este desplazamiento de 0.1 eV ya ha sido documentado en bibliografía, asignándose a la formación de la amalgama Hg/Au [147]. El contenido en mercurio obtenido mediante XPS es de 0.13% y el contenido en oro de 5.25%, dando una relación Hg/Au de 0.025 [148], aproximadamente la misma que se ha obtenido a partir de las curvas de ruptura.

Tabla 3.62. Energías de enlace correspondientes a la región Au 4f, a partir de XPS, para sorbente MC-Au-1 (muestra fresca), la muestra MC-Au-1-Hg (después de saturada con Hg) y MC-Au-1 reg (regenerada in situ en el equipo XPS).

Muestra	Energía enlace				Au %	Hg %
	Au ⁰		Au ^{δ+}			
MC-Au-1	84.0	87.7	84.8	88.8	4.7	-
MC-Au-1 Hg	84.1	87.8	84.9	88.9	5.2	0.1
MC-Au-1 reg	84.0	87.7	84.8	88.8	5.6	-

El espectro XPS del sorbente regenerado muestra que no se han producido desplazamientos en los picos con respecto al sorbente fresco, indicando que el sorbente no se ha visto alterado por la aplicación de un ciclo retención-regeneración.

Finalmente, para estudiar la estabilidad de las partículas de oro depositadas sobre los soportes, se sometieron a 300 °C durante un mes. Se seleccionó la temperatura del TTR que es superior a la necesaria para la regeneración. En una situación real, el sorbente estaría expuesto aproximadamente el mismo tiempo para captura de mercurio que para su regeneración, lo que representaría dos meses de operación del sorbente, que se consideró tiempo suficiente de evaluación de la estabilidad de las nanopartículas de oro.

Se introdujo la muestra MCOR-Au-2 en un horno a 300 °C haciendo pasar N₂. La muestra se extrajo periódicamente para poder realizar análisis de partícula mediante FE-SEM, aplicando

el mismo procedimiento de análisis que el descrito previamente para la caracterización de las nanopartículas de oro de los sorbentes. Los resultados se muestran en la figura 3.85.

Como se puede observar, tanto el diámetro de partícula como el área recubierta se mantienen estables durante el período de duración del experimento.

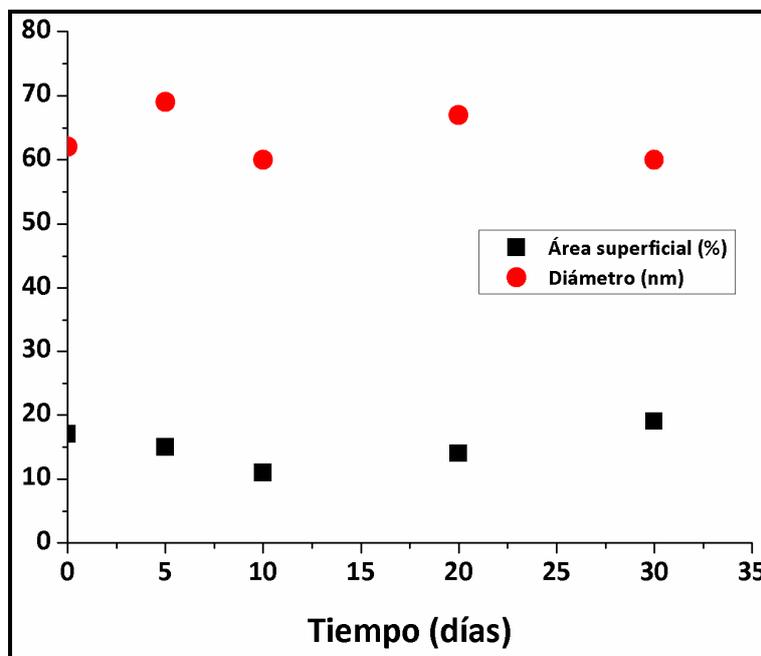


Figura 3.85. Estabilidad de las partículas de oro en la muestra MCOR-Au-2 a 300 °C durante 30 días.

3.6.4. Influencia de la temperatura en la retención de mercurio

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de retención de mercurio realizados con los materiales MC-Au-1 y MC-HNO₃-col para evaluar la influencia de la temperatura en la retención de mercurio. Dependiendo del lugar de ubicación de los sorbentes para la captura de mercurio en una Central Térmica, la temperatura varía en torno a 50 °C, a la entrada/salida de la unidad de desulfuración de gases o alrededor de 120 °C, antes de emitir los gases a la atmósfera por la chimenea.

Las temperaturas de trabajo que se han probado para ambos materiales son: 50, 75, 100, 120 y 150 °C, un caudal de 234 ml/min y manteniendo fija una concentración de Hg(0) inicial de 200 µg/m³. La cantidad de mercurio retenida por los materiales se ha determinado de dos maneras distintas: a partir de las curvas de ruptura de mercurio y utilizando un analizador de mercurio (AMA254) para obtener directamente la cantidad retenida en el sorbente. Se ha obtenido la cantidad de mercurio retenida a partir de las curvas de ruptura cuando se alcanza la saturación al 95% de la curva de ruptura y la eficacia se ha calculado como el cociente entre

la cantidad de mercurio retenido por los sorbentes al 20% y al 80% de la curva de ruptura y la cantidad total de mercurio introducido durante durante el tiempo necesario para alcanzar cada nivel de saturación (20%, 80%).

En la figura 3.86 se muestran las curvas de ruptura de mercurio de los sorbentes MC-Au-1 y MC-HNO₃-col a diferentes temperaturas de retención. En la tabla 3.63 se muestran las cantidades de mercurio retenidas al 95% de saturación para cada sorbente y temperatura de retención. Estos valores están ya corregidos con la contribución del volumen muerto del reactor y la contribución correspondiente a la retención de mercurio que presentan los soportes, y que se ha visto en el apartado anterior. Sin embargo, los valores obtenidos directamente a partir del análisis del mercurio en el sorbente mediante el AMA254 corresponden a toda la cantidad de mercurio retenida, tanto por el soporte como por el oro.

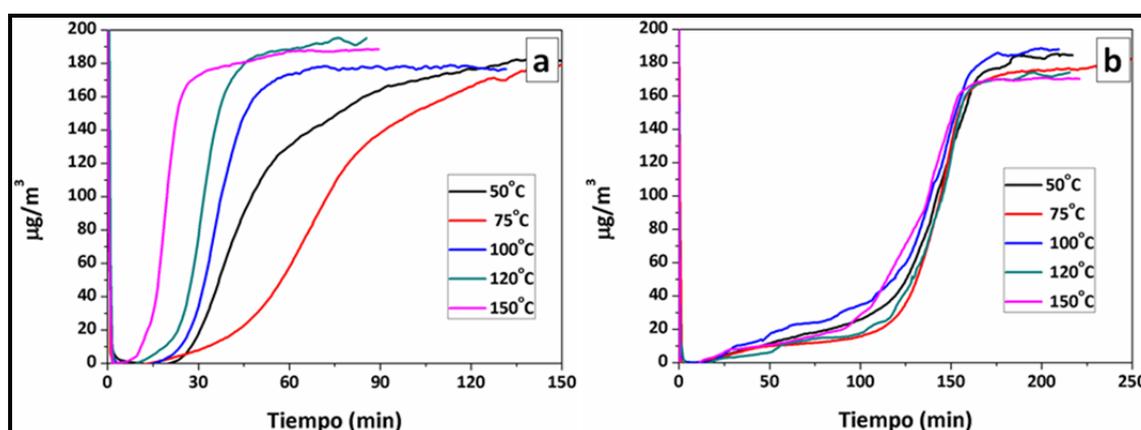


Figura 3.86. Curvas de ruptura de mercurio (234 ml/min y $C_{0,Hg}$ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para los sorbentes MC-HNO₃-col (a) y MC-Au-1 (b) en experimentos a diferentes temperaturas.

Tabla 3.63. Cantidad total de mercurio capturado por los sorbentes (condiciones experimentales: 120 °C, 234 ml/min y $C_{0,Hg}$ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 95% saturación).

Temperatura (°C)	MC-Au-1	MC-HNO ₃ -col
	µg Hg/g sorbente	
50	20.5 (19.9*)	9.7
75	23.0	7.8
100	21.9	7.8
120	21.0 (21.2*)	6.6
150	15.5	3.2

*Valores obtenidos al analizar el sorbente con el AMA254.

Como se puede observar, las curvas de ruptura presentan tiempos más largos para los materiales MC-Au-1 que para los materiales MC-HNO₃-col. Por otro lado, la temperatura parece afectar en mayor medida a los materiales MC-HNO₃-col que a los MC-Au-1 y, como se

puede ver en la tabla 3.63, la cantidad de mercurio capturado es mayor para MC-Au-1 que para los materiales MC-HNO₃-col.

Las diferencias en los valores de captura de mercurio se podrían justificar en base a la diferencia de contenido en oro en ambos sorbentes. Se han documentado en bibliografía algunos ensayos de captura de mercurio con oro a distintas temperaturas [80]. Sin embargo, dichos ensayos no son extrapolables, ya que en vez de usar nanopartículas de oro, utilizan delgadas partículas de oro a baja temperatura y bajas concentraciones de Hg(0).

Para poder comparar tanto la capacidad de retención de mercurio como la eficacia para los dos sorbentes, MC-Au-1 y MC-HNO₃-col, en las figuras 3.87 y 3.88 se muestran la capacidad de retención a cada temperatura en función del contenido en oro de cada sorbente y la eficacia en la retención de mercurio, respectivamente, al 20% y al 80% de saturación.

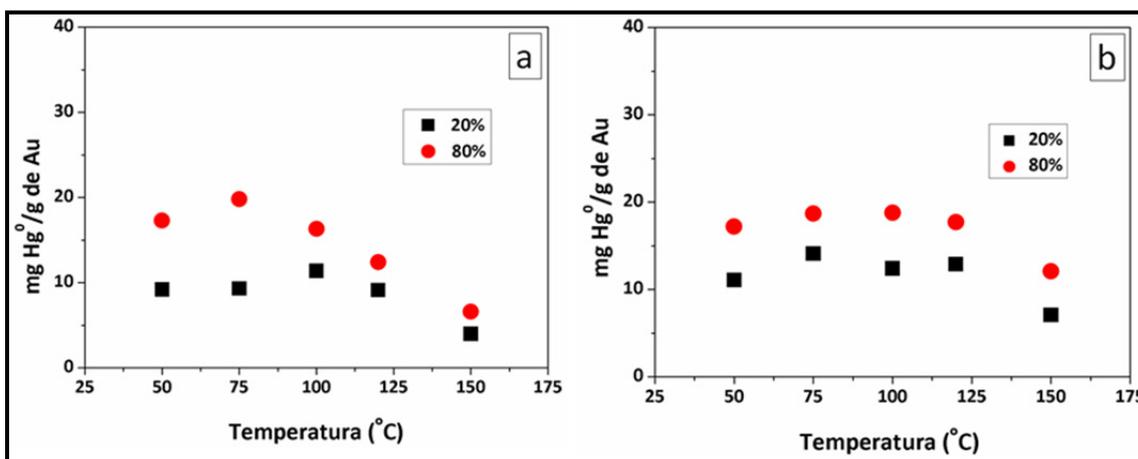


Figura 3.87. Cantidad de mercurio retenido a distintas temperaturas por los materiales MC-HNO₃-col (a) y MC-Au-1 (b).

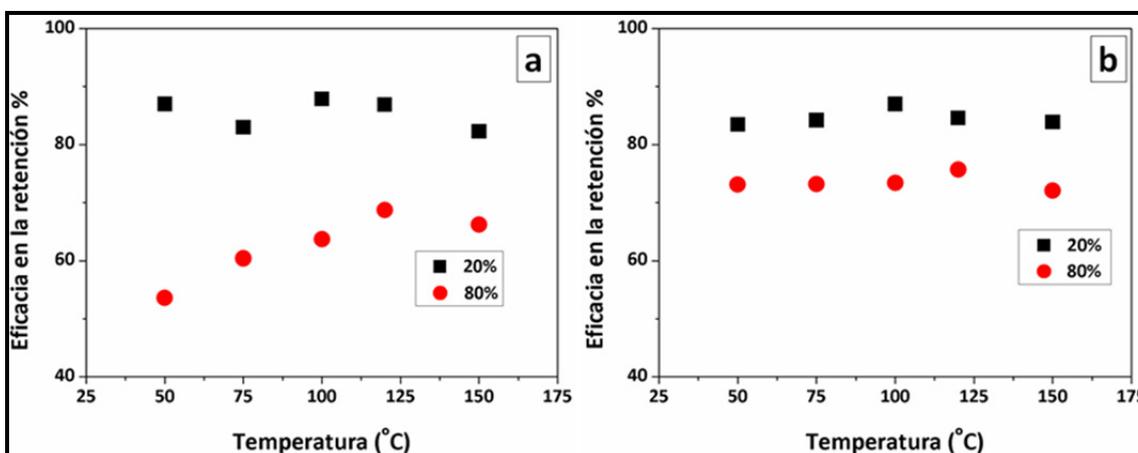


Figura 3.88. Eficacias en la retención y mercurio capturado a distintas temperaturas por los materiales MC-HNO₃-col (a) y MC-Au-1 (b).

Como se puede ver, parece ser que el grado de utilización de las partículas de oro depositadas es similar para ambos materiales llegando a un valor de mercurio capturado de hasta 20 mg Hg/g Au, dependiendo de la temperatura, a pesar de que ambas metodologías dan lugar a partículas de diferente tamaño. Este hecho ya se había descrito en el apartado previo a partir de los resultados mostrados en la figura 3.81.

Este resultado parece estar en contradicción con lo descrito en la bibliografía, ya que está documentada la dependencia del tamaño de partícula con la presencia de defectos en la estructura cristalina que favorecen el proceso de amalgama de mercurio con el oro. Sin embargo, el promedio del tamaño de partícula alcanzado en ambos materiales está lejos del tamaño descrito en bibliografía [112] que maximizaría la presencia de puntos de defecto en la red cristalina del oro donde se introducen los átomos de mercurio, favoreciendo la amalgama.

Ambos sorbentes presentan una capacidad de retención similar normalizando a la cantidad de oro introducida, debido a que el tamaño de partícula que presentan es grande. Esto haría que la cantidad de defectos en la red cristalina sea similar y, por lo tanto, el «uso» del oro depositado sea similar.

A pesar de presentar un tamaño de partícula de oro superior al encontrado en la bibliografía depositado sobre otros materiales, para aprovechar la ventaja de los puntos de defecto en la red cristalina, la eficacia es mayor que la documentada en bibliografía para sorbentes basados en carbon activo con oro [79], la cantidad de mercurio capturado es superior a sorbentes basados en plata [149] y, en particular, con sorbentes que presentan un 20% de plata [77, 79].

Como se puede observar en las figuras 3.87 y 3.88, el valor de cantidad de mercurio retenido más baja se corresponde con la temperatura de trabajo más alta. Este hecho puede estar relacionado con la baja temperatura necesaria para regenerar los sorbentes, como se ha visto previamente (220 °C) [150]. La liberación del mercurio retenido durante la regeneración comienza en torno a 180 °C, como se puede observar en la figura 3.82, temperatura muy próxima a la temperatura de trabajo más alta ensayada. Por lo tanto, se podría pensar que a esa temperatura, además de producirse la captura de mercurio, también se puede liberar mercurio, considerando la amalgamación un proceso dinámico, disminuyendo la cantidad de mercurio retenida. Este efecto es mucho más acusado en el material MC-HNO₃-col, ya que, como se había visto previamente a partir de la figura 3.82, en el sorbente obtenido por deposición de oro coloidal la evolución del mercurio en experimentos TPD-Hg comienza a una

temperatura ligeramente inferior que para el sorbente obtenido por el método de reducción directa.

3.6.5. Ciclos de retención-regeneración

Se realizaron varios ciclos de retención de mercurio-regeneración con el sorbente MC-Au-1. La etapa de retención se ha realizado a 75 °C, caudal de 234 ml/min y una concentración de Hg(0) inicial de 200 µg/m³. Los experimentos de regeneración se han llevado a cabo a la temperatura de 220 °C, manteniendo esta temperatura durante una hora y media. Después de la regeneración, el sorbente se enfría hasta la temperatura de trabajo para volver a ser utilizados en otro ciclo de retención-regeneración.

En la figura 3.89 se muestran las cantidades retenidas así como la eficacia de retención a valores de saturación del 20 y del 80%. Los valores de cantidad de mercurio retenido no han sido corregidos con la contribución del soporte para poder evaluar en conjunto el comportamiento del sorbente a lo largo de los ciclos.

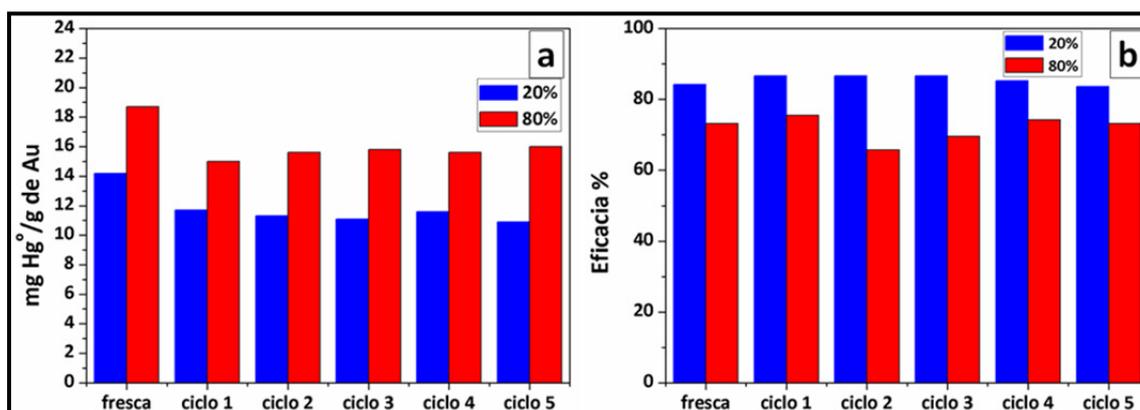


Figura 3.89. Eficacia y cantidad de mercurio retenida, a saturación del 20% y el 80% a lo largo de cinco ciclos de retención de mercurio-regeneración.

La eficacia en la retención a lo largo de los ciclos se mantiene, lo que parece indicar que los sorbentes no se ven modificados después de cada regeneración. Por otro lado, la cantidad de mercurio retenido a saturación de 20 y 80% disminuye ligeramente después de la primera regeneración y, posteriormente, se mantiene a lo largo de los ciclos. Esto es debido a que no todo el mercurio retenido en el sorbente se libera después de la regeneración a 220 °C, como ya se ha visto en la figura 3.80. Como ya se ha descrito previamente, además del mercurio capturado por el proceso de amalgamación hay una cierta cantidad de mercurio retenido en el soporte, que no es liberado a esa temperatura y que se corresponde con el mercurio quimisorbido sobre el material carbonoso. El mercurio retenido por este mecanismo que no se libera no deja libres sitios para retención en los siguientes ciclos. Por ello, en los siguientes

ciclos, no se puede quimisorber más mercurio y la cantidad de mercurio retenido es ya solo debida al mecanismo de amalgamación. Este hecho hace que después del primer ciclo con la muestra fresca, la cantidad de mercurio retenida en los siguientes ciclos se mantenga casi contante.

Este hecho coincide con lo observado mediante XPS. En la tabla 3.62 se observa cómo después de la regeneración del sorbente realizada in situ, las energías de enlace correspondientes al Au(0) vuelven a desplazarse, después de la regeneración, a los valores obtenidos para el sorbente fresco. Este comportamiento de las amalgamas Hg/Au está descrito en la literatura, donde se establece que el sistema retención-regeneración se puede mantener indefinidamente en un sistema donde se está haciendo pasar Hg (0) diluido en un gas inerte en ausencia de otros gases [151].

3.7. Recuperación de oro de los materiales C/Au

En este apartado, se describen los resultados obtenidos para la recuperación del oro depositado, una vez que los sorbentes han sido utilizados para la retención de mercurio un determinado número de ciclos de retención-desorción. El objetivo de este estudio ha sido evaluar, de manera preliminar, las posibilidades de recuperación del oro y su posible reutilización en la preparación de nuevos materiales.

El oro ha sido extraído de los materiales siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.5, sumergiendo los materiales en agua regia. Posteriormente, se ha analizado mediante ICP la disolución en agua regia del oro extraído y mediante SEM-EDX y FE-SEM se ha estudiado el oro que haya podido quedar en los soportes.

Se realizaron ensayos de extracción con dos materiales MC (MC-Au-1 y MC-HNO₃-col) y dos MCOR (MCOR-Au-1 y MCOR-HNO₃-col). Los resultados obtenidos para la extracción en los materiales MC muestran una baja efectividad (tabla 3.64) cuando se comparan con los valores teóricos de la concentración de oro obtenida en la caracterización de esos mismos materiales.

Tabla 3.64. Concentraciones de oro teóricas y experimentales para los cuatro materiales estudiados.

Material	Conc. determinada (ppm)	Conc. recuperada (ppm)
MC-Au-1	20.5	6.7
MC-HNO ₃ -col	6.6	3.4
MCOR-Au-1	23.8	21.9
MCOR-HNO ₃ -col	7.7	6.9

Se puede observar cómo la extracción con agua regia no fue tan efectiva en los materiales MC como en los MCOR. Los materiales MC presentan muchas más cavidades e irregularidades que dificultan la accesibilidad del agua regia a toda la superficie de los materiales MC, quedando oro depositado sin disolver. Por lo tanto, los ensayos posteriores de reutilización de la disolución de oro extraído se realizaron solo con los materiales MCOR.

Para los materiales MCOR se puede considerar que casi todo el oro depositado (aproximadamente el 90%) se ha conseguido extraer de la superficie de ambos materiales (MCOR). Mediante SEM-EDX se analizó la superficie de ambos soportes una vez extraído el oro para detectar la presencia de este metal, tal y como se describe en el apartado 2.3 para un canal interior (CI) y otro exterior (CE). En este análisis, la concentración de oro mostró valores muy inferiores a los del límite de detección del equipo.

Finalmente, se analizó mediante FE-SEM, tomando varias imágenes, la superficie de ambos materiales, en las mismas zonas, antes y después de recuperar el oro. En la figura 3.90 se muestran imágenes de FE-SEM de los materiales antes y después de la extracción con agua regia.

Como se puede ver, en las imágenes b y d de ambos materiales, una vez que se ha extraído el oro, se aprecian los contornos o huellas de las partículas de oro en la superficie carbonosa. Estos perfiles de partícula pueden ser originados mediante dos mecanismos, dependiendo de cómo el oro es depositado. Si el oro es depositado mediante reducción directa, como se ha visto en el apartado 3.2 de cinética de reacción en la reacción redox, se produce la reducción del oro al estado elemental y, al mismo tiempo, la oxidación del carbono de la superficie a CO_2 . Por otro lado, durante el proceso de disolución del oro por parte del agua regia, podría darse la oxidación del carbono a CO_2 por parte del HNO_3 del agua regia catalizada por el oro.

En el caso del material MCOR-Au-1, las huellas pueden ser debidas a ambos procesos mientras que en el material MCOR- HNO_3 -col el proceso sólo puede ser debido a la oxidación del carbono por parte del agua regia con el oro como catalizador. En las imágenes de ambos materiales, se pueden observar las huellas de las partículas una vez extraído el oro. Sin embargo, el material carbonoso en esas huellas de la muestra MCOR-Au-1 presenta una superficie modificada, diferente a la del material MCOR- HNO_3 -col.

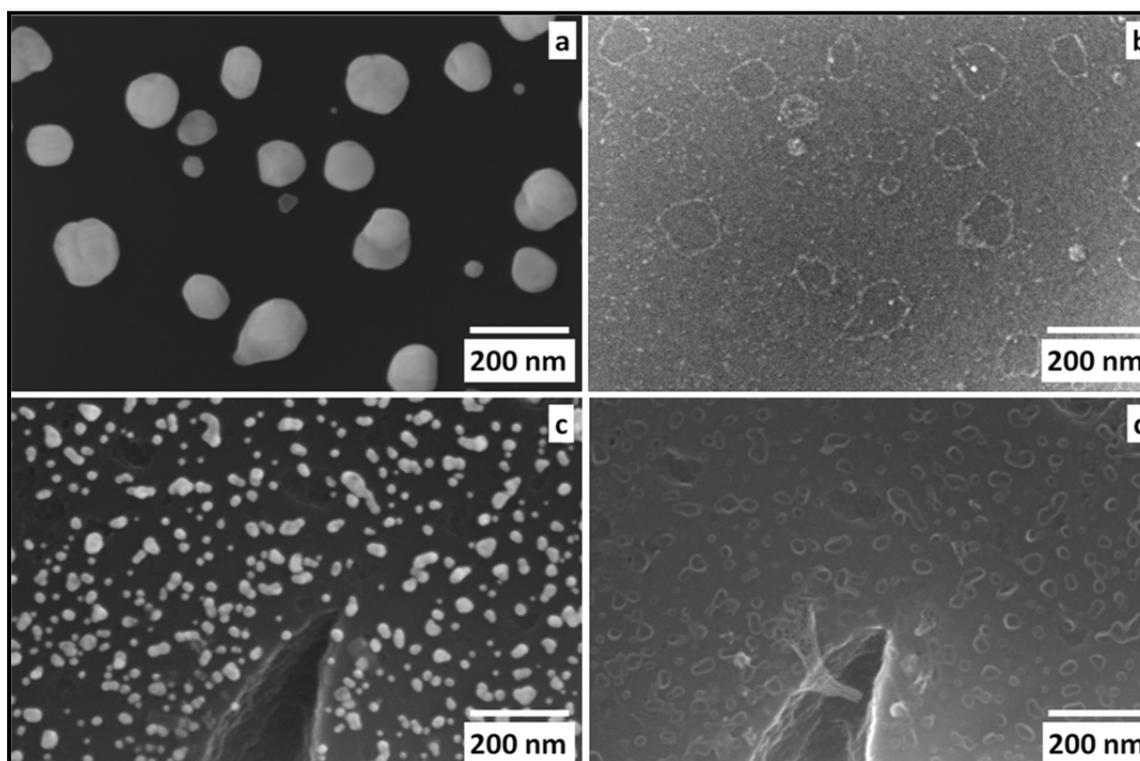


Figura 3.90. Imágenes FE-SEM de los materiales MCOR-Au-1 antes de la extracción (a), después de la extracción (b), MCOR-HNO₃-col antes de la extracción (c) y después de la extracción (d).

El tipo de mecanismo por el que se han formado las huellas de partículas se puede observar a partir de los análisis de SEM-EDX, donde se ha estudiado el grado de oxidación de los materiales, partiendo del soporte de cordierita original, MCOR, MCOR-Au-1, MCOR con agua regia en las condiciones de extracción, MCOR-Au-1 después de la extracción. Además, se ha incorporado el dato de la oxidación con ácido nítrico durante 4h (MCOR-HNO₃) utilizada en este trabajo para comparar los niveles de oxidación. Este ensayo se ha realizado por duplicado para las diferentes muestras. Los resultados promedio de las relaciones C/O, Si/Al y Si/Mg se muestran en la tabla 3.65.

Tabla 3.65. Relaciones atómicas C/O, Si/Al y Si/Mg a partir de los análisis de SEM-EDX.

Muestra	Relaciones atómicas		
	C/O (*)	Si/Al	Si/Mg
Cordierita	-	1.2	2.4
MCOR original	4.8	1.2	2.4
MCOR + agua regia	4.4	1.2	2.2
MCOR-HNO ₃	1.6	1.5	3.0
MCOR-Au-1	2.9	1.2	2.6
MCOR-Au-1+agua regia	2.2	1.2	2.3

(*) Referido al material de carbono del recubrimiento.

A partir de estos datos, se puede observar cómo la parte de carbono del soporte MCOR apenas sufre oxidación por parte del agua regia y apenas se ve afectado el sustrato de la cordierita. Por otro lado, el material MCOR-Au-1 presenta cierto grado de oxidación, debido al proceso de reducción del oro donde, además de desprenderse CO_2 , como ya se ha visto en el apartado 3.2, queda oxígeno (grupos oxigenados) fijado en la superficie. Las muestras MCOR-Au-1, una vez sometidas al proceso de extracción, con 10 minutos en agua regia a temperatura ambiente, alcanzan relaciones molares C/O próximas a las del soporte MCOR oxidado durante cuatro horas en ácido nítrico a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, se puede deducir que la presencia del oro cataliza la oxidación del soporte, dándose este mecanismo en ambos materiales como se ha comentado para las imágenes b y d de la figura 3.88. De manera colateral, se puede indicar que los análisis de los elementos asociados a la Cordierita (Si, Al y Mg) sugieren que, mientras el tratamiento de oxidación en caliente con HNO_3 afecta claramente al sustrato de ese material, este no parece verse afectado por el tratamiento de extracción con agua regia.

Una vez comprobado que la extracción del oro ha sido muy elevada, se procedió a estudiar las posibilidades de aprovechar la disolución de oro obtenida, tanto para la deposición de oro mediante la metodología de reducción directa como mediante la deposición de oro coloidal.

El primer paso para la utilización de la disolución de oro recuperada es obtener una disolución de oro en la cantidad y concentración suficiente para preparar un material determinado. La disolución de oro se obtuvo a partir del oro extraído de 3 muestras del sorbente MCOR-Au-1. Con esta cantidad de disolución de oro se obtiene el volumen de disolución de oro y una concentración suficiente para preparar los materiales MCOR-Au-2 o MCOR-Au-col.

A continuación, es necesario disminuir la acidez de la disolución de partida, como se describe en el apartado 2.5, utilizando NaOH (0.1 M), hasta un valor de $\text{pH}=3.1$, igual al de la disolución de oro que se utiliza en la receta original.

En primer lugar, se realizaron ensayos de preparación de la disolución de oro coloidal siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.2, añadiendo la disolución de citrato proporcional a la concentración de oro disponible [88]. Sin embargo, se obtuvo una disolución coloidal inestable.

Una vez que el oro se ha disuelto en agua regia, se encuentra como AuCl_4^- tal como se describe en la bibliografía [152]. A la hora de formarse la disolución de oro coloidal, el oro se

reduce por acción del citrato y, conforme se va reduciendo, los átomos de Au(0) son absorbidos y rodeados por los iones citrato, formando el coloide que presenta carga exterior negativa. Esta carga negativa exterior evita la agregación y precipitación del oro y da estabilidad a la disolución coloidal. En el caso de la disolución de oro recuperado, hemos adicionado una dilución de NaOH, es decir, cationes Na^+ que pueden neutralizar la estructura que mantiene estable el coloide y hacer que acabe precipitando el oro.

Posteriormente, se procedió a la preparación del sorbente MCOR-Au-2 con la disolución de oro recuperado y un soporte MCOR fresco. Los resultados de los análisis realizados mediante SEM-EDX dan un promedio del 1% Au (CI 1.0% y CE 1.1%), prácticamente la mitad del porcentaje promedio para el material MCOR-Au-2 original (2.0 %).

En la figura 3.91, se muestran dos imágenes FE-SEM del nuevo material tipo MCOR-Au-2, obtenido a partir de la recuperación del oro.

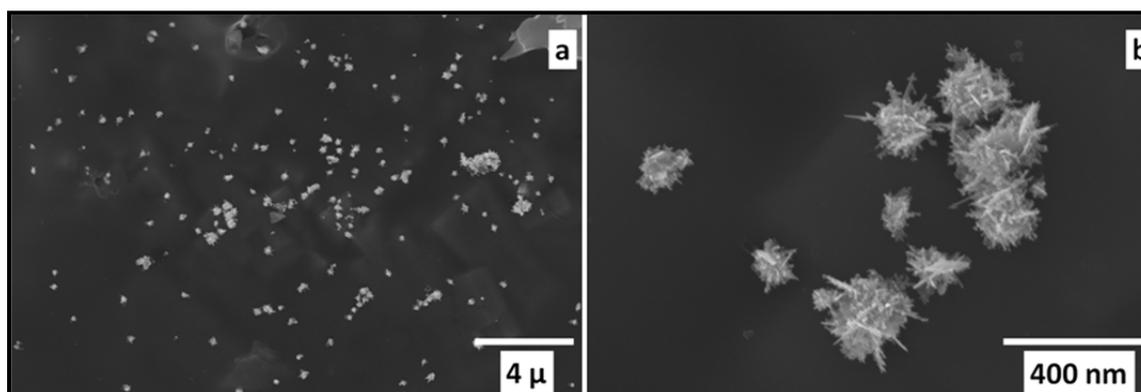


Figura 3.91. Imágenes FE-SEM del material preparado a partir de la disolución de oro recuperado.

Como se puede ver en las imágenes, la distribución de las partículas de oro no se identifica con la del material MCOR-Au-2, dando lugar a una distribución más irregular. Además, el tamaño y la morfología de las partículas son también diferentes, presentando formas angulosas de cristales, aún después de haber sido sometidas al TTR.

El tamaño promedio de las partículas se encuentra en torno a 250 nm y la deposición solo ha tenido lugar en determinados puntos con un crecimiento muy grande. En este caso, se debe tener en cuenta que, a pesar de haber aumentado el pH del agua regia, no habrá perdido toda su capacidad oxidante y que la metodología de preparación del material MCOR-Au-2 requiere un tiempo muy largo de preparación (156 min). Esto hace que el soporte pueda ser oxidado como se ha visto en la tabla 3.65, haciéndole perder capacidad reductora del soporte y

originando una distribución muy irregular y con partículas muy grandes en los puntos más favorecidos de reducción.

En resumen, en estos ensayos de recuperación y reutilización del oro se ha conseguido extraer prácticamente todo el oro de los soportes MCOR. Sin embargo, no ha sido posible la preparación de materiales similares a los ya caracterizados (MCOR-Au-2) a partir de una disolución recuperada.

4. CONCLUSIONES

Se ha alcanzado el objetivo principal del trabajo: se han desarrollado unos sorbentes basados en nanopartículas de oro depositadas sobre monolitos carbonosos para la retención de mercurio en fase gas.

La optimización de la metodología de preparación de los sorbentes, su caracterización y la evaluación de la capacidad de retención de mercurio de los sorbentes preparados nos permiten alcanzar las siguientes conclusiones, de acuerdo con las especificaciones objetivo para el sorbente y con los objetivos de este trabajo:

- La reducción directa de la sal de oro sobre la superficie carbonosa del soporte ha dado lugar a una nueva metodología de preparación que permite la deposición de nanopartículas de oro sin la utilización de reactivos reductores ni protectores. Esta metodología se ha comparado con la tradicional preparación de oro coloidal.
 - Se han obtenido diferentes sorbentes mediante el método de reducción directa, con diferentes cantidades de oro, siendo el máximo 1.5 mg Au/g sorbente (0.15% p/p), con una distribución de tamaños de partículas de oro homogénea y reproducible, sobre dos tipos de soportes.
 - El estudio cinético de la reacción de deposición de oro por reducción directa da como resultado una cinética de orden uno. Las constantes de la velocidad de reacción en medio agua:etanol son similares con independencia del soporte utilizado, a diferencia de lo que ocurre cuando el medio es agua, por lo que se ha podido seleccionar el medio agua:etanol (1:1), que ha permitido un mayor control de la reacción de electroreducción y, por consiguiente, de la deposición de oro en los soportes.
 - Se han obtenido sorbentes depositando partículas de oro a partir de una disolución de oro coloidal, optimizando las características del soporte mediante su oxidación con ácido nítrico.
 - El estudio del tratamiento térmico reductor como etapa final de la preparación de los sorbentes ha permitido identificar el mecanismo de coalescencia entre las partículas, conocido como *neck growth rate*. Además, este estudio ha establecido como temperatura adecuada del tratamiento 300 °C, ya que, aunque se altera ligeramente la morfología de las partículas, no se modifica su estructura cristalina.

- El estudio de la regenerabilidad ha mostrado que, en las condiciones estudiadas, el sorbente se podría utilizar en ilimitados ciclos de captura-regeneración.
 - Una vez saturado de mercurio, el sorbente es capaz de liberar la mayor parte del mercurio retenido a 220 °C de temperatura. Se ha encontrado que existe una pequeña cantidad de mercurio retenido en el soporte por quimisorción (máximo de 0.6 µg/g de sorbente), que requiere mayor temperatura para su eliminación del sorbente.
 - El estudio de DRX del sorbente fresco y regenerado, después de su saturación con mercurio, no muestra alteraciones del parámetro de celda del oro y el estudio de regeneración del sorbente en experimentos XPS in situ muestra que la amalgamación es un proceso reversible.
- Los ensayos de captura de mercurio se han llevado a cabo en un rango de temperaturas de 50-150 °C, caudales de 234 y 500 ml/min y una concentración inicial de mercurio de 200 µg/m³, obteniéndose las curvas de ruptura que permiten establecer que:
 - Los sorbentes preparados tienen una elevada capacidad de retención de mercurio, alcanzándose valores, en función de las condiciones de operación, de 30 mg Hg/g Au, mostrando una alta eficacia de retención a pesar de la baja carga de oro.
 - La temperatura de retención no afecta de forma significativa a la capacidad de retención de mercurio ni a la eficacia de retención, en el rango de temperaturas estudiado. La temperatura mayor estudiada, 150 °C, es la única que muestra una leve disminución de la capacidad de retención ya que está próxima a la temperatura de inicio de la liberación de mercurio.
 - A lo largo de varios ciclos de captura de mercurio-regeneración, la capacidad de retención de mercurio se mantiene, lo que confirma que los sorbentes no se ven modificados después de cada regeneración.
- El desarrollo de sorbentes regenerables a partir de una nueva metodología aporta una serie de ventajas para el medio ambiente que se alinean con los principios de sostenibilidad:
 - En su preparación no se utilizan reactivos dañinos para el medio ambiente.
 - El oro depositado, una vez agotada su capacidad de captura, ha conseguido recuperarse prácticamente en su totalidad.
 - El mercurio que se ha capturado, una vez acumulado, puede ser reutilizado o devuelto a las minas de origen.

5. REFERENCIAS

1. Broussard, L.A., et al., *The toxicology of mercury*. Laboratory Medicine, 2002. 33(8): p: 614-625.
2. Goldwater L.J., *Mercury. A history of quicksilver*, 1977. 21(4), p: 461.
3. Schroeder, W.H. and Munthe J., *Atmospheric mercury, an overview*. Atmospheric Environment, 1998. 32(5): p: 809-822.
4. Harada, M., *Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution*. Critical Reviews in Toxicology, 1995. 25(1): p: 1-24.
5. Bakir, F., et al., *Methylmercury poisoning in Iraq: Interuniversity report*. Science, 1973. 181(4096), p: 230-241.
6. Morel, F.M.M., Kraepiel A.M.L, and Amyot M., *The chemical cycle and bioaccumulation of mercury*. Annual Review of Ecology and Systematics, 1998. 29, p: 543-566.
7. Warkany, J. and Hubbard D. M., *Mercury in the urine of children with acrodynia*. American Journal of Diseases of Children, 1950. 79(2), p: 388-394.
8. Clarkson, T.W. and Magos L, *The toxicology of mercury and its chemical compounds*. Critical Reviews in Toxicology, 2006. 36(8), p: 609-662.
9. Pollard, K.M. and P. Hultman, *Effects of mercury on the immune system*. Metal Ions in Biological Systems. 1997. 34, p: 421-440.
10. Clarkson T.W., Magos L, and G.J. Myers, *The toxicology of mercury. Current exposures and clinical manifestations*. New England Journal of Medicine, 2003. 349(18). p: 1731-1737.
11. Jarup, L., *Hazards of heavy metal contamination*. British Medical Bulletin, 2003. 68, p: 167-182.
12. Abraham, J.E., C.W. Svare, and C.W. Frank, *The effect of dental amalgam restorations on blood mercury levels*. Journal of Dental Research, 1984. 63(1), p: 71-73.
13. Tchounwou, P., et al., *Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health*. Environmental toxicology, 2003. 18(3), p: 149-75.
14. Fitzgerald W, Lamborg C. and Hammerschmidt C., *Marine biogeochemical cycling of mercury*. Chemical reviews, 2007. 107(2), p: 641-62.
15. Munthe J, *The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone*. Atmospheric Environment Part a: General Topics, 1992. 26(8), p: 1461-1468.
16. Munthe J. and McElroy W.J., *Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury*. Atmospheric Environment Part a: General Topics, 1992. 26(4): p. 553-557.
17. Munthe J., Xiao Z. F. and Lindqvist O., *The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite*. Water Air and Soil Pollution, 1991. 56, p: 621-630.
18. Costa M. and Liss P.S., *Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg(0) air-sea fluxes*. Marine Chemistry, 1999. 68(1-2), p: 87-95.
19. Selin N.E., *Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review*. Annual Review of Environment and Resources, 2009. 34, p: 43-63.
20. Choi S.C., T. Chase, and R. Bartha, *Enzymatic catalysis of mercury methylation by desulfovibrio-desulfuricans LS*. Applied and Environmental Microbiology, 1994. 60(4): p: 1342-1346.
21. Engstrom D.R., *Fish respond when the mercury rises*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007. 104(42), p: 16394-16395.
22. Axelrad, D.A., et al., *Dose-response relationship of prenatal mercury exposure and IQ: An integrative analysis of epidemiologic data*. Environmental Health Perspectives, 2007. 115(4), p: 609-615.

23. Li, Y., et al., *Progress in the study of mercury methylation and demethylation in aquatic environments*. Chinese Science Bulletin, 2013. 58(2), p: 177-185.
24. Sellers, P., et al., *Photodegradation of methylmercury in lakes*. Nature, 1996. 380(6576), p: 694-697.
25. Government of Canada. *Audit and Evaluation Annual Report 2009–2010*. Available from: <https://www.ec.gc.ca/ae-ve/default.asp?lang=En&n=514E38D8-1>.
26. *Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport UNEP-Publications*. 2013; Available from: http://www.unep.org/publications/contents/pub_details_search.asp?ID=6282.
27. EU emission inventory report 1990-2011 under the UNECE Convention on LRTAP.
28. *Directiva 82/176/CEE del Consejo, de 22 de marzo de 1982, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos*, in *Diario Oficial n° L 081 de 27/03/1982 p. 0029 - 0034*; Edición especial en español: *Capítulo 15 Tomo 3 p. 0142* ; Edición especial en portugués: *Capítulo 15 Tomo 3 p. 0142* ; Edición especial en finés : *Capítulo 15 Tomo 3 p. 0211* ; Edición especial sueca: *Capítulo 15 Tomo 3 p. 0211* ;. 1982, OPOCE.
29. *Reglamento (CE) n° 1367/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativo a la aplicación, a las instituciones y a los organismos comunitarios, de las disposiciones del Convenio de Aarhus sobre el acceso a la información, la participación del público en la toma de decisiones y el acceso a la justicia en materia de medio ambiente.*, P.E.Y.C.D.L.U. EUROPEA, Editor. 6/09/06.
30. *Decision 2455/2001/CE del parlamento europeo y del consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE*. 2001.
31. *Directiva 2001/80/CE del parlamento europeo y del consejo 23 de octubre de 2001 sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión*. 2001.
32. *Directiva 2008/1/CE del parlamento europeo y del consejo de 15 de enero de 2008 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación*. 2008.
33. Decisión de la Comisión, d.d.j.d., relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). 2000.
34. *Comunicación de la comisión al consejo y al parlamento europeo. Estrategia comunitaria sobre el mercurio*. 2005.
35. Europea, C., *Comunicación de la comisión al parlamento europeo y al consejo relativa a la revisión de la strategi comunitaria sobre el mercurio*. 2010, OPOCE.
36. AGENCY, E.P., *Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Electric Utility Steam Generating Units*. 2005.
37. Conference of Plenipotentiaries on the Minamata Convention on Mercury. 2013.
38. Swaine D. J., *Trace elements in coal*, Ed. Butterworth and Co., London; 1990, pp. 276.
39. Kolker, A., Senior C.L. and Quick J.C., *Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems*. Applied Geochemistry, 2006. 21(11), p: 1821-1836.
40. Galbreath K.C. and Zygarlicke C.J., *Mercury transformations in coal combustion flue gas*. Fuel Processing Technology, 2000. 65–66(0), p:. 289-310.
41. Hall B., Schager P. and Lindqvist O., *Chemical reactions of mercury in combustion flue gases*. Water Air and Soil Pollution, 1991. 56, p: 3-14.
42. Senior, C.L., et al., *Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology, 2000. 63(2-3), p: 197-213.

43. Niksa S., Helble J.J. and Fujiwara N, *Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: The importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems*. Environmental Science & Technology, 2001. 35(18), p: 3701-3706.
44. Senior C.L., *A fundamental study of mercury partitioning in coal-fired power plant flue gas*, in *Air and Waste Management Association 90 Meeting*. 1997: Ontario.
45. Abad-Valle P., et al., *The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury*. Chemical Engineering Journal, 2011. 174(1), p: 86-92.
46. Pavlish, J.H., et al., *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology, 2003. 82(2-3), p: 89-165.
47. Laudal D.L., Brown T.D. and Nott B.R., *Effects of flue gas constituents on mercury speciation*. Fuel Processing Technology, 2000. 65, p: 157-165.
48. Norton G.A., et al., *Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions*. Fuel, 2003. 82(2), p: 107-116.
49. Pavlish, J.H., Hamre L.L. and Y. Zhuang, *Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems*. Fuel, 2010. 89(4), p: 838-847.
50. Liu Y., et al., *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(10).
51. EPRI. *Mercury Controls for the Press Room.*; Available from: http://mydocs.epri.com/docs/CorporateDocuments/Flash/EPRI_MC.html.
52. Quick W.J. and Irons R.M.A., *Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals*. Fuel, 2002. 81(5), p: 665-672.
53. Romero C.E. et al., *Modification of boiler operating conditions for mercury emissions reductions in coal-fired utility boilers*. Fuel, 2006. 85(2), p: 204-212.
54. Liu S. H., et al., *Using bromine gas to enhance mercury removal from flue gas of coal-fired power plants*. Environmental Science & Technology, 2007. 41(4): p. 1405-1412.
55. Padak, B. and J. Wilcox, *Understanding mercury binding on activated carbon*. Carbon, 2009. 47(12), p: 2855-2864.
56. Programme, U.N.E., *Process optimization guidance for reducing mercury emissions from coal combustion in Power Plants*. 2010.
57. Reddy K.S.K., Shoaibi A.A., and Srinivasakannan C., *Elemental mercury adsorption on sulfur impregnated porous carbon. A review*. Environmental Technology, 2013.
58. Ghorishi, S.B., et al., *Development of a Cl-Impregnated Activated Carbon for Entrained-Flow Capture of Elemental Mercury*. Environmental Science & Technology, 2002. 36(20): p. 4454-4459.
59. Lee, S.J., et al., *Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and chlorine-impregnated activated carbons*. Atmospheric Environment, 2004. 38(29): p. 4887-4893.
60. Hutson N.D., Attwood B.C., and Scheckel K.A., *XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon*. Environmental Science Technology, 2007. 41(5): p. 1747-52.
61. Stewart, S.D.R. *Toxecon™ Retrofit for mercury and multi-pollutant control on three 90-MW coal-fired boilers*. 2013; Available from: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/ccpi/pubs/WE%20Final%20Project%20Report%2041766TPRFG093009.pdf>.
62. Gustin M.S. and Ladwig K., *An assessment of the significance of mercury release from coal fly ash*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004. 54(3), p: 320-30.
63. Xin M., Gustin M.S., and Ladwig K., *Laboratory study of air- water-coal combustion product (fly ash and FGD solid) mercury exchange*. Fuel, 2006. 85(16), p: 2260-2267.

64. Hwang J. Y., Sun X. and Li. Z., *Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: I. Separation and Characterization of Unburned Carbon*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2002. 01, p: 39.
65. Bartoňová, L., Klika Z. and Spears D.A., *Characterization of unburned carbon from ash after bituminous coal and lignite combustion in CFBs*. Fuel, 2007. 86(3), p: 455-463.
66. Hassett D.J. and Eylands K.E., *Mercury capture on coal combustion fly ash*. Fuel, 1999. 78(2), p: 243-248.
67. Kwon S., Borguet E. and Vidic R.D., *Impact of surface heterogeneity on mercury uptake by carbonaceous sorbents under UHV and atmospheric pressure*. Environmental Science & Technology, 2002. 36(19), p: 4162-9.
68. Gao Y., et al., *The effect of solid fuel type and combustion conditions on residual carbon properties and fly ash quality*. Proceedings of the Combustion Institute, 2002. 29(1): p. 475-483.
69. Yan R., et al., *Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption*. Fuel, 2004. 83(17-18), p: 2401-2409.
70. Karatza, D., et al., *Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2000. 21(1-3), p: 150-155.
71. López-Antón M.A., Díaz-Somoano M., and Martínez-Tarazona M.R., *Mercury Retention by Fly Ashes from Coal Combustion: Influence of the Unburned Carbon Content*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(3), p: 927-931.
72. Panagiotou T., Morency J.R. and Senior C.L., *Zeolite-based mercury sorbent: Laboratory testing and modeling*. Abstracts of papers. American Chemical Society, 2000. 220: p: U386-U386.
73. Winkler, H., *Method of removing mercury from combustion exhaust gases*. 2009.
74. Chojnacki, A., et al., *The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale*. Minerals Engineering, 2004. 17(7-8), p: 933-937.
75. Lee S-S, Lee J.Y., Keener T.C., *Novel sorbents for mercury emissions control from coal-fired power plants*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2008. 39 (2), p: 137-142.
76. Mendioroz S., Guijarro M.I., Bermejo P.J., *Mercury Retrieval from Flue Gas by Monolithic Adsorbents Based on Sulfurized Sepiolite*. 1999, 33(10), p: 1697-1702.
77. Liu Y., et al., *Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal-fired power plant*. Environmental science & technology, 2008. 42(16): p. 6205-10.
78. Dong, J., Xu Z., and Kuznicki S.M., *Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite*. Environmental science & technology, 2009. 43(9): p: 3266-3271.
79. Rodriguez-Perez J., et al., *Development of Gold Nanoparticle-Doped Activated Carbon Sorbent for Elemental Mercury*. Energy & Fuels, 2011. 25(5): p. 2022-2027.
80. Levlin M., Ikavalko E. and T. Laitinen, *Adsorption of mercury on gold and silver surfaces*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999. 365(7), p: 577-586.
81. Sjostrom S. and Chang R., *Development and demonstration of mercury control by adsorption process (MerCAP)*. 1999.
82. *NETL: Mercury Emissions Control Technologies Evaluation of MerCAP for Power Plant Mercury Control*. 2013; Available from: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/mercury/control-tech/mercap.html>.
83. Battistoni, C., et al., *Interaction of mercury vapour with thin films of gold*. Applied Surface Science, 1996. 103(2), p: 107-111.
84. Haruta, M. and Daté M., *Advances in the catalysis of Au nanoparticles*. Applied Catalysis A: General, 2001. 222(1-2), p: 427-437.
85. Haruta M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today, 1997. 36(1) p: 153-166.

86. Kimling, J., et al., *Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(32): p. 15700-15707.
87. Turkevich J., Stevenson P.C., and Hillier J., *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 1951(11): p. 55-75.
88. Muangnapoh, T., et al., *Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method*. Current Applied Physics, 2010. 10(2), p: 708-714.
89. Khanna P.K., et al., *PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent*. Materials Chemistry and Physics, 2005. 92(1), p: 229-233.
90. Tschopp, J., Podack E.R., and Muller-Eberhard H.J., *Ultrastructure of the membrane attack complex of complement: detection of the tetramolecular C9-polymerizing complex C5b-8*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1982. 79(23), p: 7474-7478.
91. Muhlfordt H., *The preparation of colloidal gold particles using tannic-acid as an additional reducing agent*. Experientia, 1982. 38(9), p: 1127-1128.
92. Zhou, N., et al., *Enlargement of Gold Nanoparticles on the Surface of a Self-Assembled Monolayer Modified Electrode: A Mode in Biosensor Design*. Analytical Chemistry, 2006. 78(14): p. 5227-5230.
93. Romano, E.L., et al., *An antiglobulin reagent labelled with colloidal gold for use in electron microscopy*. Immunochemistry, 1974. 11(8): p. 521-2.
94. Faulk, W.P. and Taylor G.M., *An immunocolloid method for the electron microscope*. Immunochemistry, 1971. 8(11), p: 1081-1083.
95. Rodriguez, M., et al., *Pituitary dwarfism in mice persistently infected with lymphocytic choriomeningitis virus*. Laboratory Investigation, 1983. 49(1), p: 48-53.
96. Jorgensen A.O. and Campbell K.P., *Evidence for the presence of casequestrin in 2 structurally different regions of myocarcial sarcoplasmic-reticulum*. Journal of Cell Biology, 1984. 98(4): p. 1597-1602.
97. Slot, J.W. and Geuze H.Z., *Sizing of protein-A-Colloidal gold probes for immunoelectron microscopy*. Journal of Cell Biology, 1981. 90(2): p. 533-536.
98. Corti, C.W., Holliday R.J., and D.T. Thompson, *Developing new industrial applications for gold: Gold nanotechnology*. Gold Bulletin, 2002. 35(4), p: 111-136.
99. Zhang, R., et al., *The growth of uncoated gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 312(2-3): p. 136-141.
100. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.
101. Okatsu, H., et al., *Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation*. Applied Catalysis a-General, 2009. 369(1-2), p: 8-14.
102. Li, L., et al., *Electrochemical growth of gold nanoparticles on horizontally aligned carbon nanotubes: A new platform for ultrasensitive DNA sensing*. Biosensors & Bioelectronics, 2012. 33(1) p: 279-283.
103. Ding, M., et al., *Welding of Gold Nanoparticles on Graphitic Templates for Chemical Sensing*. Journal of the American Chemical Society, 2012. 134(7), p: 3472-3479.
104. Bulushev, D.A., et al., *Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation*. Journal of Catalysis, 2004. 224(1), p: 8-17.
105. Rodriguez-Perez J., et al., *Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas*. Journal of hazardous materials, 2013. 260: p. 869-877.
106. Williams, J.L., *Monolith structures, materials, properties and uses*. Catalysis Today, 2001. 69(1-4), p: 3-9.

107. Moreno-Castilla C. and Perez-Cadenas A.F., *Carbon-Based Honeycomb Monoliths for Environmental Gas-Phase Applications*. *Materials*, 2010. **3**(2), p: 1203-1227.
108. Yates, M., et al., *Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification*. *Microporous and mesoporous materials*, 2000. **37**(1-2), p: 201-208.
109. Stanmore, B.R., J.F. Brillhac, and P. Gilot, *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*. *Carbon*, 2001. **39**(15), p: 2247-2268.
110. Izquierdo, M.T., et al., *Enhancement of nitric oxide removal by ammonia on a low-rank coal based carbon by sulphuric acid treatment*. *Fuel processing technology*, 2011. **92**(7) p: 1362-1367.
111. DiScipio R.G., *Preparation of colloidal gold particles of various sizes using sodium borohydride and sodium cyanoborohydride*. *Analytical Biochemistry*, 1996. **236**(1), p: 168-170.
112. Schimpf, S., et al., *Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions*. *Catalysis Today*, 2002. **72**(1-2), p: 63-78.
113. Zawadzki, J., *IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon*. *Carbon*, 1978. **16**(6), p: 491-497.
114. Lazaro M.J., et al., *Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. **103**(1-3), p: 158-165.
115. Pouchert C.J., *The Aldrich library of infrared spectra*. 1975. Aldrich Chemical Co.
116. Figueiredo, J.L., et al., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. *Carbon*, 1999. **37**(9), p: 1379-1389.
117. Ruiz-Martínez, J., et al., *Effect of thermal treatments on the surface chemistry of oxidized activated carbons*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, **160**, p: 129-136.
118. Zhuang, Q.L., Kyotani T., and Tomita A., *The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure*. *Carbon*, 1994. **32**(3): p. 539-540.
119. Szymanski, G.S., et al., *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*. *Carbon*, 2002. **40**(14), p: 2627-2639.
120. Sun, T.M. and Yen W.T., *Kinetics of gold chloride adsorption onto activated carbon*. *Minerals Engineering*, 1993. **6**(1): p. 17-29.
121. Paclawski, K. and M. Wojnicki, *Kinetics of the adsorption of gold (III) chloride complex ions onto activated carbon*. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2009. **54**(3): p. 853--860.
122. Power, G.P. and I.M. Ritchie, *Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms 1. Introductory theory*. *Electrochimica Acta*, 1981. **26**(8), p: 1073-1078.
123. Bechelany, M., et al., *Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere*. *Crystal Growth & Design*, 2010. **10**(2): p. 587-596.
124. Visco, A.M., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy of Au/Fe₂O₃ catalysts*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999. **1**(11), p: 2869-2873.
125. Fu Q., Saltsburg H. and Flytzani-Stephanopoulos M., *Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts*. *Science*, 2003. **301**(5635): p. 935-938.
126. Naya, K., Ishikawa R. and Fukui K, *Oxygen-Vacancy-Stabilized Positively Charged Au Nanoparticles on CeO₂(111) Studied by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(24), p: 10726-10730.
127. Liu Z.P., Jenkins S.J. and King D.A., *Origin and activity of oxidized gold in water-gas-shift catalysis*. *Physical Review Letters*, 2005. **94**(19).

128. Ujihara M. and Imae T., *Versatile one-pot synthesis of confeito-like Au nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering effect*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. 436(0): p. 380-385.
129. Coblenz W.S., et al., *Initial stage solid state sintering models. A critical analysis and assessment*. Materials Science Research, 1980. 13, p: 141-157.
130. Castro, T., et al., *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic cluster*. Physical Review B, 1990. 42(13), p: 8548-8556.
131. Suh, I.K., Ohta H. and Y. Waseda, *High-temperature thermal-expansion of 6 metallic elements measured by dilatation method and X-ray-diffraction*. Journal of Materials Science, 1988. 23(2), p: 757-760.
132. Mohr, C., H. Hofmeister, and P. Claus, *The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of acrolein*. Journal of Catalysis, 2003. 213(1), p: 86-94.
133. Tran D.T., et al., *Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles*. Journal of Physics: Conference Series, 2010. 241(1).
134. Kwon K., et al., *Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property*. The Journal of Physical Chemistry C, 2006. 111(3), p: 1161-1165.
135. Henry, C.R., *Surface studies of supported model catalysts*. Surface Science Reports, 1998. 31(7-8), p: 235-325.
136. Michio, I., *New Carbons - Control of Structure and Functions*. 2000. ISBN: 978-0-08-043713-2
137. Su, P., et al., *Mesoporous graphitic carbon nanodisks fabricated via catalytic carbonization of coordination polymers*. Chemical Communications, 2012. 48(70), p: 8769-8771.
138. Smith, D.J., et al., *Dynamic atomic-level rearrangements in small gold particles*. Science, 1986. 233(4766), p: 872-875.
139. Ojea-Jimenez, I., et al., *Citrate-Coated Gold Nanoparticles As Smart Scavengers for Mercury(II) Removal from Polluted Waters*. Acs Nano, 2012. 6(3) p: 2253-2260.
140. Brainina, K.Z., et al., *Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. 15(5), p: 1049-1056.
141. Huggins F.E., et al., *XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures*. Fuel Processing Technology, 2003. 82(2-3), p: 167-196.
142. Curtis K. and Eagleson K., *Speciation of mercury emissions from Ontario Hydro's coal-fired Generating Stations*. Ontario Hydro Technologies 1995.
143. Luo G., et al., *Carbon Nanotube-Silver Composite for Mercury Capture and Analysis*. Energy & Fuels, 2009. 24(1), p: 419-426.
144. Haruta M., *Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications*. Gold Bulletin, 2004. 37(1-2).
145. Nowakowski R., et al., *Atomic force microscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films*. Applied Surface Science, 1997. 115(3) p: 217-231.
146. Kobiela, T., Nowakowski B., and Duś R., *The influence of gas phase composition on the process of Au-Hg amalgam formation*. Applied Surface Science, 2003. 206(1-4), p: 78-89.
147. Thome J., et al., *Increased Lateral Density in Alkanethiolate Films on Gold by Mercury Adsorption*. Langmuir, 1998. 14(26), p: 7435-7449.
148. Ballesteros D., et al., *Influence of temperature and regeneration cycles on Hg capture and efficiency by structured Au/C regenerable sorbents*. Journal of Hazardous Materials, 2013. 260, p: 247-254.
149. Yan T., *A novel process for Hg removal from gases*, in *Symposium on Catalytic Reaction Engineering for Environmentally Benign Processes, at the 207th National Meeting of*

- the American-Chemical-Society*. 1994, American Chemical Society: San Diego. p. 3010-3014.
150. Teresa Izquierdo, M., et al., *Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 193, p: 304-310.
 151. Granite E.J., Pennline H.W., and Hargis R.A., *Novel sorbents for mercury removal from flue gas*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000. 39(4), p: 1020-1029.
 152. Brauer G., *Handbook of preparative inorganic chemistry*, 1963, United Kingdom.

6. ANEXOS

Anexo 6.1. Descripción del equipo de impregnación de resina

En este apartado se describe el sistema centrífugo utilizado durante la impregnación de resina en los soportes de cordierita. Una imagen del dispositivo se puede ver en la figura 1. El dispositivo consta de un motor de velocidad regulable, capaz de hacer girar el soporte a una velocidad de hasta 6000 rpm. Una vez que los soportes se han impregnado de resina, se fijan en el dispositivo mediante tres tornillos como se muestra en la figura 2.



Figura 1. Dispositivo de centrifugación del soporte.

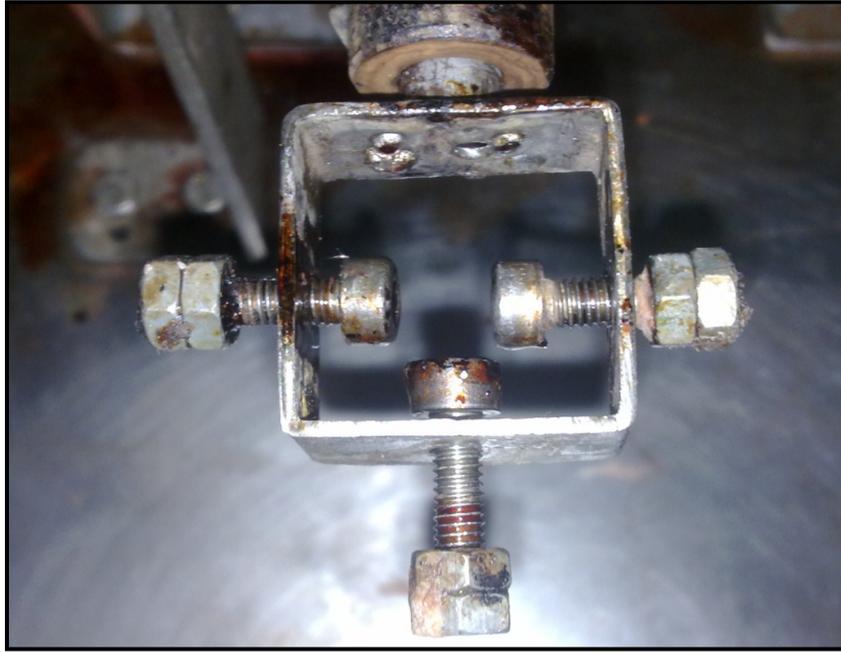


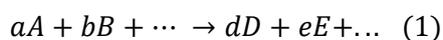
Figura 2. Sistema de fijación del soporte.

Como medida de seguridad, el dispositivo consta de una cubierta de seguridad que cubre el proceso de agitación. Para que el motor funcione, dicha cubierta debe de estar fijada al soporte.

Anexo 6.2. Ecuaciones cinéticas y aplicación del método integral para la determinación del orden y la constante cinética de reacción

En primer lugar, se determinan las ecuaciones cinéticas correspondientes a los órdenes de reacción 0, 1 y 2.

Una reacción química se puede expresar, de manera general, como:



En términos de concentraciones molares, la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \dots \quad (2)$$

$$v = K[A]^m[B]^n \dots \quad (3)$$

Siendo [A], [B]... las concentraciones molares de los reactivos y productos de reacción, K la constante de la reacción, m, n... los órdenes parciales de la reacción, siendo la suma de estos el orden total de la reacción.

En el caso de una reacción de orden cero, implica tener unos órdenes parciales nulos, por lo tanto, $v=K$. Igualando las ecuaciones (2) y (3):

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \quad (4)$$

Es decir:

$$d[A] = -a k dt \quad (5)$$

Integrando la expresión (5) queda la ecuación:

$$[A] = [A]_0 - akt \quad (6)$$

Siendo esta la ecuación integrada para una cinética de orden 0. Siendo $[A]_0$ la concentración inicial de la sal de oro, k la constante cinética y a el coeficiente estequiométrico.

En el caso de cinética de orden uno, implicaría que orden total es igual a uno. En el caso particular de la reducción del oro, solo participan $[\text{AuCl}_4]^-$ y la superficie carbonosa. Debido a que el carbono está en exceso frente a la sal de oro, solo se considera $[\text{AuCl}_4]^-$ como reaccionante, por lo tanto, al igualar las ecuaciones (2) y (3):

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (8)$$

Es decir:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \quad (9)$$

Integrando la expresión (9) queda la ecuación:

$$\text{Ln}[A] = \text{Ln}[A]_0 - akt \quad (10)$$

Siendo esta la ecuación integrada para una cinética de orden 1.

Para la cinética de orden dos, implicaría que el orden total es igual a dos. En este caso, la ecuación de velocidad considerando $[\text{AuCl}_4]^-$ como único reaccionante como se ha mencionado previamente, el orden parcial debe ser dos, resultando la expresión (11) al igualar las ecuaciones (2) y (3):

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad (11)$$

Es decir:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt \quad (12)$$

Integrando la expresión queda la ecuación:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} - akt \quad (13)$$

Siendo esta la ecuación integrada para una cinética de orden 2.

Una vez obtenidas las ecuaciones cinéticas para cada orden de reacción, a partir de los datos obtenidos de concentración y tiempo del apartado de resultados, se ha aplicado el método integral para determinar el orden de reacción. Este método consiste en la

representación gráfica de la concentración con respecto al tiempo suponiendo un orden de reacción. Es decir, dependiendo del orden de reacción se representan los datos obtenidos de concentración y tiempo tal y como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Representaciones concentración de la sal de oro vs tiempo de contacto según el orden de reacción.

Orden de reacción	Representación gráfica
0	$[A]$ vs t
1	$\ln [A]$ vs t
2	$\frac{1}{[A]}$ vs t

Una vez que se han representado los datos obtenidos tal y como se indica en la tabla 1, se ajustarán a una recta. El orden de reacción vendrá dado por la representación que presente el mejor ajuste a la recta (es decir, el mayor valor del coeficiente de correlación r^2).

Una vez determinado el orden de reacción, la constante cinética de reacción se obtiene de la pendiente de la recta de ajuste.

Anexo 6.3. Instalación para el Tratamiento Térmico Reductor (TTR)

En este apartado se describe el dispositivo donde se lleva a cabo el tratamiento térmico reductor (TTR) una vez depositado el oro sobre los soportes. Dicho dispositivo consiste en un horno CARBOLITE, un tubo de cuarzo donde se introduce el material junto con un termopar interno de tal manera que la lectura de temperatura sea realmente a la que se encuentre el material evitando además el movimiento del sorbente en el interior del tubo por acción del gas circulante.

El dispositivo completo se puede ver en la figura 3.

Una vez que se ha introducido la muestra en el interior del tubo de cuarzo, se hace pasar una corriente de gas, consistente en una mezcla de Hidrógeno (4% v/v) en Argón a 30 ml/min. Dicho flujo de gas viene controlado mediante controladores de flujo específicos para Argón e Hidrógeno como se muestra en la figura 4.

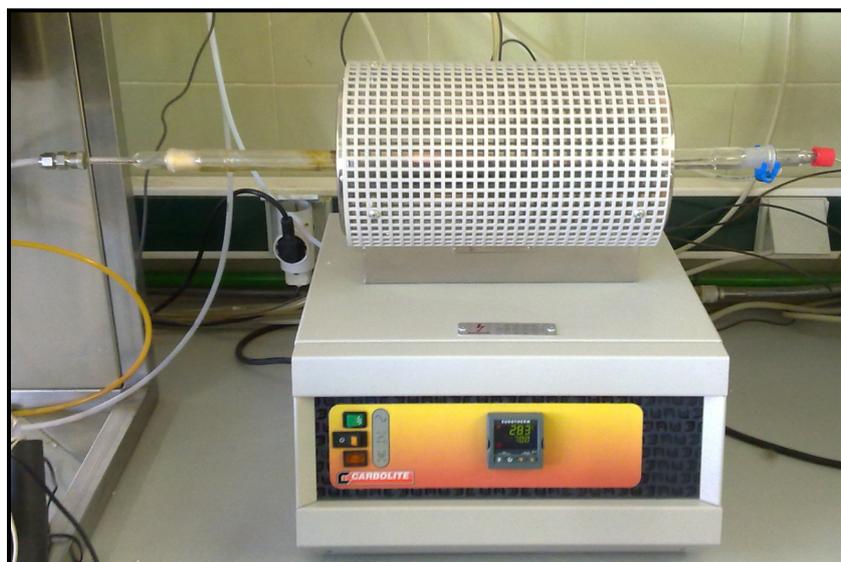


Figura 3. Horno y tubo de cuarzo donde se lleva a cabo el TTR.



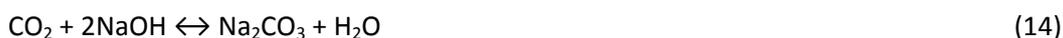
Figura 4. Sistema de control de flujo de gas.

Anexo 6.4. Ensayos para asegurar que la oxidación del carbono superficial de los soportes durante la deposición de oro es a CO₂

Una de las dudas que podrían surgir en este trabajo consiste en saber si en la reacción redox de reducción de la sal de oro, la oxidación de la superficie carbonosa es completa hasta CO₂ o si, por otro lado, se emite también CO. Para ello se han diseñado dos tipos de experimentos.

En ambos ensayos se han utilizado los soportes MC triturados y una disolución de sal de oro de 0.508 mM, mucho más concentrada que la utilizada en los ensayos de deposición con el fin de maximizar la liberación de gas. Los dos tipos de experimentos son:

1. *Comprobación de desprendimiento de CO:* En un Erlenmeyer se introduce la disolución de sal de oro y cuatro soportes MC triturados. En la boca del Erlenmeyer se dispone un detector de CO.
2. *Comprobación de desprendimiento de CO₂:* En un kitasato se introducen cuatro soportes y posteriormente la disolución de oro. Se tapa el kitasato y el gas liberado se hace pasar, arrastrado con una corriente de N₂, por un borboteador que contiene una disolución de NaOH 0.1 M tal y como se muestra en la figura 5. Cuando ya no aparecen burbujas se retira el borboteador y se añade BaCl₂ 1M para precipitar el carbonato de bario formado, tal y como se muestra en la figura 6. El precipitado formado se filtra quedando NaOH sin reaccionar que se valora con HCl 0.1 M para calcular la cantidad de CO₂ formado. Las reacciones que tiene lugar son:



Durante la realización del experimento 1, no se ha detectado la presencia de CO en los gases analizados con detector CO. En el experimento 2, se ha llegado a la conclusión de que el único gas desprendido es el CO₂.



Figura 5. Dispositivo kitasato más borboteador para la detección y captura del CO₂.

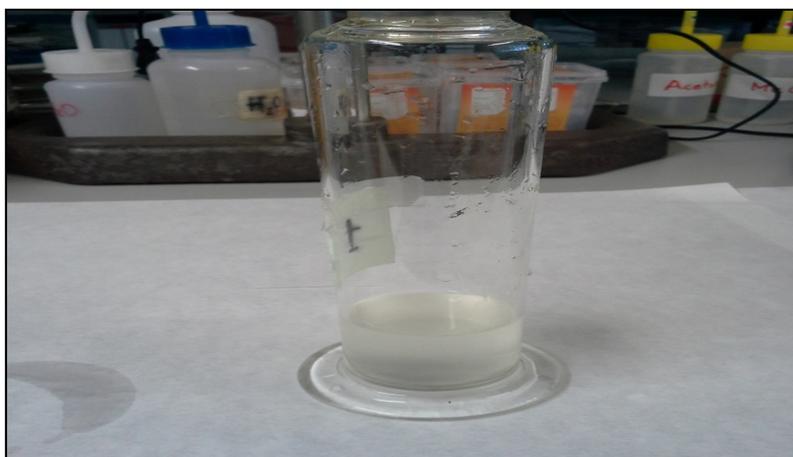


Figura 6. Precipitación del BaCO₃.

Anexo 6.5. Resultados obtenidos en los ensayos realizados para el estudio cinético de los diferentes medios, para cada concentración y en los diferentes soportes

Se muestran los resultados de concentración de la sal de oro obtenidos a partir de las medidas de absorbancia.

Tabla 2. Resultados obtenidos para MC en agua.

MC		5x10 ⁻⁴ M		MC		7x10 ⁻⁴ M	
Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)		Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)	
0	2.215	5.492x10 ⁻⁴		0	2.966	7.732x10 ⁻⁴	
5	2.170	5.381x10 ⁻⁴		5	3.118	8.126x10 ⁻⁴	
10	2.152	5.336x10 ⁻⁴		10	3.068	7.996x10 ⁻⁴	
15	2.110	5.321x10 ⁻⁴		15	3.084	8.037x10 ⁻⁴	
40	2.084	5.167x10 ⁻⁴		25	3.038	7.917x10 ⁻⁴	
50	2.071	5.135x10 ⁻⁴		40	3.011	7.847x10 ⁻⁴	
60	2.025	5.021x10 ⁻⁴		55	2.925	7.623x10 ⁻⁴	
75	1.996	4.950x10 ⁻⁴		70	2.799	7.295x10 ⁻⁴	
90	1.979	4.907x10 ⁻⁴		90	2.656	6.922x10 ⁻⁴	
110	1.959	4.857x10 ⁻⁴		110	2.678	6.979x10 ⁻⁴	
160	1.823	4.520x10 ⁻⁴		140	2.531	6.596x10 ⁻⁴	
190	1.716	4.255x10 ⁻⁴		180	2.224	5.796x10 ⁻⁴	
220	1.591	3.945x10 ⁻⁴		200	2.204	5.744x10 ⁻⁴	
240	1.469	3.642x10 ⁻⁴		240	2.137	5.569x10 ⁻⁴	

Tabla 3. Resultados obtenidos para MCOR en agua.

MCOR		5x10 ⁻⁴ M		MCOR		7x10 ⁻⁴ M	
Tiempo(min)	A ₃₁₅	Concentración(M)		Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)	
0	1.486	4.329x10 ⁻⁴		0	2.460	7.165x10 ⁻⁴	
2	1.455	4.238x10 ⁻⁴		2	2.457	7.157x10 ⁻⁴	
4	1.438	4.190x10 ⁻⁴		4	2.399	6.988x10 ⁻⁴	
6	1.416	4.126x10 ⁻⁴		6	2.376	6.921x10 ⁻⁴	
8	1.389	4.048x10 ⁻⁴		8	2.323	6.766x10 ⁻⁴	
10	1.359	3.960x10 ⁻⁴		10	2.287	6.662x10 ⁻⁴	
12	1.342	3.912x10 ⁻⁴		12	2.274	6.624x10 ⁻⁴	
14	1.366	3.981x10 ⁻⁴		14	2.202	6.414x10 ⁻⁴	
16	1.279	3.727x10 ⁻⁴		16	2.142	6.239x10 ⁻⁴	
18	1.258	3.666x10 ⁻⁴		18	2.123	6.184x10 ⁻⁴	
20	1.218	3.548x10 ⁻⁴		20	2.020	5.884x10 ⁻⁴	
22	1.179	3.436x10 ⁻⁴		22	1.933	5.630x10 ⁻⁴	
24	1.140	3.322x10 ⁻⁴		24	1.898	5.528x10 ⁻⁴	
30	0.919	2.677x10 ⁻⁴		30	1.537	4.877x10 ⁻⁴	
35	0.803	2.339x10 ⁻⁴		35	1.247	4.032x10 ⁻⁴	
40	0.587	1.710x10 ⁻⁴		40	0.893	3.601x10 ⁻⁴	

Tabla 4. Resultados obtenidos para MC en agua/etanol.

MC		5x10 ⁻⁴ M		MC		7x10 ⁻⁴ M	
Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)		Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)	
5	2.345	5.355x10 ⁻⁴		5	3.385	7.730x10 ⁻⁴	
10	2.273	5.191x10 ⁻⁴		10	3.299	7.533x10 ⁻⁴	
15	2.258	5.156x10 ⁻⁴		15	3.238	7.394x10 ⁻⁴	
20	2.236	5.106x10 ⁻⁴		20	3.215	7.342x10 ⁻⁴	
25	2.200	5.024x10 ⁻⁴		25	3.174	7.248x10 ⁻⁴	
30	2.142	4.891x10 ⁻⁴		30	3.136	7.161x10 ⁻⁴	
35	2.101	4.798x10 ⁻⁴		40	3.053	6.972x10 ⁻⁴	
45	2.026	4.626x10 ⁻⁴		50	2.920	6.668x10 ⁻⁴	
60	1.910	4.361x10 ⁻⁴		60	2.873	6.561x10 ⁻⁴	
70	1.825	4.167x10 ⁻⁴		75	2.674	6.106x10 ⁻⁴	
85	1.753	4.003x10 ⁻⁴		90	2.622	5.987x10 ⁻⁴	
105	1.672	3.818x10 ⁻⁴		105	2.533	5.784x10 ⁻⁴	
125	1.542	3.521x10 ⁻⁴		125	2.376	5.425x10 ⁻⁴	
155	1.373	3.135x10 ⁻⁴		145	2.226	5.083x10 ⁻⁴	
185	1.243	2.838x10 ⁻⁴		175	2.062	4.701x10 ⁻⁴	
205	1.168	2.667x10 ⁻⁴		205	1.903	4.345x10 ⁻⁴	

Tabla 5. Resultados obtenidos para MCOR en agua/etanol.

MCOR		5x10 ⁻⁴ M		MCOR		7x10 ⁻⁴ M	
Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)		Tiempo (min)	A ₃₁₅	Concentración (M)	
0	2.640	5.345x10 ⁻⁴		0	3.670	7.430x10 ⁻⁴	
20	2.600	5.264x10 ⁻⁴		5	3.587	7.262x10 ⁻⁴	
25	2.575	5.213x10 ⁻⁴		10	3.539	7.165x10 ⁻⁴	
35	2.515	5.092x10 ⁻⁴		20	3.419	6.922x10 ⁻⁴	
45	2.443	4.946x10 ⁻⁴		30	3.326	6.733x10 ⁻⁴	
55	2.343	4.743x10 ⁻⁴		55	2.991	6.055x10 ⁻⁴	
75	2.247	4.549x10 ⁻⁴		75	2.858	5.786x10 ⁻⁴	
105	2.001	4.051x10 ⁻⁴		115	2.720	5.507x10 ⁻⁴	
125	1.984	4.017x10 ⁻⁴		135	2.589	5.241x10 ⁻⁴	
185	1.403	2.840x10 ⁻⁴		185	2.421	4.901x10 ⁻⁴	

Anexo 6.6. Representaciones gráficas correspondientes a cada orden de reacción para cada material en cada medio

En este apartado se muestran las gráficas correspondientes a cada orden de reacción, en el estudio de la cinética de reducción de la sal de oro sobre los soportes. En cada representación gráfica, se ha incluido la recta de ajuste y el coeficiente (r^2).

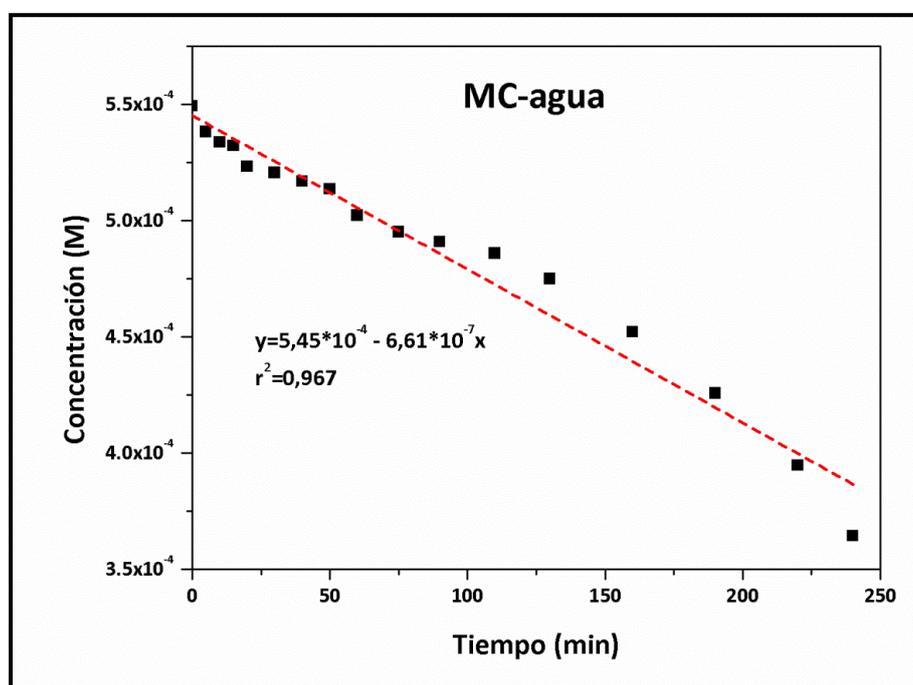


Figura 7. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 5×10^{-4} M.

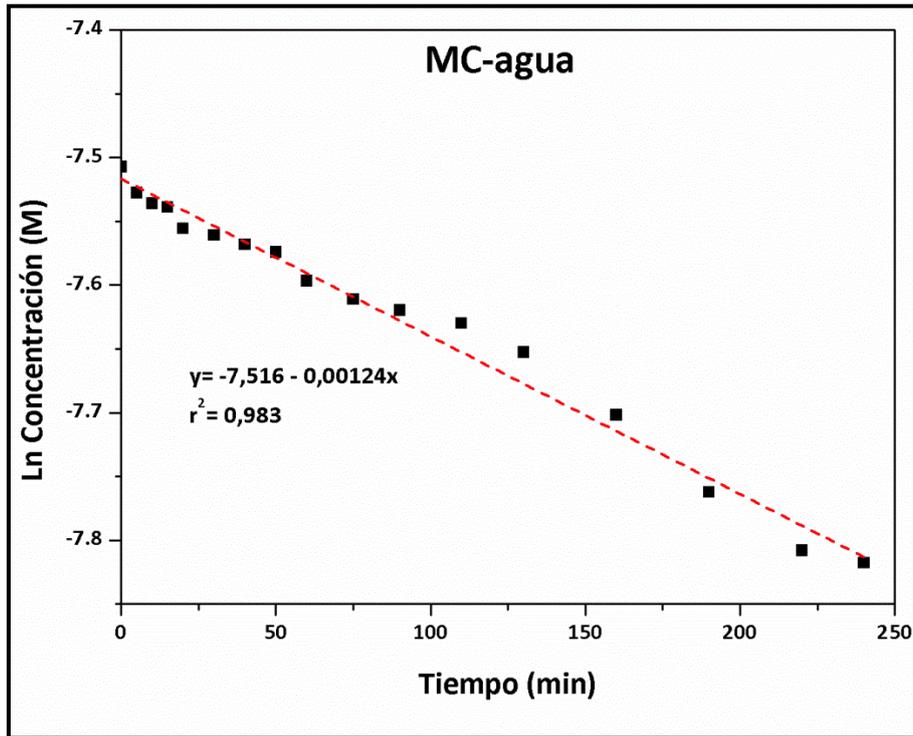


Figura 8. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 5×10^{-4} M.

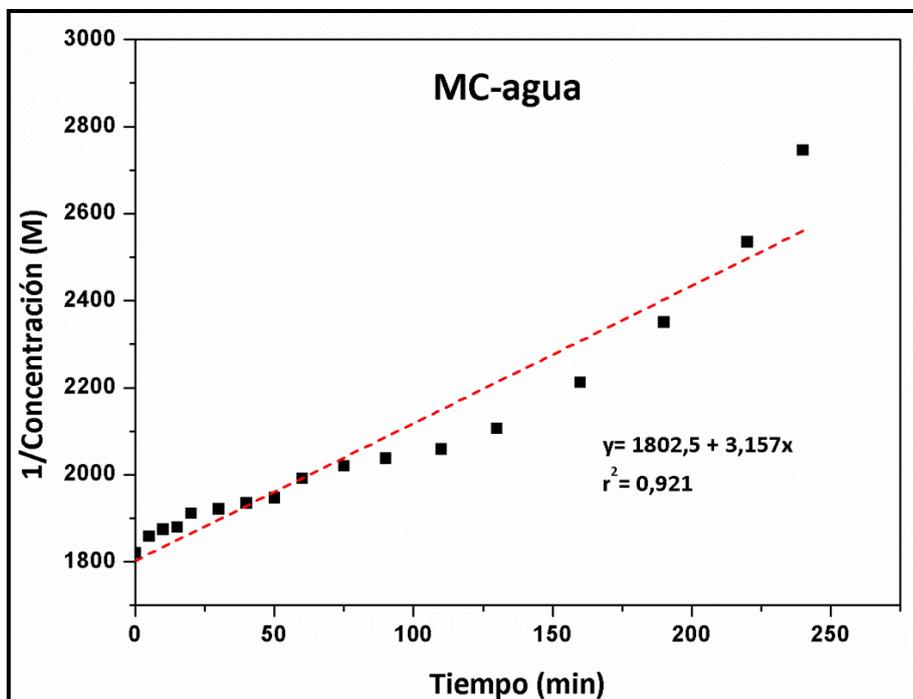


Figura 9. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 5×10^{-4} M.

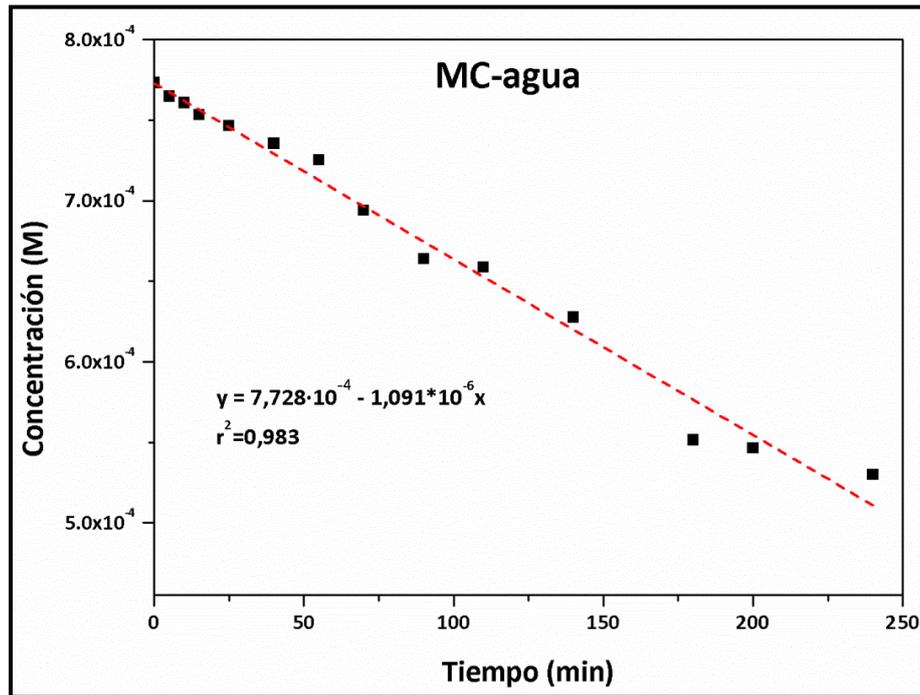


Figura 10. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 7×10^{-4} M.

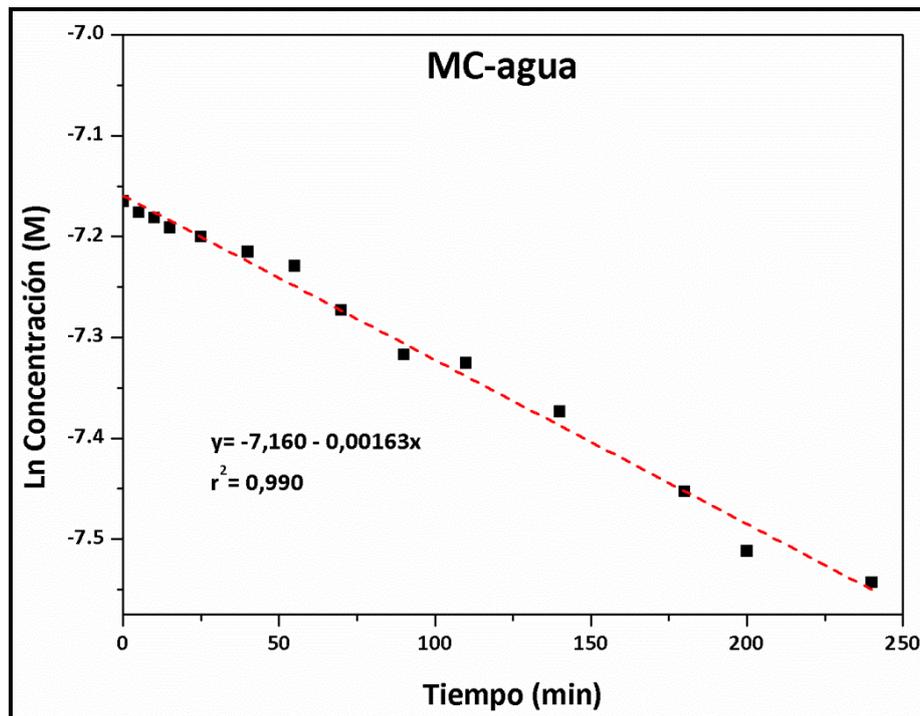


Figura 11. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 7×10^{-4} M.

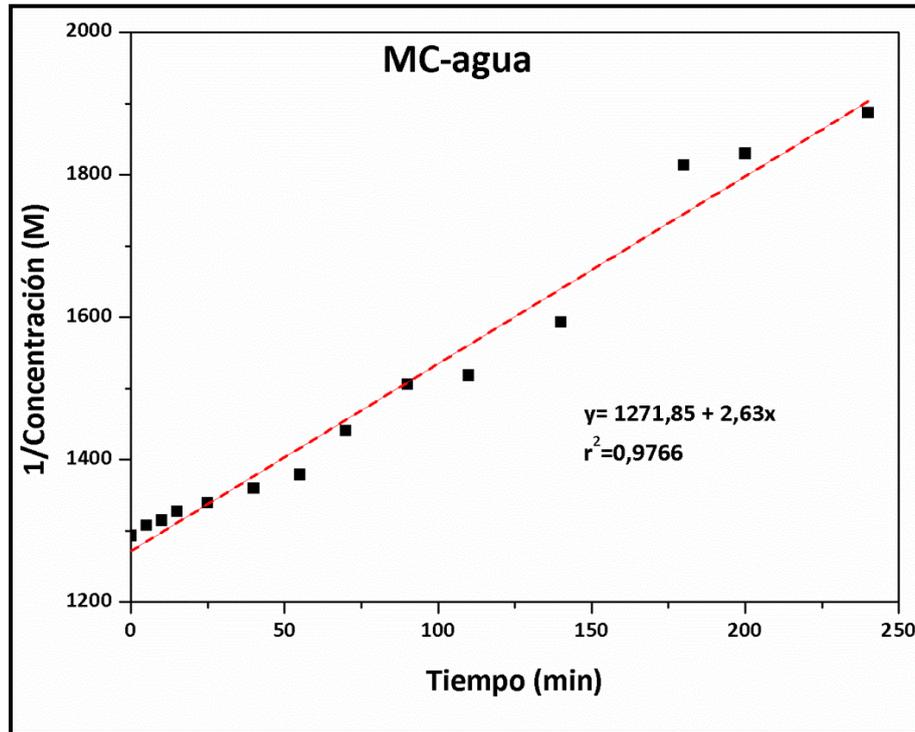


Figura 12. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 7×10^{-4} M.

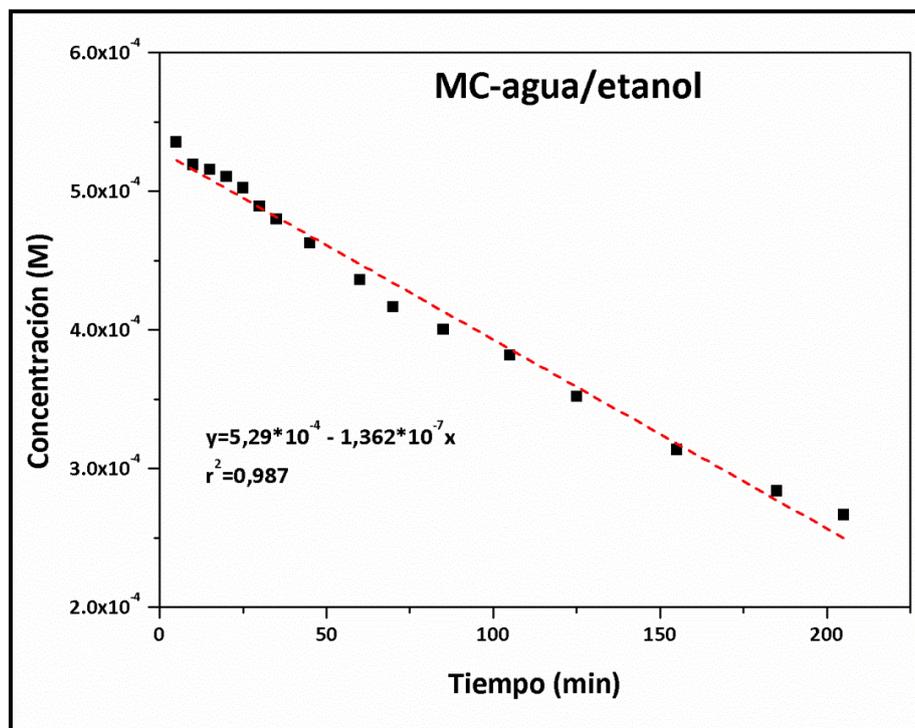


Figura 13. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 5×10^{-4} M.

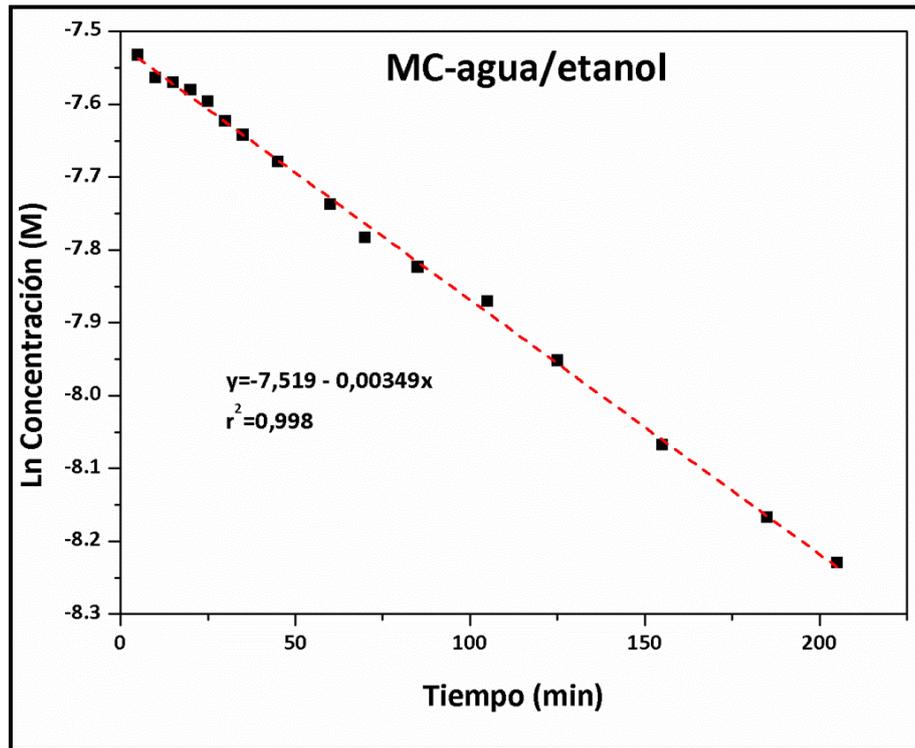


Figura 14. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 5×10^{-4} M.

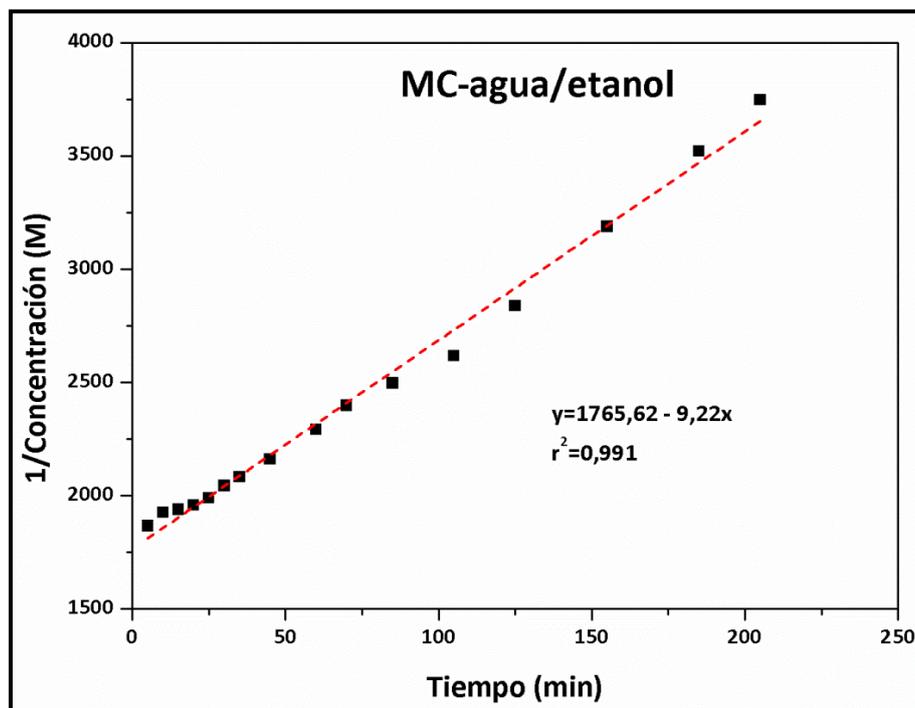


Figura 15. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 5×10^{-4} M.

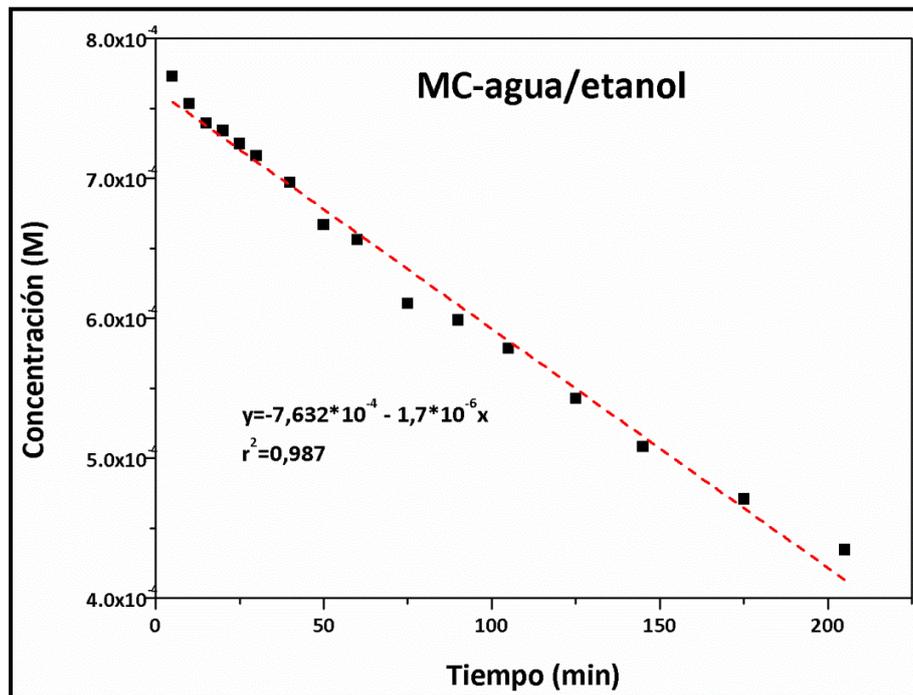


Figura 16. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 7×10^{-4} M.

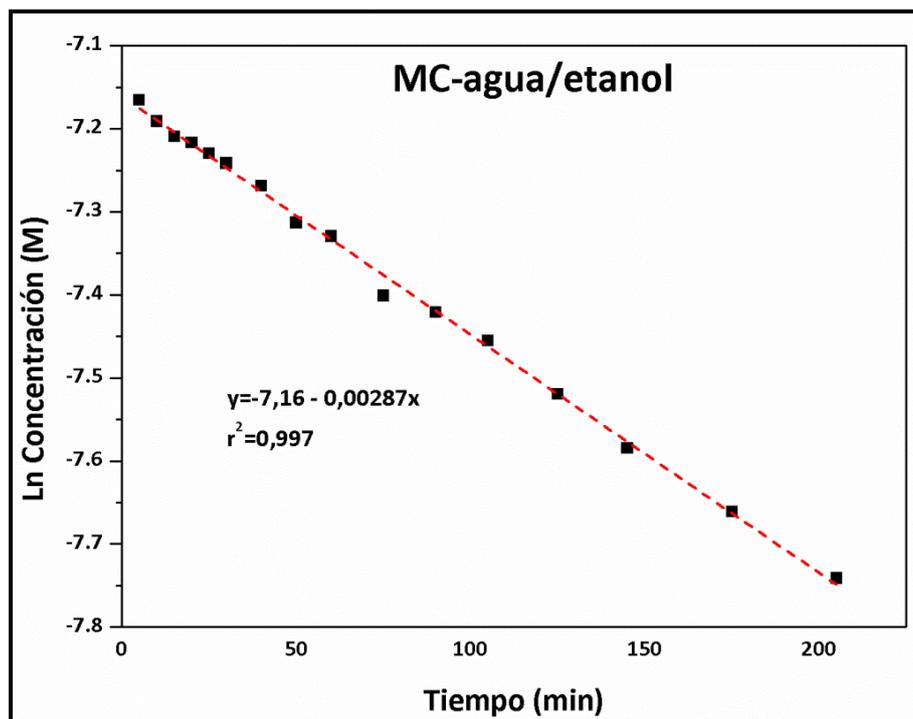


Figura 17 Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 7×10^{-4} M.

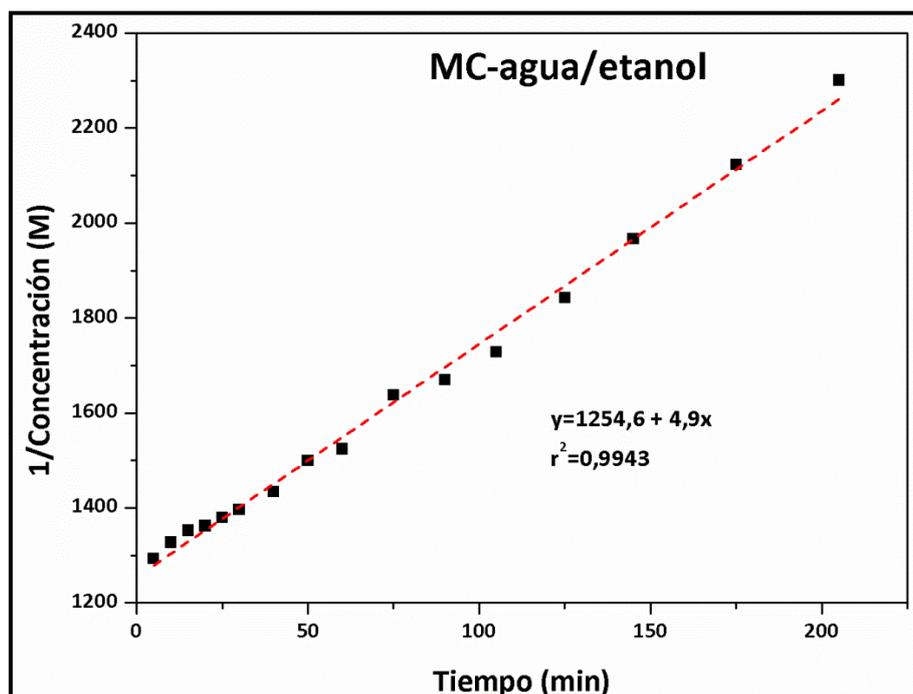


Figura 18. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 7×10^{-4} M.

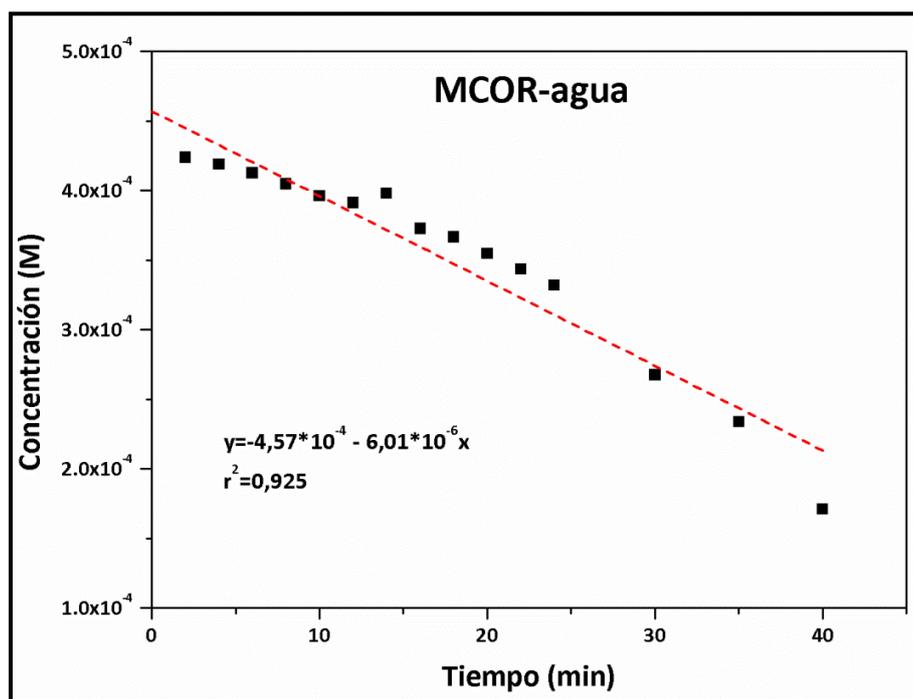


Figura 19. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 5×10^{-4} M.

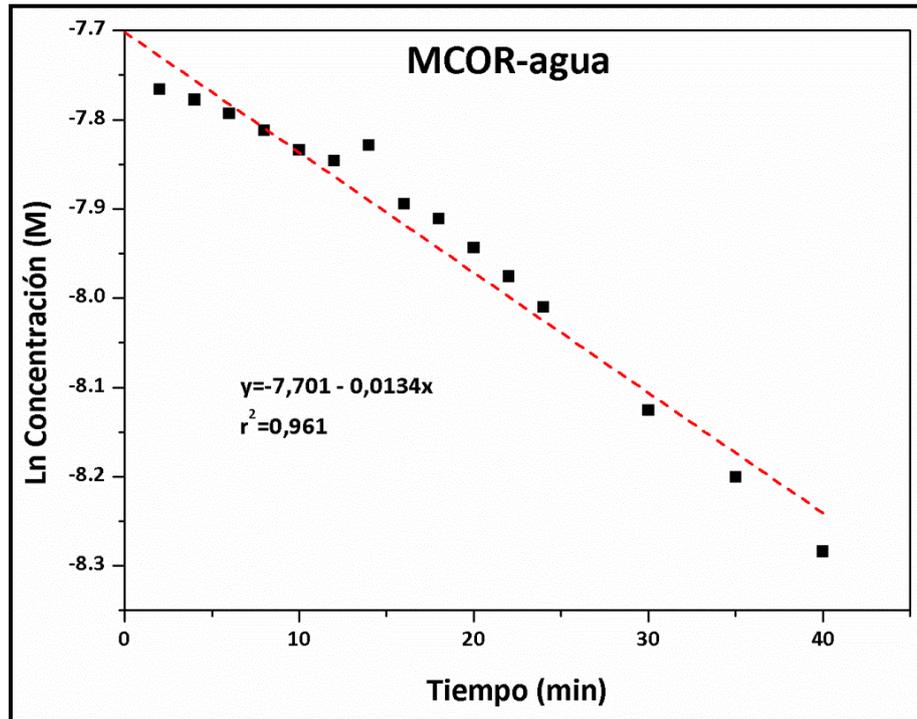


Figura 20. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 5×10^{-4} M.

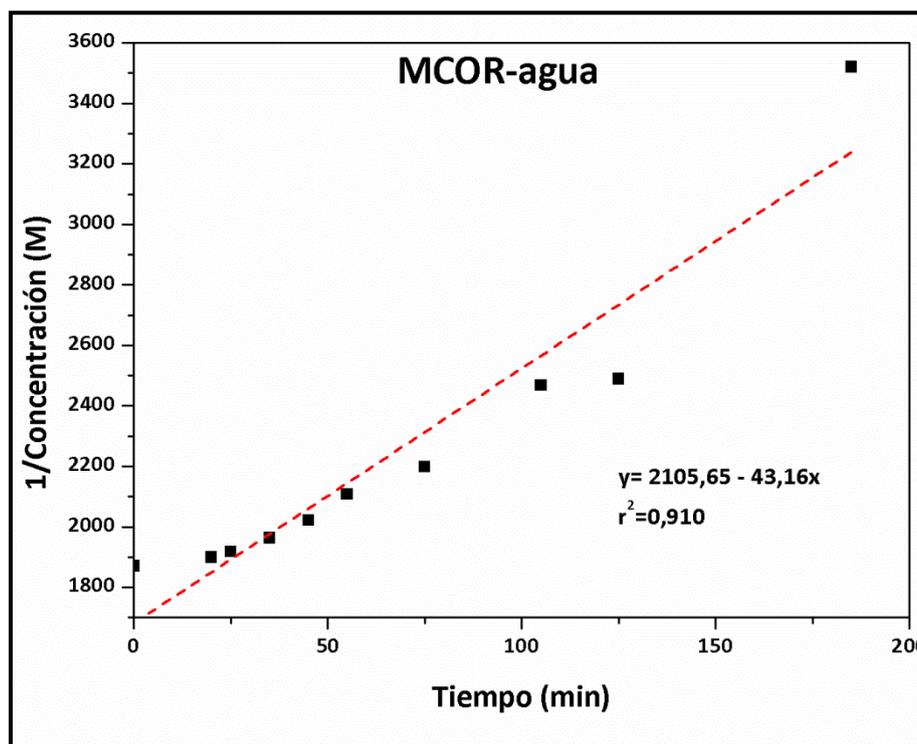


Figura 21. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 5×10^{-4} M.

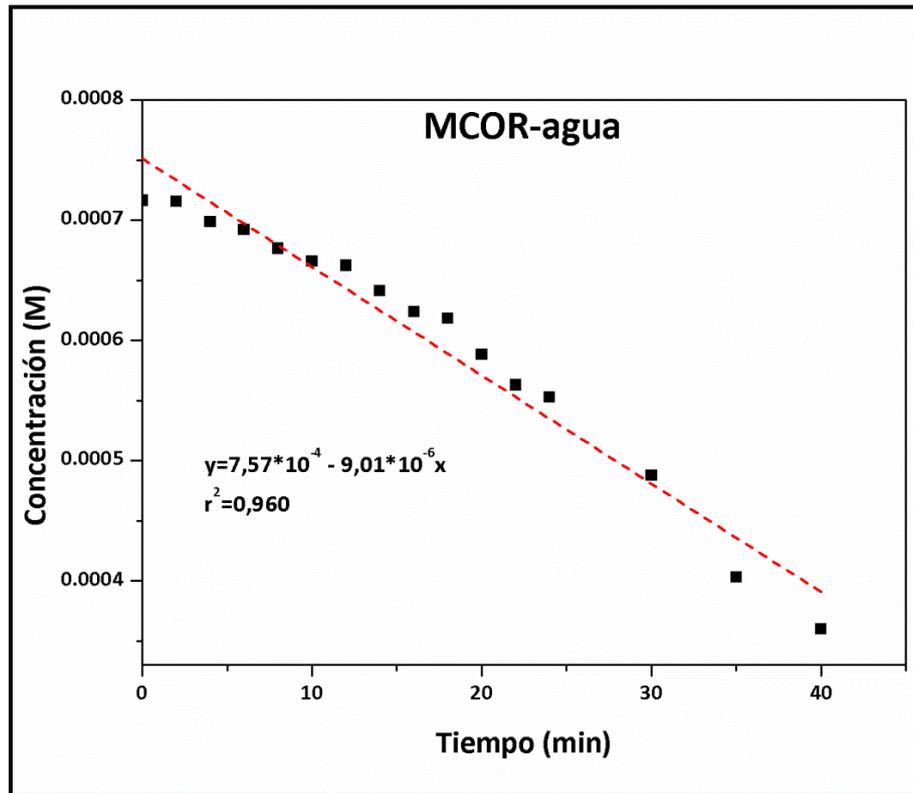


Figura 22. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 7×10^{-4} M.

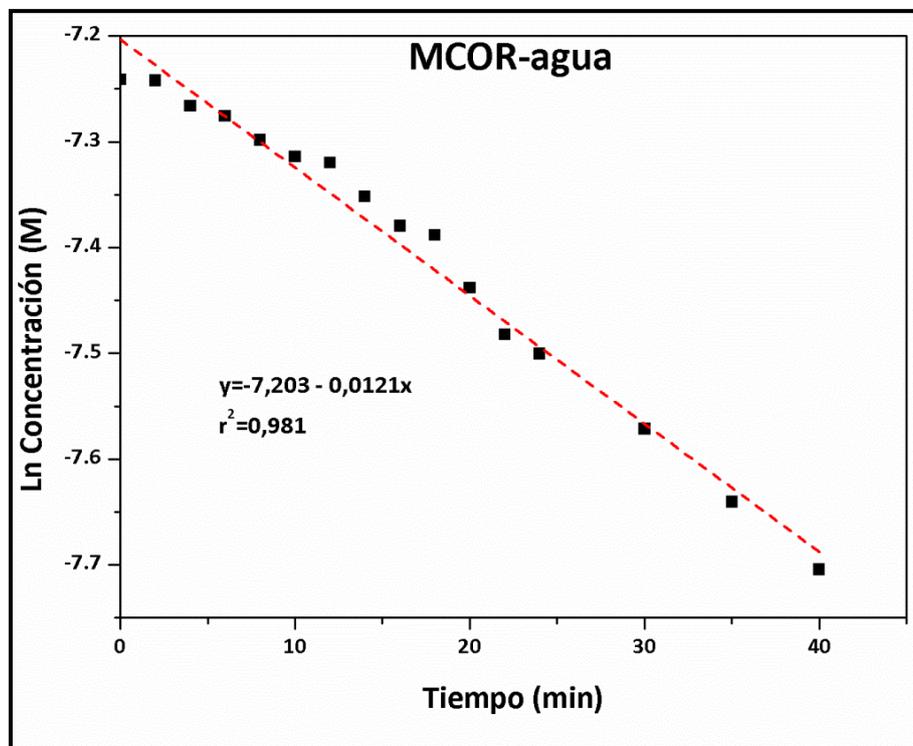


Figura 23. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 7×10^{-4} M.

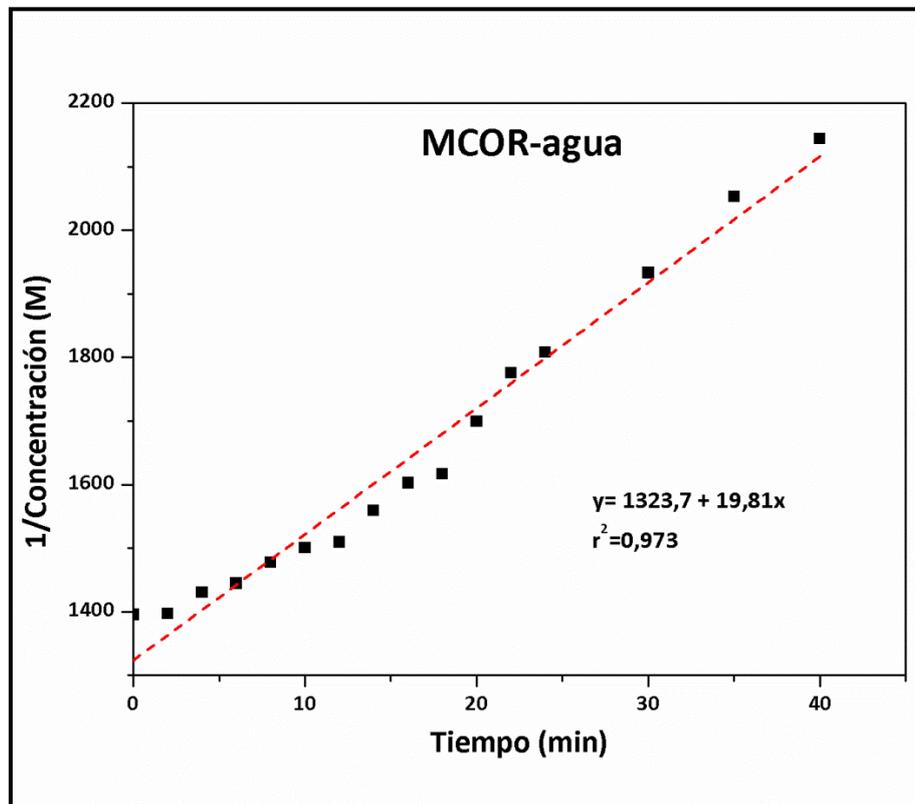


Figura 24. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 7×10^{-4} M.

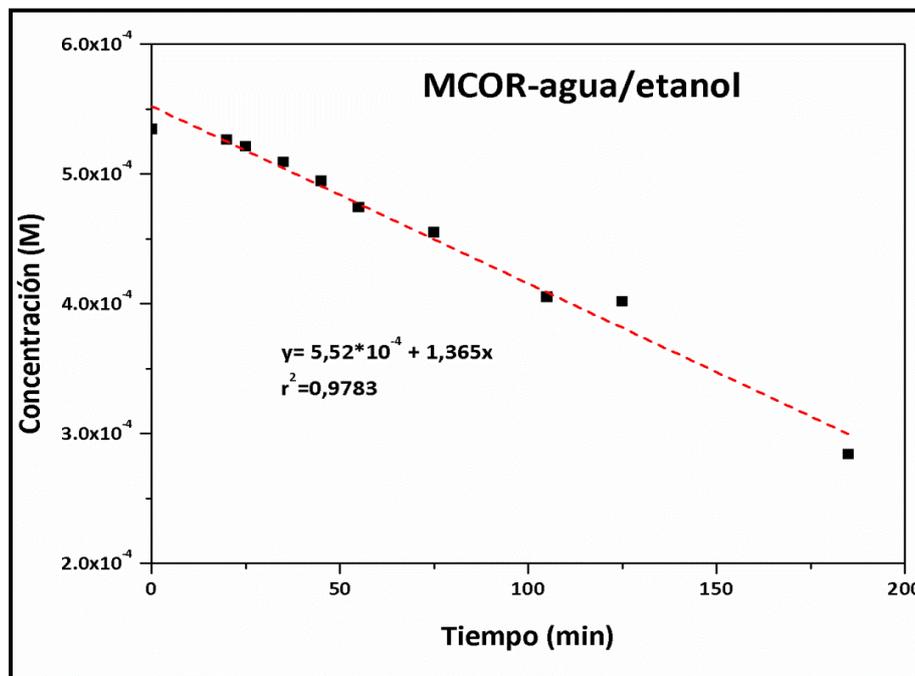


Figura 25. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 5×10^{-4} M.

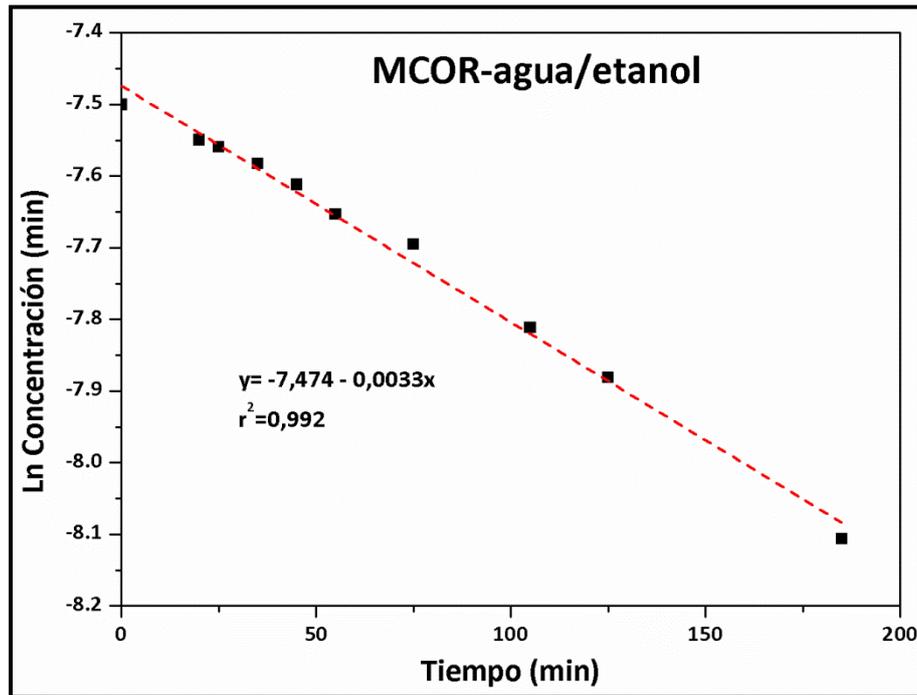


Figura 26. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 5×10^{-4} M.

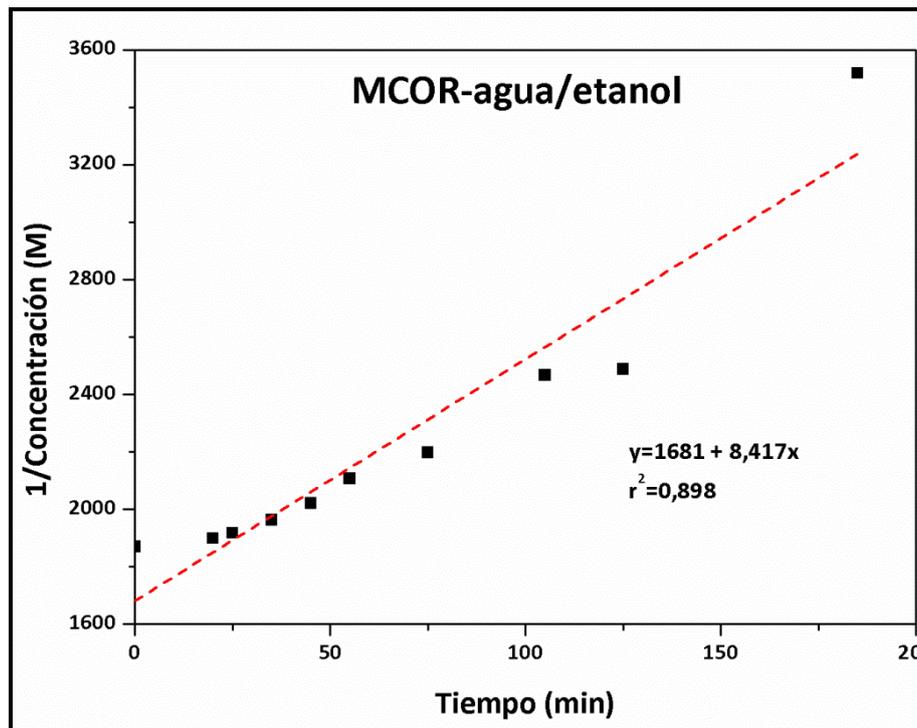


Figura 27. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 5×10^{-4} M.

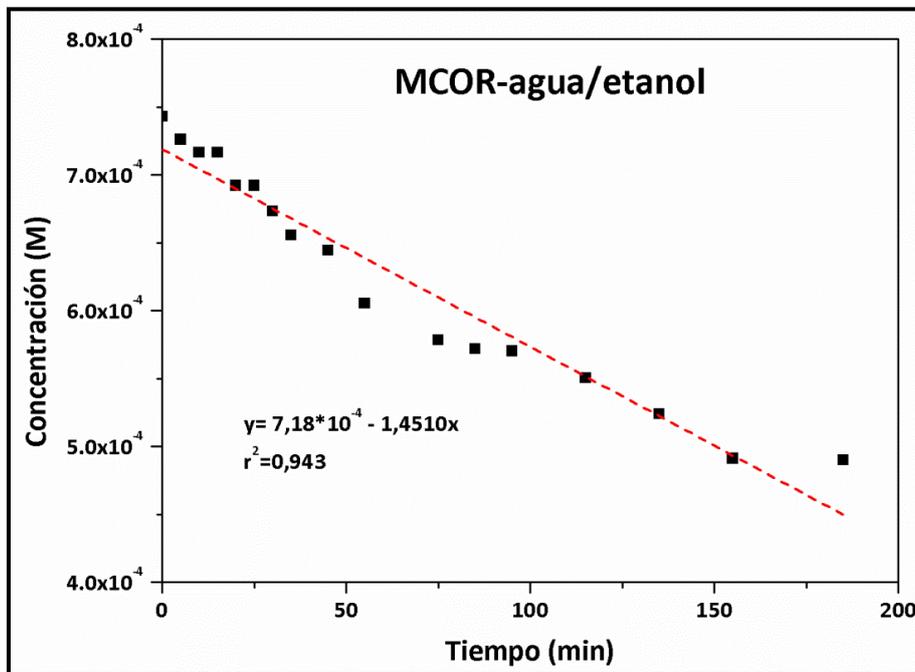


Figura 28. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 0 y concentración 7×10^{-4} M.

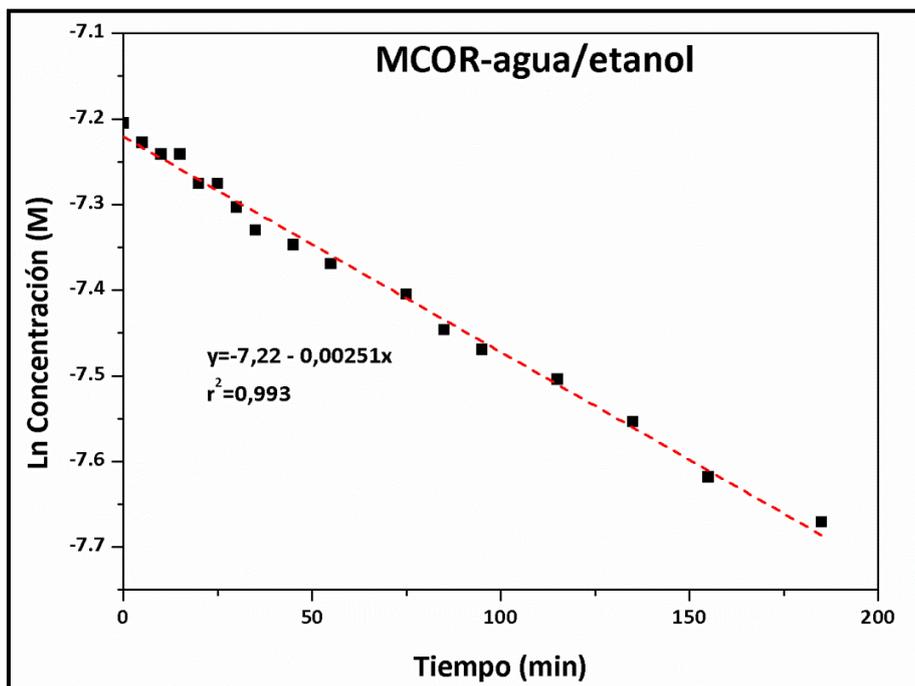


Figura 29. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 1 y concentración 7×10^{-4} M.

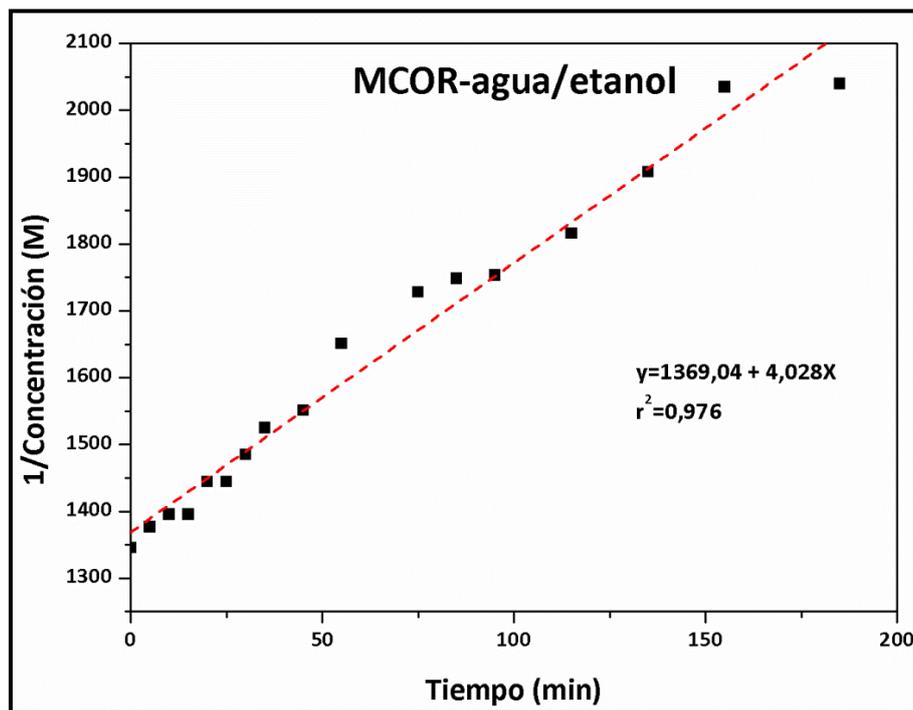


Figura 30. Representación gráfica correspondiente a una cinética de orden 2 y concentración 7×10^{-4} M.

Anexo 6.7. Identificación teórica de la constante cinética global con la constante de difusión

Para describir la cinética de la reacción heterogénea indicada en la sección 3.2 y que comprende varios procesos, se obtendrán diferentes ecuaciones de velocidad, tantas como procesos existentes. En este caso se tiene una ecuación de velocidad para el proceso de difusión de los iones hacia la superficie del soporte y, por otro lado, la ecuación de velocidad de la reacción de reducción en la superficie del soporte, con lo que se obtendrán dos expresiones, en función de una misma base, como puede ser el área carbonosa superficial o concentraciones conocidas de AuCl_4^- .

En este sistema heterogéneo, donde el proceso de reducción es el resultado de varias etapas que se efectúan de manera sucesiva, se ha considerado que el sistema se encuentra en estado estacionario. En este estado, las velocidades de ambos procesos son iguales, puesto que la reacción de reducción, potencialmente mucho más rápida que la de difusión de los iones, estará limitada a la velocidad de aporte de esos iones. En definitiva, se puede utilizar esta igualdad para obtener una ecuación global de velocidad en función de las concentraciones existentes en el seno de las fases.

Si se considera la velocidad en función de la difusión, la velocidad de reacción ($-r_{\text{AuCl}_4^-}$) se puede expresar como:

$$(-r_{\text{AuCl}_4^-})_{\text{difusión}} = -\frac{1}{S} \frac{dN_{\text{AuCl}_4^-}}{dt} = K_c(C_{\text{AuCl}_4^-} - C_{\text{AuCl}_4^-}^i) \quad (17)$$

Con S el área superficial carbonosa, K_c como el coeficiente de transferencia de materia, $N_{\text{AuCl}_4^-}$ es el número de moles de iones, t es el tiempo, $C_{\text{AuCl}_4^-}$ la concentración en la disolución y $C_{\text{AuCl}_4^-}^i$ la concentración del ión en la interfase.

Asimismo, la expresión de velocidad correspondiente a la reacción de reducción, si se considera esta reacción como cinética de orden uno, de acuerdo con la bibliografía y los valores obtenidos, se describe como:

$$(-r_{\text{AuCl}_4^-})_{\text{reacción}} = K C_{\text{AuCl}_4^-}^i \quad (18)$$

Siendo K la constante de reacción de la reducción de la sal de oro.

Como en el estado estacionario las velocidades de reacción se igualan, al igualar las expresiones (17) y (18) se tiene que:

$$K_c(C_{AuCl_4^-} - C_{AuCl_4^-}^i) = K C_{AuCl_4^-}^i \quad (19)$$

De donde se puede deducir la $C_{AuCl_4^-}^i$:

$$C_{AuCl_4^-}^i = \frac{K_c}{K_c + K} C_{AuCl_4^-} \quad (20)$$

Como no se conoce la concentración en la interfase ($C_{AuCl_4^-}^i$), se puede calcular la velocidad de reacción global en función de $C_{AuCl_4^-}$, sustituyendo la ecuación (20) en (19). De este modo se obtiene la expresión de velocidad global:

$$(-r_{AuCl_4^-})_{global} = \frac{K K_c}{K_c + K} C_{AuCl_4^-} = \frac{1}{\frac{1}{K_c} + \frac{1}{K}} C_{AuCl_4^-} \quad (21)$$

Como ya se ha indicado, la etapa limitante del proceso global es la difusión de los iones hacia la superficie, por lo tanto, la K correspondiente a la reducción es mucho más alta que la de difusión ($K \gg K_c$), así pues, la velocidad global del proceso se puede expresar como:

$$(-r_{AuCl_4^-})_{global} \approx K_c C_{AuCl_4^-} \quad (22)$$

En consecuencia, las constantes de velocidad calculadas se corresponden con la ecuación de velocidad correspondiente al proceso de difusión.

Anexo 6.8. Medidas EDX de % Au depositado sobre los soportes con el tiempo en el estudio cinético

Tabla 6. % Au MC en agua.

1.5 min		5 min		45 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE
1.6	2.1	5.8	5.9	8.8	8.6
1.2	1.6	5.7	5.1	8.6	1.0
1.2	1.5	6.5	5.5	6.0	6.4
0.3	0.4	5.4	4.9	4.7	4.8
0.2	0.3	4.0	3.9	3.8	3.5
0.1	0.1	3.6	3.4	3.7	3.4
0.1	0.0	2.9	3.0	3.7	3.8
0.7*	0.8*	4.8*	4.5*	5.7*	5.8*

Tabla 7. % Au MC en agua/etanol.

1.5 min		5 min		45 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE
4.5	4.9	8.6	10.2	16.3	16.6
4.4	4.3	10	9.3	11.2	15.3
3.4	2.8	6.4	6.5	14.3	14.0
2.7	2.1	4.8	6.8	12.8	12.5
2.1	1.3	5.4	5.6	11.8	11.4
1.6	1.2	5.5	5.2	9.8	9.3
1.0	0.9	4.8	4.6	8.8	9.1
2.8*	2.5*	6.5*	6.9*	12.1*	12.6*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Tabla 8. % Au MCOR en agua.

1.5 min		5 min		15 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE
8.4	8.63	16.3	16.6	26.2	28.1
7.7	8.8	14.3	15.3	25.2	26.7
7.4	7.23	12.8	13.8	22.6	26.5
7.4	7.36	11.9	12.5	17.8	22.4
7.1	7.0	11.0	12.4	16.2	15.2
6.9	5.2	9.81	9.3	15.5	16.8
5.7	5.3	9.7	5.2	14.7	15.3
7.2*	7.1	12.2*	12.1*	19.7*	21.6*

Tabla 9. % Au MCOR en agua/etanol.

1.5 min		5 min		15 min	
CI	CE	CI	CE	CI	CE
3.8	4.1	11.2	10.5	12.2	11.8
3.7	3.5	9.1	9.8	10.4	10.4
3.1	3.3	7.7	8.1	8.1	9.5
2.8	2.5	6.6	5.8	7.4	6.4
2.5	2.4	6.1	5.4	7.1	6.4
1.9	2.3	5.1	4.8	6.4	5.1
1.1	1.8	4.4	4.1	5.4	5.8
2.7*	7.1	7.2*	6.9*	8.1*	7.9*

*Promedio del contenido en oro en el canal.

Anexo 6.9. Variación del potencial de reducción del oro en función de la concentración

Nuestro punto de partida son las semirreacciones de reducción para el $\text{AuCl}_4^-(\text{aq})$ y para el $\text{C}(\text{s})$.

La semirreacción de reducción del AuCl_4^- .



Sumando ambas reacciones obtenemos el proceso global de la reacción:



El potencial estándar de la reacción global, se calcula restando el potencial de cátodo menos el del ánodo, dando un potencial de 0.795 V (coincidente con el dato bibliográfico)[3] con una constante de reacción del proceso $K = 2.96 \cdot 10^{161}$.

$$E = E_c - E_a = 1.002 - 0.207 = 0.795 \text{ V}$$

Trabajamos con dos concentraciones: D10: $1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ y D20: $5.05 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Consideraremos dos puntos dentro de la superficie de carbono con dos potenciales:

- P1: Punto del material de carbono con un potencial como el citado en la bibliografía: 0.207 V.
- P2: Punto más favorecido, implica que el potencial será menor que el potencial bibliográfico. Se propone un potencial menor de 0.058 V.

La concentración de la disolución afectará al semipotencial de la reducción del oro. Ya que estamos fuera de las condiciones estándar de concentración (1 M), hay que calcular el nuevo potencial de reducción a partir de la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} L \frac{\text{Au}^0}{\text{AuCl}_4^-} \quad (26)$$

Como el Au^0 es sólido toma valor 1, n es el número de electrones intercambiados, en este caso 3, por lo tanto, la ecuación queda como:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{3} L \frac{1}{\text{AuCl}_4^-} \quad (27)$$

Para la concentración D_{10}

$$E = E^0 - \frac{0.059}{3} L \frac{1}{1.01 \cdot 10^{-5}} = 0.776 V \quad (28)$$

Para la concentración D_{20}

$$E = E^0 - \frac{0.059}{3} L \frac{1}{5.05 \cdot 10^{-6}} = 0.762 V \quad (29)$$

Suponiendo que se haga pasar la disolución D_{10} por el soporte, vamos a calcular el potencial global de óxido-reducción en ambos puntos.

En el punto 1 el potencial global de reacción será:

$$E = E_c - E_a = 0.776 - 0.207 = 0.569 V$$

En el punto 2, que está más favorecido, será:

$$E = E_c - E_a = 0.776 - 0.058 = 0.718 V$$

La diferencia entre ambos puntos es de 0.149 V

Vamos a realizar las mismas operaciones, haciendo pasar la disolución D_{20} :

En el punto 1:

$$E = E_c - E_a = 0.762 - 0.207 = 0.555 V$$

En el punto 2:

$$E = E_c - E_a = 0.762 - 0.058 = 0.704 V$$

La diferencia entre ambos puntos es la misma, 0.149 V.

En conclusión, si suponemos constante el potencial en ambos puntos P_1 y P_2 , no varía la diferencia de potencial entre los puntos más o menos favorecidos, la diferencia se mantiene ya que lo único que varía es el semipotencial para la reducción del oro y este es común a los puntos de la superficie del carbono.

El efecto de hacer pasar una disolución más diluida es que el potencial global de óxido-reducción no es tan alto al hacer pasar una disolución D_{20} como al hacer pasar una disolución D_{10} , por lo tanto, la constante de equilibrio del proceso no es tan alta y el equilibrio no está tan desplazado hacia la derecha.

El efecto de hacer pasar una disolución más diluida es que la reacción no esté tan desplazada hacia la reducción del oro, es decir, se forma menos oro elemental. Por otro lado, con esta disolución D_{20} damos 10 minutos de pausa para la preparación del material M_{COR}-Au-2 (apartado 3.3.3), es decir, irá bajando la concentración conforme pasa el tiempo, es decir, la constante de equilibrio se irá haciendo más pequeña y la constante de equilibrio irá disminuyendo.

[1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. 2014.

[2] Handbook of Battery Materials, Second Editio. 2011.

[3] Sun, T.M. and W.T. Yen, Kinetics of gold chloride adsorption onto activated carbon. Minerals Engineering, 1993. 6(1): p. 17-29.

Anexo 6.10. Deposición de oro coloidal sobre soportes sin oxidar

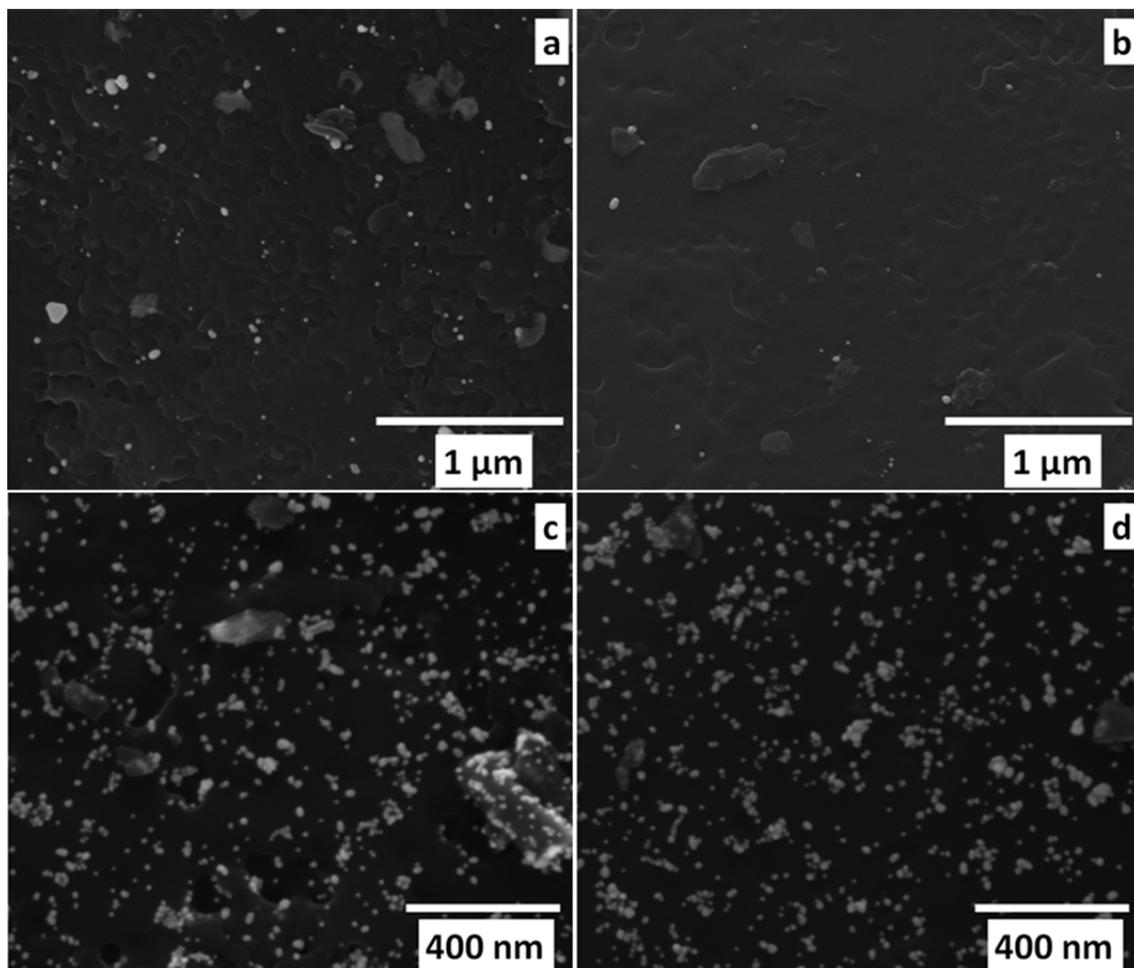


Figura 31. Imágenes de la deposición de oro coloidal sobre soportes MC (a)(b) y MCOR (c)(d) sin oxidar.

Anexo 6.11. Espectros XPS correspondientes a los materiales a temperaturas intermedias de TTR

Se muestran los espectros correspondientes a MC-Au-2 y MC-Au-col sin TTR, a 300 °C, 500 °C y 600 °C. El seguimiento de los espectros XPS se llevó a cabo a temperaturas por encima de 300 °C para determinar a qué temperatura se alcanzaba la total reducción de las especies iónicas ($\text{Au}^{\delta+}$) a oro elemental (Au^0). No se muestran los espectros a 400 °C ya que siguen la tendencia de reducción de la especie iónica ($\text{Au}^{\delta+}$), hasta la reducción total a 600 °C.

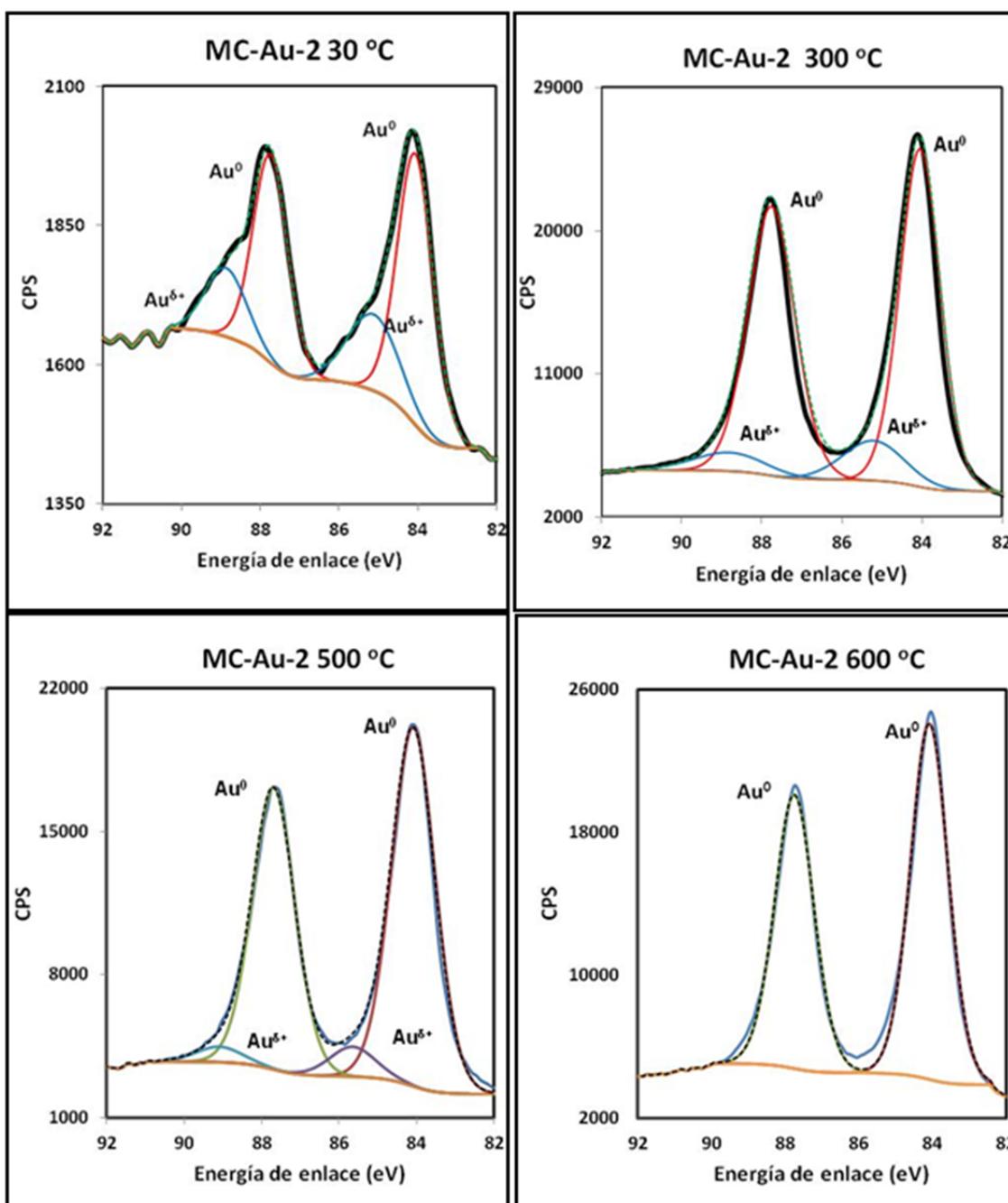


Figura 32. Ensayos XPS correspondientes a los soportes MC-Au-2 antes del TTR (30 °C), 300 °C, 500 °C y 600 °C.

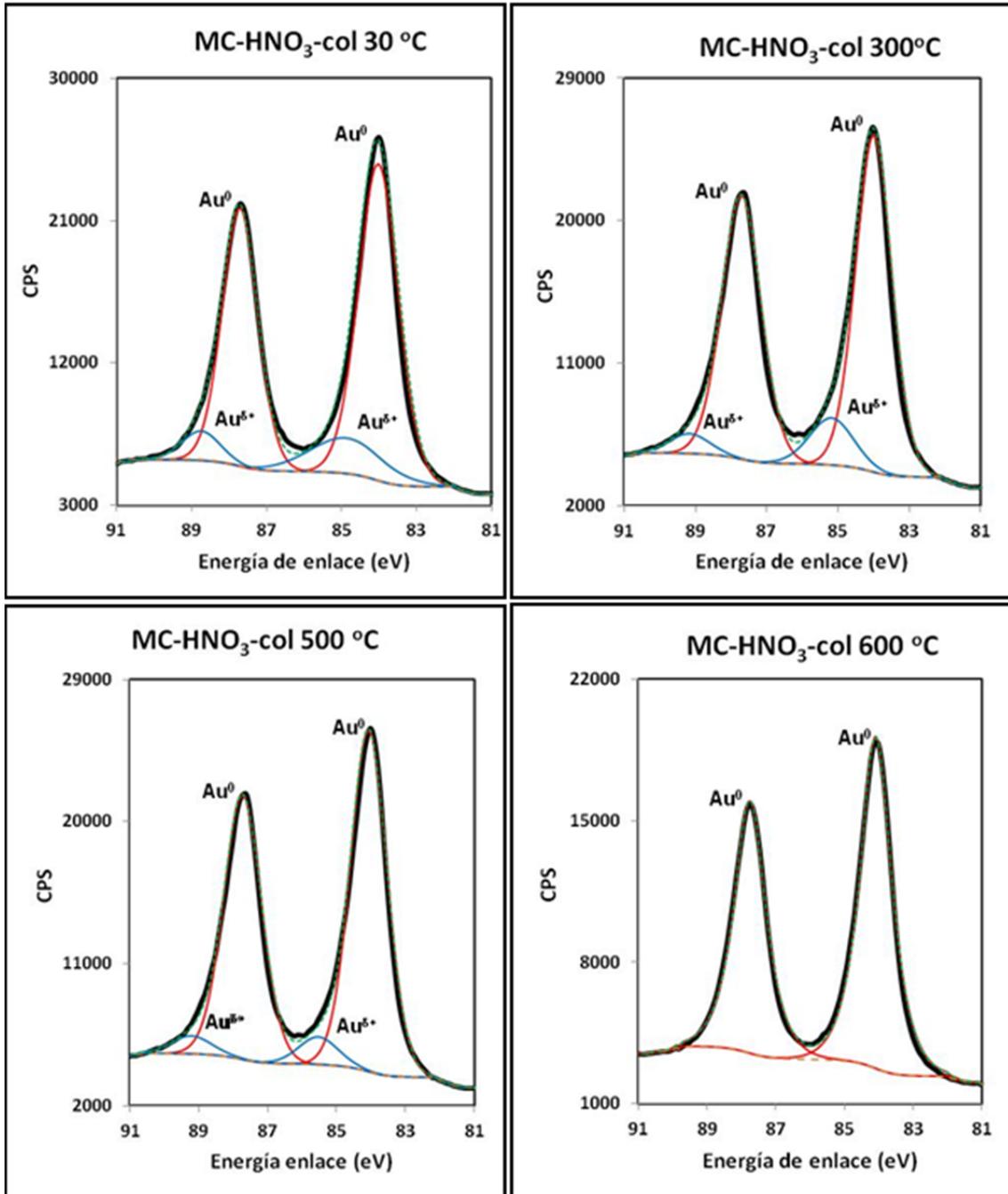


Figura 33. Ensayos XPS correspondientes a los soportes MC-Au-col antes del TTR (30 °C), 300 °C, 500 °C y 600 °C.

Anexo 6.12. Distribución de partículas por circularidades y tamaños para MC-Au-2 y MC-HNO₃-col

En la figura 34 se muestran las distribuciones de las partículas de oro para MC-Au-2 y MC-HNO₃-col frente a diferentes intervalos de circularidad a diferentes temperaturas de TTR.

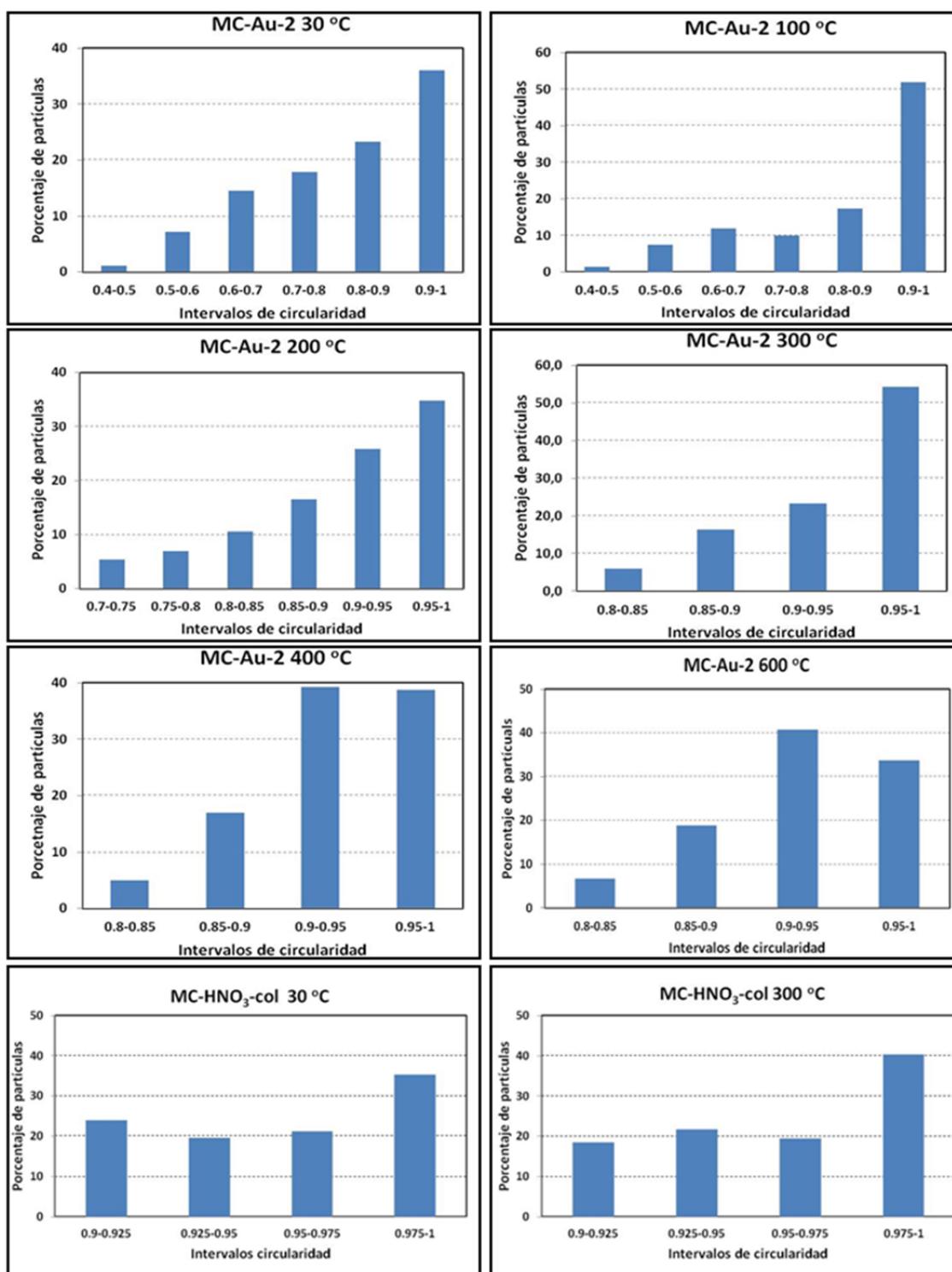


Figura 34. Distribuciones de las nanopartículas de oro de los materiales MC-Au-2 y MC-HNO₃-col a distintas temperaturas.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede observar que para MC-Au-2 los cambios empiezan a ser más destacables a partir de 200 °C, donde todas las partículas se encuentran a partir de circularidades de 0.7. Las partículas de mayor tamaño comienzan a sufrir un proceso de «suavizado» en su superficie, como se ha visto en el seguimiento de las partículas in situ.

Este fenómeno lleva a estas partículas más grandes a circularidades mayores, por encima de 0.8. Al mismo tiempo, partículas de mediano tamaño se sitúan en circularidades por encima de 0.9, donde ya se encontraban las partículas más pequeñas. Conforme se va aumentando la temperatura este fenómeno se va intensificando, encontrándose a 300 °C todas las partículas a valores de circularidad por encima de 0.8. A partir de 300 °C apenas se aprecian cambios en la circularidad con el aumento de la temperatura.

Cuando el material MC-Au-col se calienta a 300 °C no se aprecian cambios en la circularidad y sí un ligero aumento en el número de partículas pequeñas que pasan a tener una gran circularidad, dentro del intervalo 0.975-1. Las partículas de MC-Au-col, al aumentar la temperatura, sufren también una disminución del tamaño por efecto de la temperatura, como se puede ver en la figura 35, donde la mayor parte de las partículas se concentra en el intervalo comprendido entre 10-20 nm

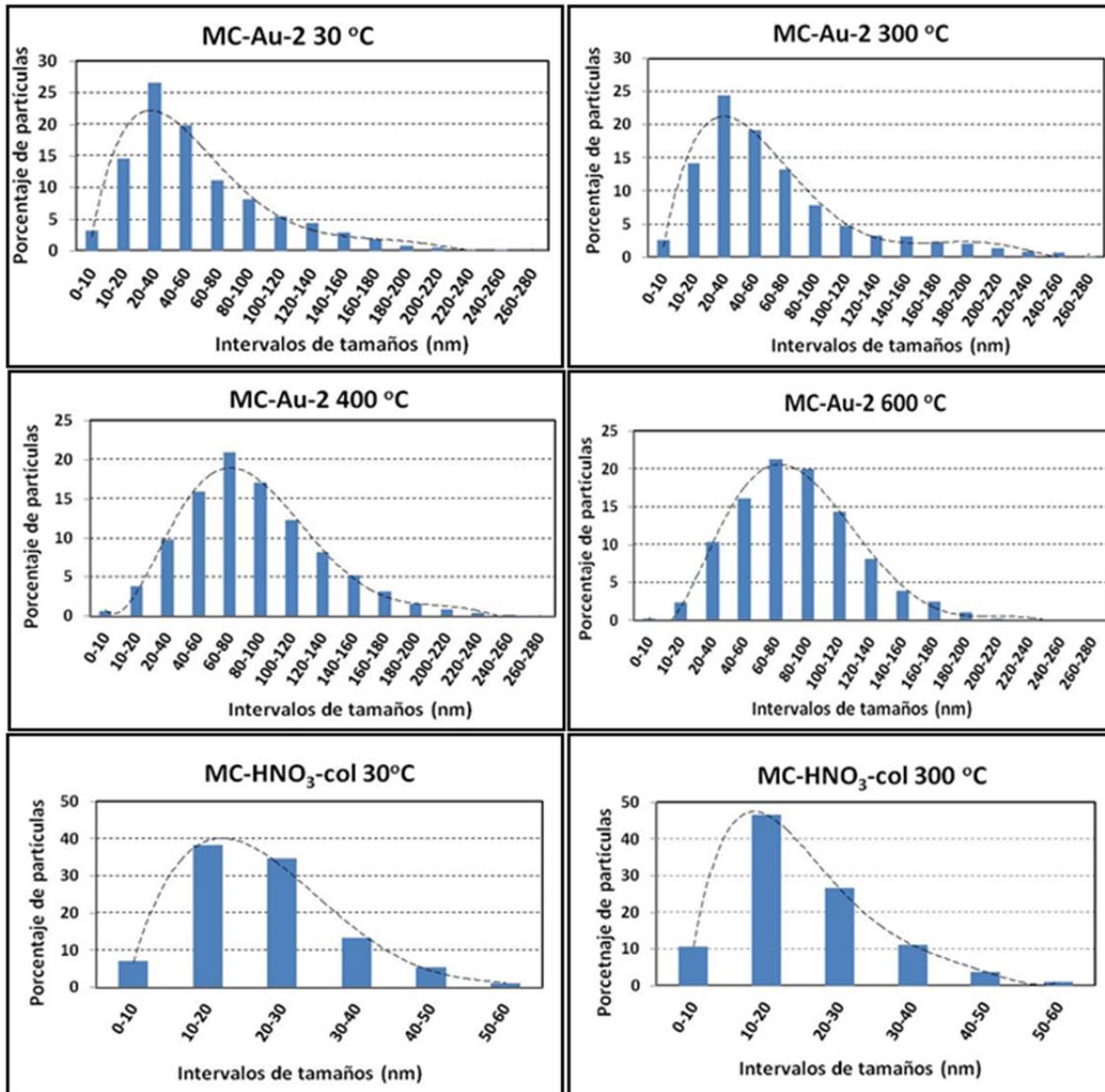


Figura 35. Distribuciones del porcentaje de partículas de oro frente a intervalos de tamaño a distintas temperaturas.

Anexo 6.13. Evolución del diámetro Feret de las partículas MC-Au-2 vistas lateralmente

En este apartado se describe la evolución del diámetro Feret para un mismo grupo de partículas vistas lateralmente, cuando estas se han sometido a TTR a diversas temperaturas de TTR (200 °C, 300 °C y 400 °C).

Las imágenes se muestran en la figura 36 y los resultados obtenidos para ese parámetro, mediante el análisis de partículas, se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Evolución del diámetro Feret para el mismo grupo de partículas en el material MC-Au-2 a distintas temperaturas de TTR.

Partícula	30 °C	200 °C	300 °C	400 °C
1	298	285	239	224
2	144	133	120	118
3 grande	213	207	179	144
3 pequeña	118	109	95	93

Los cambios morfológicos observados son similares a los ya vistos en anexo 6.12, donde conforme aumenta la temperatura el tamaño de las partículas decrece. Los cambios morfológicos más importantes, como se puede ver en la figura 36, comienzan a tener lugar a 200 °C hasta 300 °C, a partir de esa temperatura no se producen muchos cambios, no existiendo apenas diferencia entre la muestra tratada a 300 °C y 400 °C. El diámetro Feret medido muestra que la reducción del tamaño tiene lugar mayoritariamente a 300 °C. A partir de esta temperatura la reducción de tamaño no es tan importante, sobre todo en las partículas de menor tamaño.

Las partículas de oro ven reducido su tamaño debido a la fusión superficial que, como se ha visto previamente, comienza por la coalescencia de los cristales de pequeño tamaño que forman la superficie de las partículas de oro cuando comienzan a ser calentados en el TTR, tal y como se puede ver en las imágenes b y c de la figura 36. El proceso de fusión superficial continúa hasta los 400 °C, donde los cristales que conforman la superficie han desaparecido. Sin embargo, para partículas más grandes como puede ser la figura 36 d, con tamaños por encima de 200 nm necesitarían temperaturas mayores para alcanzar una superficie completamente redondeada.

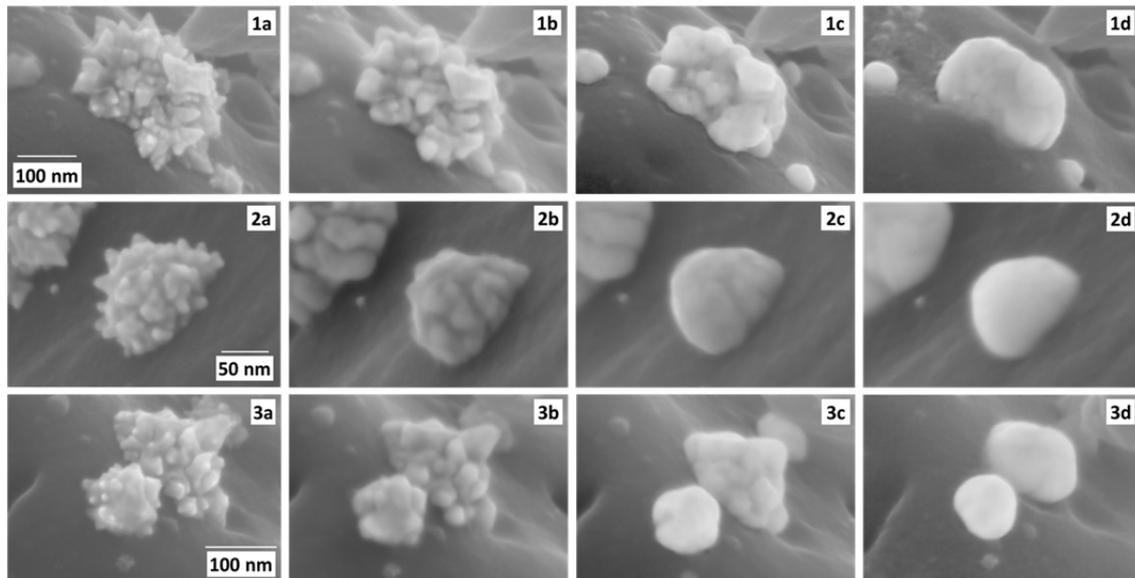


Figura 36. Imágenes FE-SEM de las partículas de MC-Au-2 vistas transversalmente antes de TTR (a), 200 °C (b), 300 °C (c) y 400 °C (d).

Anexo 6.14. Coalescencia de partículas originada por el haz de electrones

Uno de los fenómenos que se puede dar durante el estudio de nanopartículas de oro mediante HRTEM es la agrupación de partículas próximas o incluso la coalescencia forzada por la aportación energética del haz de electrones. Dicha energía debe ser continua y convenientemente bien orientada con los planos cristalinos de las partículas como se ha documentado en la bibliografía [1]. En la figura 37 se muestra la secuencia de imágenes obtenida durante un tiempo de observación de 5 minutos y unos aumentos de 2.3×10^6 .

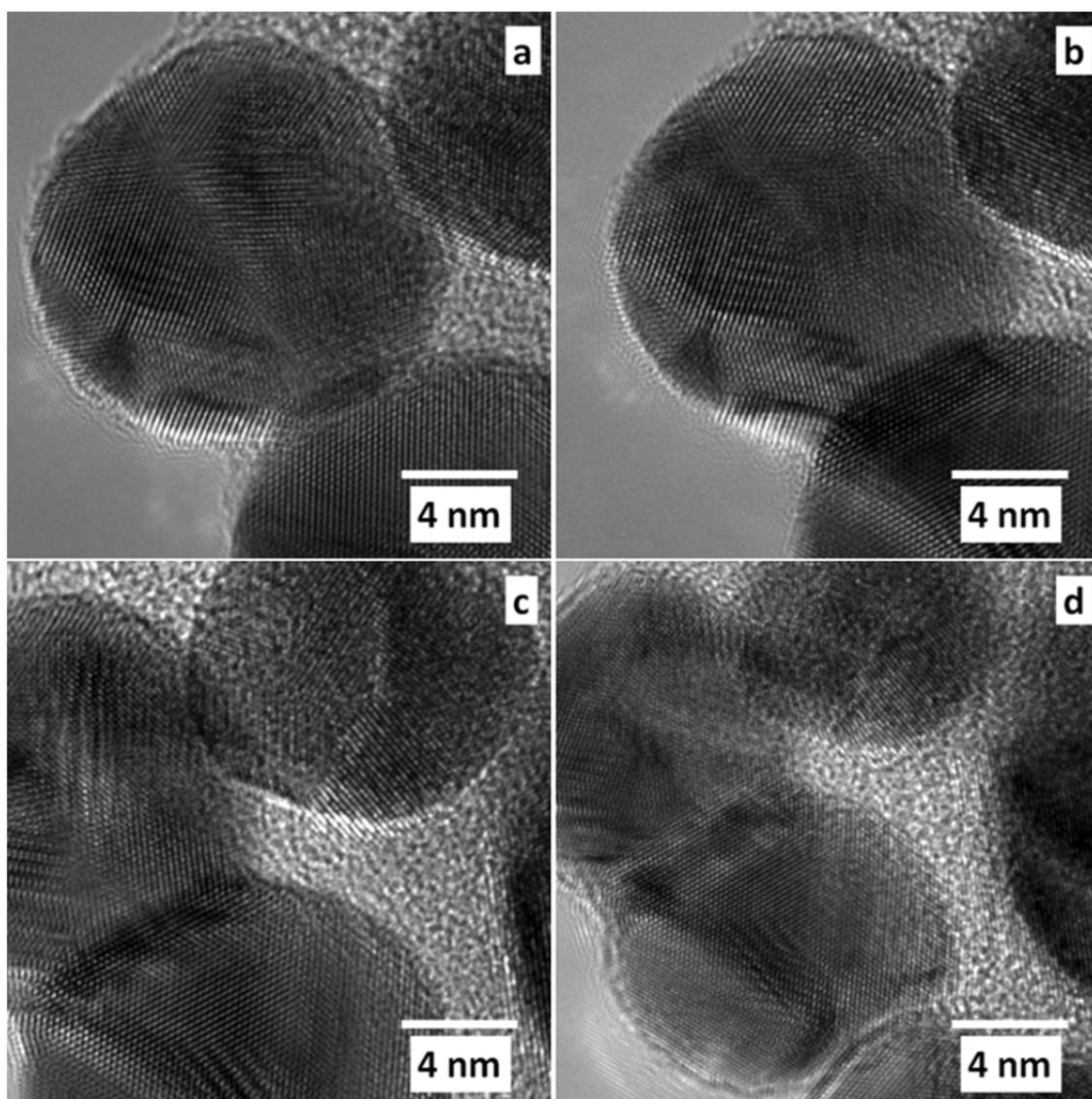


Figura 37. Secuencia temporal de la coalescencia de partículas del material MC-Au-2 provocada por el haz de electrones durante la observación con HRTEM.

Anexo 6.15. Visualización de las partículas del material MC-HNO₃-COL previo al TTR

En la figura 38 se muestran diferentes imágenes de HRTEM del material MC-HNO₃-col previamente a ser sometidas al TTR.

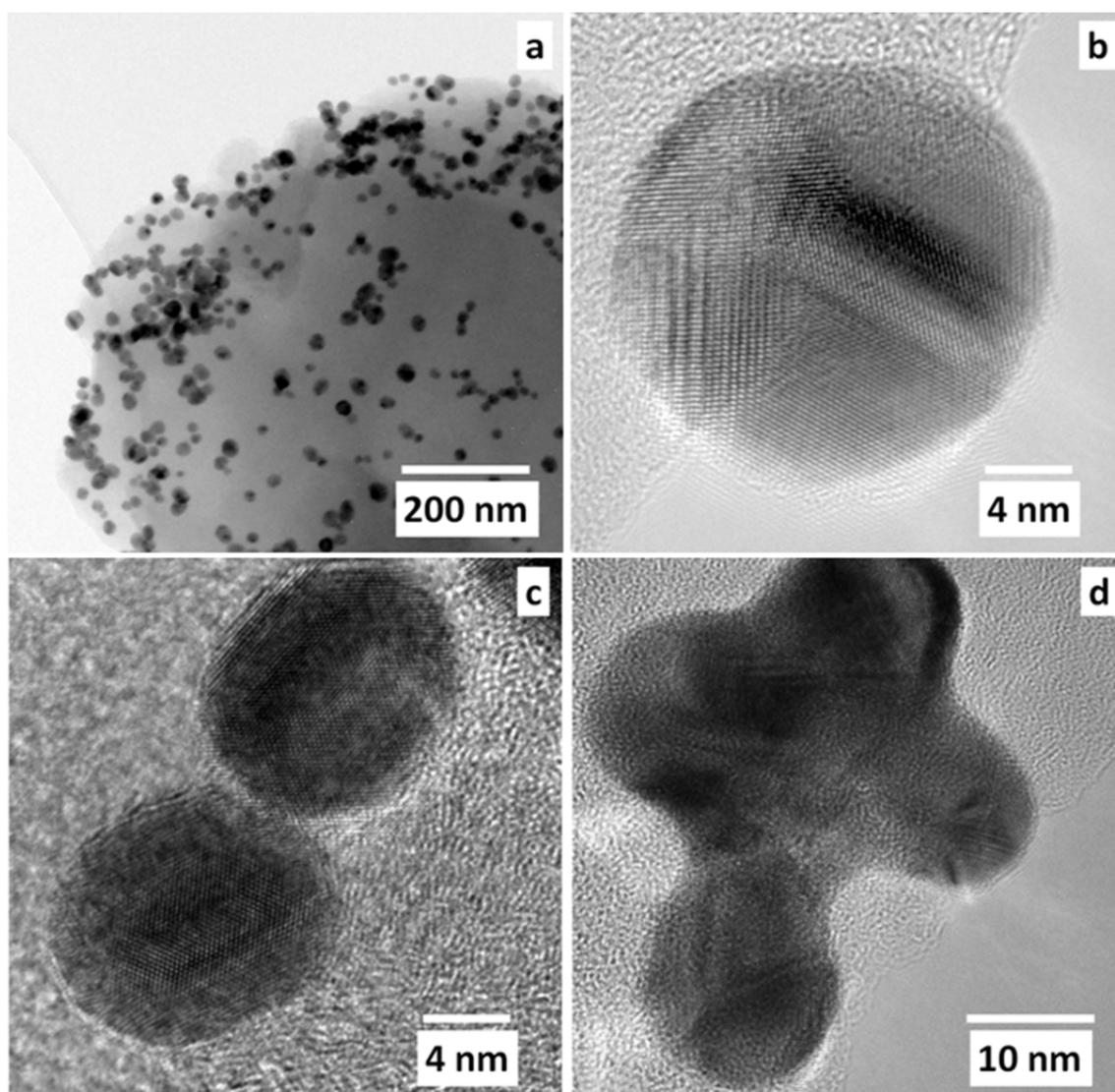


Figura 38. Imágenes HRTEM del material MC-HNO₃-col.

En primer lugar, el estudio del material MC-Au-col muestra que el grado de asociación entre las partículas es muy similar al observado en la disolución coloidal sin depositar como se puede ver en la figura 38-a comparada con la imagen 3.74-a del texto.

En la imagen b se pueden ver tanto las franjas de Moiré como los planos de macla en una partícula individual, de igual modo que se ha visto en la disolución coloidal. En la imagen c se puede ver cómo dos partículas se encuentran muy próximas, lo que podría ser el estado previo

a la unión de dos partículas compartiendo sólo algunos planos de red. El proceso no ha continuado debido a que ambas partículas se encuentran inmobilizadas sobre la superficie carbonosa y no ha habido una contribución energética extra que les permita continuar el proceso. Finalmente, en la imagen d se puede ver la asociación de cuatro partículas de tamaño similar compartiendo planos de red y presentando múltiples planos de maclas.

